

**Термостойкость кислородных щелочных вольфрамовых и молибденовых бронз**

Щелочные оксидные бронзы вольфрама, молибдена, других переходных металлов весьма важны как неорганические материалы современной техники и объекты изучения и применения наноразмерных структур [1-4]. В этой связи необходимо рассмотреть некоторые их свойства, представляющие большой интерес. Использование щелочных вольфрамовых и молибденовых бронз в качестве электродов топливных элементов и в электронной технике требует знания их термостойкости на воздухе и в вакууме. Нами проведено испытание на воздухе для некоторых образцов бронз  $\text{Na}_{0.92}\text{WO}_3$ ,  $\text{Na}_{0.53}\text{WO}_3$ ,  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ ,  $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$  (рис. 1-3). Первая при нагревании от 20 до 870°C обнаруживает одно эндотермическое превращение при 725°C, соответствующее фазовому переходу  $\text{WO}_3$ . Кривая ДТГ фиксирует потерю веса, отвечающую выделению адсорбированных влаги и газов (рис. 1). У бронзы  $\text{Na}_{0.53}\text{WO}_3$  кривая потери веса при 500°C испытывает резкий подъем вследствие окислительного процесса. Эндоптики при 742 и 840°C принадлежат  $\text{WO}_3$  и  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ , экзоэффект при 1120°C обусловлен полным окислением образца до  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{WO}_3$ . Соответствие бронзы  $\text{Na}_{0.53}\text{WO}_3$  и нестехиометрического оксида  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  подтверждает практическая идентичность в них зарядовых чисел вольфрама  $n = +5,47$  и  $+5,44$ .

Многосторонние исследования оксидов вольфрама, молибдена и других переходных элементов показали, что их следует отнести к соединениям с малой нестехиометрией и статистическим расположением дефектов. Основой структур таких оксидов, общей с  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$ , являются октаэдры ЭО<sub>6</sub>, реже тетраэдры ЭО<sub>4</sub> и

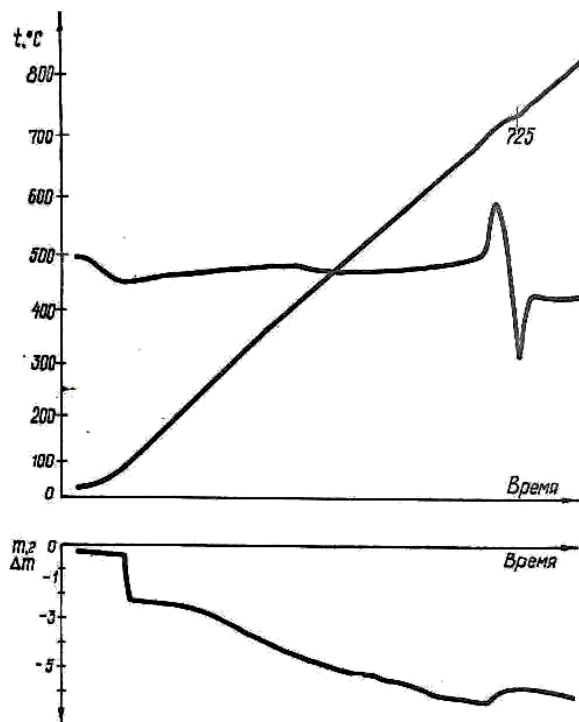


Рис.1 Термограмма и дериватограмма вольфрамовой бронзы  $\text{Na}_{0.92}\text{WO}_3$

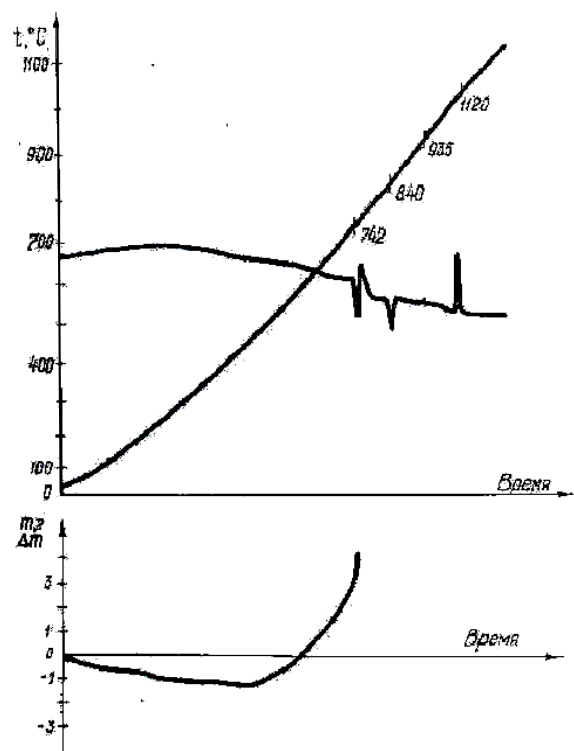


Рис.2 Термограмма и дериватограмма вольфрамовой бронзы  $\text{Na}_{0.53}\text{WO}_3$

