Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 544.164.164.032.52

Краткое сообщение

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ

Б.М. Хуболов

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
boris_khubolov@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.738

Аннотация: Химическим анализом установлено, что при электрохимическом восстановлении в расплавах $M_2WO_4 - WO_3$ ($M - Li, Na, K, Cs, Tl$) образуются оксидные вольфрамовые бронзы различного состава и структуры. Изучена зависимость изменения равновесных потенциалов катодных продуктов от температуры и состава расплава. Установлено, что с увеличением содержания щелочного металла в вольфраматных расплавах число зародышей кристаллов уменьшается. Снижение температуры расплава и увеличение катодной плотности тока также приводит к уменьшению размеров зерен катодных осадков, что позволяет получать порошки оксидных вольфрамовых бронз контролируемой дисперсности. Методами рентгеноэлектронной спектроскопии и каналирования были исследованы структура конденсированных в среднем вакууме тонких пленок, а также монокристаллы натрий-вольфрамовых бронз электрохимически циклированных в анодном и катодном режимах для получения информации о толщине окрашивающего слоя.

Ключевые слова: оксидная вольфрамовая бронза, порошки, электрохимический синтез, электролитическое восстановление, расплавы солей.

1. Введение

Современная техника предъявляет повышенные требования к используемым в ней материалам. Это ставит задачу получения материалов с новыми свойствами. За последние десятилетия все большее внимание исследователей привлекают кислородные бронзы различных металлов с переменной валентностью, например, ванадия, молибдена, вольфрама, ниобия, тантала и т.д. Из всего многообразия изученных бронз наиболее полно исследуются вольфрамовые. Они представляют собой нестехиометрические соединения состава M_xWO_3 ($0 < x < 1$), где M – щелочные металлы. Оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) обладают значительной твердостью, ярким цветом и металлическим блеском, электронной и полупроводниковой проводимостью, высокой каталитической активностью и другими ценными свойствами. В частности, они привлекают внимание как возможные электрокатализаторы для восстановления кислорода в топливных элементах и приборах – накопителях энергии, как катализаторы очистки воздуха и других газов от окислов азота, как активная часть ион-селективных датчиков. Также используется в качестве промышленных катализаторов, процессов органического и нефтехимического синтеза. ОВБ также являются

перспективным электрохромным материалом. На основе тонких пленок ОВБ возможно создание твердотельных электрохромных устройств (ЭХУ): индикаторов, автомобильных зеркал, аттенуаторов, светофильтров.

Целью настоящей работы является оптимизация технологических параметров электросинтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз. Порошки ОВБ необходимы при получении электрохромных тонких пленок электровакуумным напылением, которые используются в качестве основного элемента для создания электрохромных устройств, работающих на пропускание. В разработанной нами технологии получения тонких пленок ОВБ электровакуумным напылением, методом дискретного испарения мы использовали порошки размером частиц 50–100 мкм, подаваемых на испаритель прямого нагрева, выполненный из молибдена.

2. Экспериментальные факты и их анализ

Электрохимическим восстановлением расплавов щелочных металлов получают кристаллы ОВБ, удовлетворяющие требованиям исследователей. Нами были синтезированы электрохимическим методом монокристаллы оксидных вольфрамовых бронз различных составов и структур. Они представляют собой фазы переменного состава, образующиеся при внедрении электроположительных ионов в кристаллическую структуру триоксида вольфрама.

В частности, монокристаллы оксидных натрий-вольфрамовых бронз обладают ярко выраженным электрохромным эффектом. Они способны изменять коэффициент поглощения под действием приложенного напряжения. Методами протонографии и ядерных реакций, нами был установлен факт ухода атомов натрия из приповерхностного слоя на глубины от 1 нм до 30 нм в зависимости от времени предварительного анодного циклирования [1].