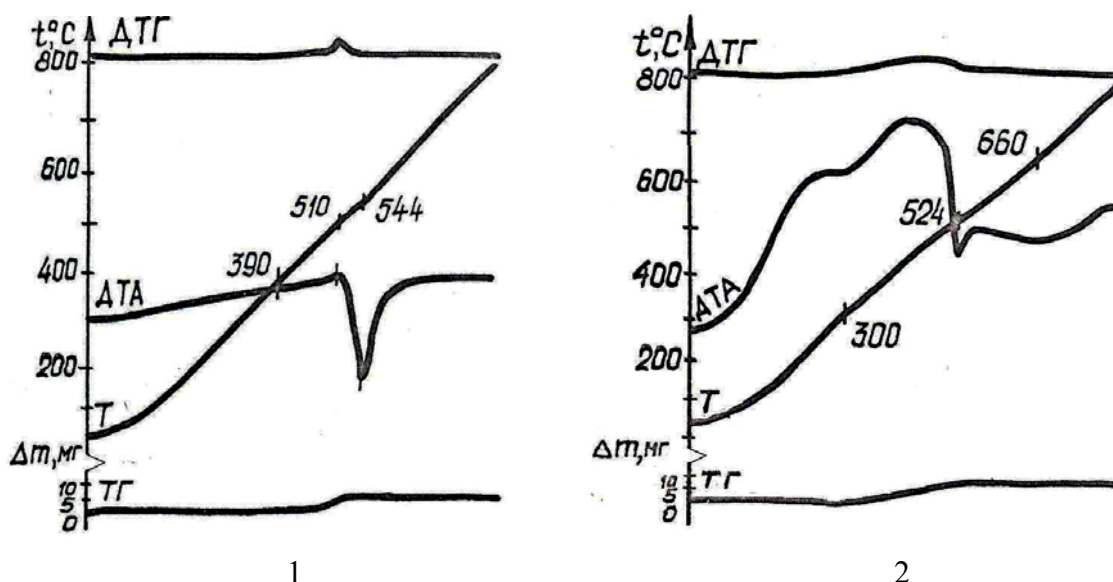
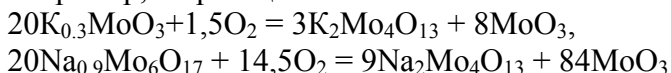


Рис.3. Термограммы и дериватограммы молибденовых бронз:  
1 -  $K_{0,3}MoO_3$  ; 2 -  $Na_{0,9}Mo_6O_{17}$

пентагональные бипирамиды [5]. Химический состав оксидов («фаз Магнели») приведен в таблице, наряду с составами исследованных бронз. Сопоставив значения зарядов  $n^+$  в формулах бронз и оксидов, наблюдаем их явное сходство, например,  $Na_{0,53}WO_3$  с  $W_{18}O_{49}$ ,  $Na_{0,37}WO_3$  со средней величиной  $0.5n^+$  ( $W_{18}O_{49} + W_{20}O_{58}$ ) = 5,62 и др. То же и у соединений молибдена:  $K_{0,3}MoO_3$  и  $Mo_8O_{23}$ ;  $Na_{0,15}MoO_3$  и  $Mo_9O_{26}$  (табл.). Подобные оксиды играют существенную роль в формировании сложного химического состава бронз при их получении методами восстановления.