Оксиды переходных металлов (ОПМ) и, в частности, оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) [2] интенсивно изучаются как перспективные материалы для многих областей современной электроники. Однако механизм поглощения центрами окраски, наводимыми приложенным напряжением или пропущенным током, остается дискуссионным [3-5]. Все модели электрохромизма в триоксиде вольфрама и в оксидных вольфрамовых бронзах, в том числе и аналитические [6], исходили из двух положений:

- 1) электрохромное окрашивание обусловлено инъекцией протонов и электронов в электрохромный материал (ЭХМ);
- 2) вследствие такой инъекции образуется водородно-вольфрамовая бронза, ответственная за электрохромный эффект.

Хотя было принято считать, что протоны принимают участие в

создании центров окраски, тем не менее, детальной атомно-микроскопической картины процессов электрохромного окрашивания, соответствующей накопленным экспериментальным результатам, не было. Модель образования вольфрамовой бронзы при электрохромном окрашивании не давала ясности, ни детализировки этого процесса с точки зрения физики конденсированного состояния.

Отправной точкой нашего подхода к исследованию электрохромизма и разработки физических основ технологии электрохромных устройств (ЭХУ) явился отказ от общепринятого электрохимического рассмотрения этого явления. Мы убеждены в том, что электрохромный эффект является чисто твердотельным эффектом происходящим в конденсированной системе с сильной электронной корреляции.

Однако в настоящее время в ряде применений ОВБ необходимо иметь в виде порошков, в частности, для получения тонких пленок электровакуумным напылением. Поэтому исследование получения порошков ОВБ с регулируемой дисперсностью и контролируемым составом является актуальным.

В литературе имеется достаточно большое количество работ, посвященных получению ОВБ различными методами. Эти методы можно разделить на несколько групп:

1. Получение ОВБ восстановлением вольфрамата щелочного металла в токе водорода.
2. Электролитическое восстановление из расплавов солей.
3. Охлаждение расплава смеси вольфрамата соответствующего металла с вольфрамовым ангидридом.
4. Прогрев смеси вольфрамата соответствующего металла с вольфрамом и вольфрамовым ангидридом в вакууме при 1073–1123 К в течение длительного времени.

В зависимости от метода получения и режима восстановления, свойства бронз меняются. Многие из методов получения ОВБ имеют существенные недостатки. К ним относятся высокие температуры, необходимость вакууммирования реакционной смеси, длительность процесса и т.д. Поэтому многие исследователи предпочитают получать ОВБ электролизом расплавленных солей, позволяющим работать при относительно высоких температурах и в атмосфере воздуха. Этим методом удается получать крупные, хорошо ограненные кристаллы ОВБ различной структуры и состава, а так же порошки с регулируемым составом. Электрохимический метод позволяет также получать монокристаллы оксидных смешанных вольфрамовых бронз. В литературе мало работ, посвященных изучению синтеза ОВБ в виде порошков.

Электрохимический метод в отличие от других, позволяет, оперируя

условиями процесса (температурой, катодной плотностью тока) и концентрацией ингредиентов в электролите, регулировать дисперсность катодных осадков. Сочетая эту способность с эффективностью, экономической рентабельностью и конструктивной простотой, электрохимический метод получения высокодисперсных порошков имеет бесспорные преимущества перед другими возможными методами. Именно поэтому для получения порошков ОББ различных составов и структур мы предпочли использовать метод электрохимического восстановления. С целью получения порошков ОББ в работе использованы расплавы $M_2WO_4 - WO_3$ ($M - Li, Na, K, Cs, Tl$). Расплавы готовили из соответствующих реактивов марки «ос.ч.». Триоксид вольфрама предварительно прокачивали при 1073 К в течение 2 часов. Вольфрамат щелочного металла обезвоживали при 623 К в течение 3 часов, затем переплавляли. Прозрачность приготовленных расплавов позволяла вести визуальные наблюдения за поверхностью катода непосредственно в процессе электролиза, зафиксировать форму и цвет кристаллов.