Термостойкость в атмосферных условиях апробирована у синей бронзы  $K_{0,3}MoO_3$  и  $Na_{0,9}Mo_6O_{17}$  (красной). Анализ кривых ДТА и ДТГ (рис. 3) показал, что при 400–510°C у калиевой и 300–500°C у натриевой бронз наблюдается увеличение массы образцов вследствие взаимодействия с  $O_2$  атмосферы и перехода в щелочные изополимолибдаты и  $MoO_3$ , например, по реакциям:



Таблица

Состав нестехиометрических оксидов  
и щелочных оксидных бронз вольфрама, молибдена

Соединение	$W^{n^+}$	Соединение	$Mo^{n^+}$
$Na_{0,92}WO_3$	5,08	$Na_{0,92}Mo_6O_{17}$	5,85
$Na_{0,53}WO_3$	5,47	( $Na_{0,15}MoO_3$ )	
$Na_{0,68}WO_3$	5,32	$K_{0,3}MoO_3$	5,70
$Na_{0,37}WO_3$	5,63	$Mo_4O_{11}$	5,50
$W_{18}O_{49}$	5,44	$Mo_5O_{14}$	5,60
$W_{20}O_{58}$	5,80	$Mo_8O_{23}$	5,75
$W_{40}O_{118}$	5,90	$Mo_9O_{26}$	5,78
$WO_2$	4,00	$MoO_2$	4,00

Подтверждением этого является совпадение эндопиков кривых ДТА (544, 524°C) обеих бронз с температурами двойных эвтектик систем  $K_2MoO_4 - MoO_3$  и  $Na_2MoO_4 - MoO_3$  с высоким содержанием  $MoO_3$ , а также наличие в спектре РФА продукта окисления бронзы  $K_{0,3}MoO_3$  набора дифракционных линий  $K_2Mo_4O_{13}$  и  $MoO_3$ .

В вакууме исследовано нагревание бронз  $\text{Na}_{0,68}\text{WO}_3$  и  $\text{Na}_{0,37}\text{WO}_3$  (рис. 4, 5). Установлено, что температуры плавления образцов – 1072 и 1138°C соответственно. Различие точек плавления связано с увеличением содержания вольфрама в синей бронзе. Эндоэффекты при 500°, 536°, 590°C, вероятно, связаны с разложением бронз до  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_2$  и других продуктов распада.

Нестехиометрия оксидов  $\text{WO}_x$  с  $2,66 < x < 3,0$ , близких по природе к щелочным вольфрамовым бронзам, влияет на их электро- и фотохромные свойства, представляющие собой окислительно-восстановительные процессы [6]. Электро- и фотохромный эффекты – обратимые изменения цвета материала под действием электрического тока или излучения. Данные процессы стали частью научно-технического направления – ионики твердого тела и интенсивно исследуются в наше время.

Автор работы [6] Тутов указывает, что оксиды  $\text{WO}_{3-x}$  являются полупроводниками n-типа проводимости. Стойкость фаз  $\text{WO}_{3-x}$  (таблица) подтверждается в работах многих авторов, изучавших структуру, свойства, применение в технике и нанотехнологии [7, 8]. В [7] Салье приводит кристаллическую структуру и парамагнитные свойства трех низкотемпературных фаз  $\text{WO}_{3-x}$  –  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  низших сингоний для 240–250°K ( $\delta$ -фаза) и

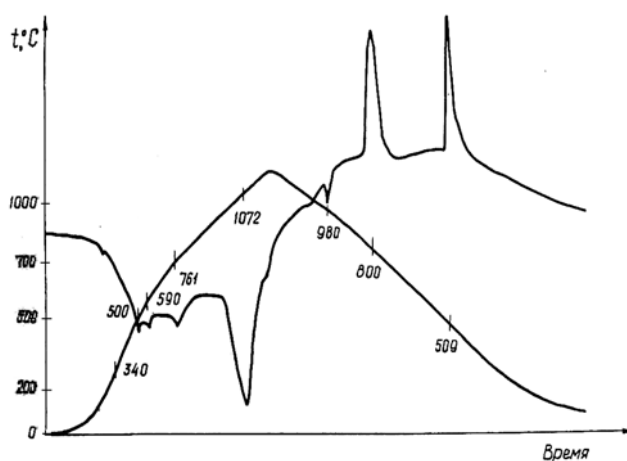


Рис.4. Термограмма бронзы  $\text{Na}_{0,68}\text{WO}_3$  (вакуум)

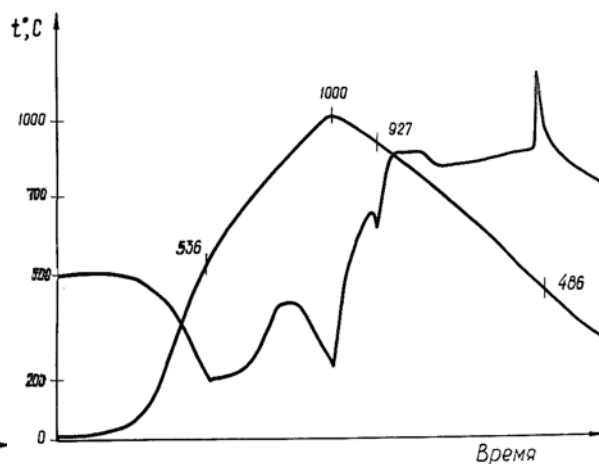


Рис. 5. Термограмма бронзы  $\text{Na}_{0,37}\text{WO}_3$  (вакуум)

5К ( $\epsilon$ -фаза). В [8] Бурачас с соавт. нашли, что в регулярной решетке  $\text{PbWO}_4$  присутствуют кластерные дефекты оксидов  $\text{WO}_{3-x}$ , влияющие на окраску кристаллов, что важно учитывать при получении оптически прозрачных кристаллов – детекторов  $\gamma$ -радиационной стойкости блоков.

Большое значение в развитие химии оксидов вольфрама вносят исследования их в виде наноструктур – нитей, трубок, стержней, пленок, сеток [9–12]. Получено подтверждение существования фаз  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ,  $\text{W}_3\text{O}_8$ ,  $\text{WO}$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  в виде наносоединений, найдены области их использования в современной технике.

На основании представленных данных можно сделать вывод о корреляции зарядов  $\text{W}^{n+}$  в интервале  $+(5,3 - 5,9)$  у бронз  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  и оксидов  $\text{WO}_{3-x}$ , что объясняет роль этих оксидов в нестехиометрическом характере кислородных щелочных бронз.

#### Литература:

1. Оксидные бронзы (Под ред. ак. В.И. Спицына) [Текст]. М., Наука, 1982, С. 40–75, 183–188.
2. Kakali G., Ramanujachary K.V., Greenblatt M. Application of alkali metal

- molybdenum bronzes as Na<sup>+</sup>-ion selective sensors up to 70°C // *Sensors and Actuators B*, 2001. – V. 79. – P. 58–62.
3. Волков В.Л., Захарова Г.С., Кузнецов М.В. Наностержни MoO<sub>3-δ</sub> [Текст] // *Журн. неорган. хим.* 2008. – Т. 53. – №11. – С. 1807–1811.
  4. Малышев В.В. Механизмы электровосстановления и электроосаждение покрытий металлов VI–A группы из ионных расплавов [Текст] // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2009. Т. 45. №4. С. 339–357.
  5. Bursill L.A. Structure of small defects in nonstoichiometric WO<sub>3-x</sub> // *J. Sol. State Chem.* 1983. – V. 48. – P. 256–271.
  6. Кукуев В.И., Тутов Е.А., Солодуха А.М. и др. Получение электрохромных пленок на основе триоксида вольфрама методом испарения и конденсации в вакууме [Текст] // *Электронная техника. Сер. 6: Материалы.* 1985. – Вып. 6, – С. 3–6.
  7. Salje E.K.H., Rehmann S., Pöbel F. et al. Crystal structure and paramagnetic behaviour of ε-WO<sub>3-x</sub> // *J. Phys. Condens. Matter.*, 1997. – V. 9. – P. 6563 – 6577.
  8. Бурачас С.Ф., Васильев А.А., Ипполитов М.С. и др. Физическая природа температурной зависимости радиационной стойкости блоков детектирования на основе кристаллов вольфрамата свинца // *Труды междунар. конф. Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии. ISMART – 2008.* Харьков. Украина. 17–21.11.2008 г., С.1–23. – Режим доступа: <http://www.2008.ismart.kharkov.ua/presentations/20/> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
  9. Soutanidis N., Barron A.R. TGA/DSC – FTIR characterisation of oxide nanoparticles. *May 23, 2009.* P. 1–9. – Режим доступа: // <http://cnx.org/content/m23038/1.2/> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. англ.
  10. Govender M., Shikwambana L., Mwakikunga B.W. et al. Formation of tungsten oxide nanostructures by laser pyrolysis: stars, fibres and spheres // *Nanoscale Research Letters*, 2011. – V. 6: 166. – P. 1–8.
  11. Deng X., Quek S.Y., Biener M.M. et al. Selective thermal reduction of single-layer MoO<sub>3</sub> nanostructures on Au (111) // *Surface Science*, 2008. – V. 602. – P. 1166–1174.