Изучение зависимости равновесных потенциалов катодных продуктов от температуры позволило оценить влияние температуры на катодное выделение ОББ. Основным результатом является смещение потенциала границ выделения ОББ в электроположительную сторону, и в область более высоких температур. Увеличение катодной плотности тока также приводит к уменьшению размеров зерен электролитических осадков. Это можно объяснить тем, что при большой плотности тока происходит сосредоточенное потребление ионов у растущей грани, что приводит к обеднению расплава – электролита у поверхности грани кристалла. Варьируя тем или иным образом состав расплава, его температуру и плотность тока, можно получать порошки ОББ контролируемой дисперсности, т.е. процесс получения порошков ОББ с различной дисперсностью регулируем.

Получение порошков оксидных вольфрамовых бронз с различным содержанием щелочного металла нами производилось электрохимическим синтезом в гальваностатическом режиме. Катодный продукт просеивали до порошка с размером микрокристаллитов 50–120 мкм. После последовательной отмывки порошка длительным кипячением в 15 % растворе $NaOH$, дистиллированной воде и спирте проводились анализы структуры и состава бронз химическим, спектрометрическим и рентгенофазовым методами. Более крупные кристаллы отбирались для снятия РФЭ спектров, вольтамперных характеристик и других электронных свойств для сравнительного анализа. Порошки с размером 50–120 мкм использовались для получения тонких пленок вакуумной конденсацией. В процессе работы нами получены порошки бронз

следующих составов: $Na_{0,9}WO_3$, $Na_{0,6}WO_3$, $Na_{0,3}WO_3$, $K_{0,54}WO_3$, $K_{0,3}WO_3$, $Li_{0,4}WO_3$, $Cs_{0,3}WO_3$, $Tl_{0,3}WO_3$.

Оксидные бронзы в зависимости от степени нестехиометрии, т.е. отношения вольфрама к соответствующему катиону обладают различным типом кристаллической структуры. Основной структуры ОББ является вольфрамокислородный октаэдр WO_6 .

Многие свойства твердых растворов оксидных соединений чувствительны к изменению параметров состояния. Особенно сильно это проявляется в составах с полупроводниковой и ионной проводимостью, для которых изменение параметров состояния во много раз изменяет концентрацию подвижных носителей заряда, а иногда и саму природу носителей при сохранении рентгенографически неизменной структуры. Рассмотрение этих факторов с точки зрения общепринятой корреляции «состав-свойства», а так же результаты точного физико-химического анализа привели к утверждению в теории твердого тела представлений о существовании соединений переменного состава, или нестехиометрических соединений, т.е. твердых растворов с изменяющимся числом атомов в элементарной ячейке в области гомогенности. Представления о переменном составе твердофазных соединений, впервые развитые Курнаковым, получили теоретическую базу благодаря работам Шоттки и Вагнера. Имеется множество кислородных соединений переходных металлов как простого, так и сложного состава, в которых ближний порядок (геометрия кислородного окружения) вокруг переходного металла сохраняется в виде одних и тех же полиэдров, а разнообразие кристаллических структур этих соединений определяется характером сочленения или небольшими искажениями кислородных полиэдров, понижающими симметрию кристалла.

Вольфрам в кислородных соединениях в основном имеет октаэдрическое окружение (координационное число равно 6), редко встречается тетраэдрическое (координационное число равно 4). Все кристаллические модификации ОББ построены из WO_6 – октаэдров, соединенных вершинами, так что два соседних октаэдра имеют один общий мостиковый кислород. Стабильность октаэдрического окружения для ионов W^{6+} или W^{5+} следует из кристаллохимии катионов на основе соотношений ионных радиусов O^{2-} и W^{6+} . Физически очевидно, что эта структура бездефектна.

В отдельных случаях может быть общее ребро между октаэдрами WO_6 , что возможно при образовании небольших прямых цепей, блоков или слоев. Валентное состояние вольфрама может быть также изменено

восстановлением, в результате чего получаем в структурном плане образование кислородной вакансии [6].

Исследование электропереноса в бинарных металлических системах при контактном плавлении методом электрокристаллизации, также представляет интерес для исследователей для сравнительного анализа [7, 8].

3. Заключение

Оксидные вольфрамовые бронзы обладают значительной областью гомогенности по щелочному металлу и туннельной структурой, обеспечивающей наряду с электронным и эффективный ионный перенос.

В дополнение, новый электрохромный материал обладает чрезвычайно высокой химической стойкостью. Из большого числа составов и структур оксидных бронз наиболее перспективными для исследования в электрохромном эффекте (ЭХЭ) являются бронзы с тетра- и гексагональной структурами, содержащими одновалентные металлы внедрения – натрий, калий, цезий, литий, таллий.

Многочисленные каналы, вытянутые вдоль осей по длине кристаллов, обеспечивают большую по сравнению с WO_3 скорость внедрения протона в оксидную бронзу. В настоящее время известно, что коэффициент диффузии протона в монокристалле оксида вольфрама составляет при комнатной температуре $10^{-11} \div 10^{-12}$ см²/сек. В случае переноса Li в указанном материале коэффициент диффузии на порядок ниже. В то же время измерено, что коэффициент диффузии для лития в оксидной калий-вольфрамовой бронзе гексагональной структуры составляет величину 10^{-7} см²/сек. Причем, несмотря на изменение состава при внедрении в бронзу лития, а именно, переходу K_3WO_3 в $K_{0,28}Li_{0,21}WO_3$, гексагональная структура бронзы сохраняется. По всей вероятности, именно этим объясняется тот факт, что время цикла окрашивания и обесцвечивания в электрохромных приборах на основе оксидных бронз значительно меньше в сравнении с триоксидом вольфрама.

Библиографический список:

1. **Хуболов, Б.М.** Исследование приповерхностного слоя монокристаллов натрий-вольфрамовых бронз методами протонографии и ядерных реакций / Б.М. Хуболов, В.Я. Арбузов // Вестник Кабардино-Балкарского государственного университета. Серия: физические науки. Нальчик: КБГУ. – 2002. – № 7. – С. 23-25.
2. **Котванова, М.К.** Синтез и исследование электропроводящих оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама / М.К. Котванова, Э.И. Перов // Фундаментальные исследования. – 2004. – № 3. – С. 125.
3. **Colton, R.J.** Photochromism and electromism in amorphous transition metal oxide films /

- R.J. Colton, A.M. Guzman, J.W. Rabalais // *Accounts of Chemical Research*. – 1978. – V. 11. – I. 4. – P. 170-176. DOI: 10.1021/ar50124a008.
4. **Секушин, Н.А.** Электрохромизм аморфных тонких пленок WO_3 в условиях дефицита протонов / Н.А. Секушин // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45. – № 12. – С. 1448-1453.
5. **Chang, I.F.** Electrochemichromic systems for display applications / I.F. Chang, B.L. Gilbert, T.I. Sun // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1975. – V. 122. – I. 7. – P. 955-962. DOI: 10.1149/1.2134377.
6. **Хуболов, Б.М.** Исследование электронной структуры монокристаллов и тонких пленок натрий-вольфрамовых бронз методом рентгеноэлектронной спектроскопии / Б.М. Хуболов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2003. – № 7. – С. 43-48.
7. **Ахкубеков, А.А.** Влияние электропереноса на эффект Киркендалла и парциальные протяженности жидких зон, возникающих при контактном плавлении в металлических системах / А.А. Ахкубеков, А.М. Багов // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2010. – Т. 74. – № 8. – С. 1223-1225.
8. **Ахкубеков, А.А.** О смещении инертных меток при контактном плавлении бинарных металлических систем при наличии электропереноса / А.А. Ахкубеков, А.М. Багов // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2009. – Т. 73. – № 7. – С. 961-963.

References:

1. **Khubolov, B.M.** Issledovanie pripoверхnostnogo sloya monokristallov natrii-vol'framovykh bronz metodami protonografiii i yadernykh reaktsii [Investigation of the near-surface layer of sodium-tungsten bronze single crystals by protonography and nuclear reactions] / B.M. Khubolov, V.Ya. Arbuzov // *Vestnik Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: fizicheskie nauki. Nal'chik: KBGU*. – 2002. – № 7. – P. 23-25. (In Russian).
2. **Kotvanova, M.K.** Sintez i issledovanie ehlektroprovodyashchikh oksidnykh bronz titana, molibdena, vol'frama [Synthesis and research of electrically conductive oxide bronzes of titanium, molybdenum, tungsten] / M.K. Kotvanova, Eh.I. Perov // *Fundamental'nye issledovaniya*. – 2004. – № 3. – P. 125. (In Russian).
3. **Colton, R.J.** Photochromism and electromism in amorphous transition metal oxide films / R.J. Colton, A.M. Guzman, J.W. Rabalais // *Accounts of Chemical Research*. – 1978. – V. 11. – I. 4. – P. 170-176. DOI: 10.1021/ar50124a008.
4. **Sekushin, N.A.** Electrochromism of amorphous thin films of WO_3 under conditions of proton deficiency / N.A. Sekushin // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2009. – V. 45. – I. 12. – P. 1340-1345. DOI: 10.1134/S1023193509120040.
5. **Chang, I.F.** Electrochemichromic systems for display applications / I.F. Chang, B.L. Gilbert, T.I. Sun // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1975. – V. 122. – I. 7. – P. 955-962. DOI: 10.1149/1.2134377.
6. **Khubolov, B.M.** Issledovanie ehlektronnoi struktury monokristallov i tonkikh plenok natrii-vol'framovykh bronz metodom rentgenoehlektronnoi spektroskopii [Study of the electronic structure of single crystals and thin films of sodium-tungsten bronzes by X-ray electron spectroscopy] / B.M. Khubolov // *Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2003. – № 7. – P.43-48. (In Russian).

7. **Akhkubekov, A.A.** Influence of electric transfer on the Kirkendall effect and partial lengths of liquid areas appearing upon contact melting in metallic systems / A.A. Akhkubekov, A.M. Bagov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2010. – V. 74. – I. 8. – P. 1173-1175. DOI: 10.3103/S1062873810080411.

8. **Akhkubekov, A.A.** On the shift of inert labels at contact melting of binary metallic systems upon electrotransfer / A.A. Akhkubekov, A.M. Bagov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – V. 73. – I. 7. – P. 905-907. DOI: 10.3103/S1062873809070132.

Short Communication

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF TUNGSTEN OXIDE BRONZE POWDERS

B.M. Khubolov

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.738

Abstract: Chemical analysis established that during electrochemical reduction in $M_2WO_4-WO_3$ ($M-Li, Na, K, Cs, Tl$) melts, tungsten oxide bronzes of various compositions and structures are formed. The dependence of the change in the equilibrium potentials of cathode products on the temperature and composition of the melt has been studied. It was found that with an increase in the content of alkali metal in tungsten melts, the number of crystal nuclei decreases. A decrease in the melt temperature and an increase in the cathode current density also lead to a decrease in the grain size of the cathode deposits, which makes it possible to obtain powders of tungsten oxide bronzes of controlled dispersion.

Keywords: *oxide tungsten bronze, powders electrochemical synthesis, electrolytic reduction, molten salts.*

Хуболов Борис Магомедович – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Управления научных исследований и инновационной деятельности, заведующий лабораторией электрохромных материалов кафедры экспериментальной и теоретической физики Института физики и математики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Boris M. Khubolov – Ph. D., Leading Researcher of Management Research and Innovation Department, Head of the Laboratory of Electrochromic Materials, Department of Experimental and Theoretical Physics, Institute of Physics and Mathematics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Поступила в редакцию/received: 04.09.2020; после рецензирования/revised: 04.10.2020; принята/accepted 11.10.2020.