

## **Нестехиометрия и электрохромизм оксидов и многощелочных бронз вольфрама**

**Т.И. Дробашева, С.Б. Расторопов**

В последние годы большой интерес привлекают электрохромные свойства оксидов вольфрама (молибдена) и производных – щелочных бронз благодаря их применению в виде электрохромных индикаторов, дисплеев, оптических модуляторов – «умных окон» и т.п. Многосторонне исследуются электрохромные процессы в тонких пленках  $WO_3$ ,  $WO_{3-x}$  и оксидных щелочных вольфрамовых бронз (ЩВБ) [1–5]. Последние проявляют коррозионную стойкость, термостабильность в широком диапазоне температур, металлическую и полупроводниковую *n*-типа электрическую проводимость и другие свойства. Следует подчеркнуть, что указанная группа соединений вольфрама играет большую роль в технологии получения неорганических твердофазных материалов, в том числе нестехиометрического типа [3].

Между двумя устойчивыми в валентном отношении фазами  $WO_3$ – $WO_2$  (6-4) вольфрам образует несколько рядов дефектных по кислороду оксидов переменного состава с ковалентно-ионным типом химической связи и моноклинными, в основном, структурами. Основой их являются октаэдры  $WO_6$  и, реже, тетраэдры  $WO_4$ , связанные вершинами, ребрами, гранями в цепи, ленты, блоки. Здесь следует указать работы шведских химиков и кристаллографов школы А. Магнели [5].

Большое внимание уделяется наноразмерным видам материалов на основе  $WO_{3-x}$  при исследовании и применении их электрохромных свойств [6-11]. Разрабатываются способы осаждения наночастиц на инертную матрицу для защиты от воздействия внешней среды и предотвращения агрегации, ведется поиск материалов активных электродов электрохромных приборов. Для управления работой таких систем с материалами  $WO_3$ – $WO_{3-x}$  необходимо понимание механизма

электрохимических процессов, лежащих в основе их действия, с точки зрения зонной структуры и гибридизации химической связи  $sp^3d^2$  - орбиталей атомов O и W во фрагментах молекул  $W = O$ ,  $W-O-W$ .

Для интерпретации характера оптического поглощения в тонких пленках  $WO_3$  предложено несколько моделей, в том числе «межзонных переходов» и «межвалентного перехода заряда» ( $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ ) [10]. Вероятно, это можно отнести также к оксидам  $MoO_{3-x}$  ( $a-$ ,  $c-$ ) [12]. Важными объектами исследования электрохромных свойств оксидных материалов являются полищелочные и водородные бронзы вольфрама [2, 13 – 17].

Нами исследованы одно- и двущелочные вольфрамовые оксидные бронзы, осажденные электролизом расплавов поливольфраматов щелочных элементов состава  $xM_2'WO_4 \cdot yM_2''WO_4 \cdot zWO_3$ , где  $M = Li, Na, K, Rb, Cs$  [13]. Основой работы явилось изучение диаграмм плавкости тройных систем  $M_2'WO_4 - M_2''WO_4 - WO_3$ , что позволило обоснованно выбирать режим электролиза. Типы кристаллических структур бронз определяются природой переходного металла, размером ионов щелочных элементов и их содержанием в бронзах. Нами получены и исследованы все виды двущелочных бронз  $M_x'M_y'WO_3$  ( $M=Li-Cs$ ).

В 10-ти исследованных тройных системах установлено образование 20-ти новых двущелочных поливольфраматов  $Li-Cs$ , 11 из них конгруэнтного характера плавления при  $650-850^\circ C$ . Эти соединения являются неорганическими полимерами [17]. Составляя атомное кислородно-вольфрамовое соотношение в формулах данных поливольфраматов и их структурных фрагментов, мы нашли, что к ним близки тетрамер  $W_4O_{16}$  и гептамер  $W_7O_{24}$ . Вероятно, анионы полисолей составлены из них. Важно проследить, какова взаимосвязь полимерного каркаса структуры полисолей с продуктами их электрохимического восстановления – бронз и нестехиометрией последних. Вольфрам – переходный металл, его физические свойства определяются числом внешних  $d$ -электронов и степенью их локализации. Характерной особенностью оксидных соединений

вольфрама является сдвиг валентности ионов металла при внешнем воздействии с изменением оптических и электрических свойств, а также проявление нестехиометрии. Необходимо рассмотреть взаимосвязь состава ЦВБ с  $WO_{3-x}$ , что важно также для практики, например, промышленного производства сцинтилляторов на основе  $PbWO_4$ , приобретающего неизбежные включения  $WO_{3-x}$  при росте и отжиге кристаллов вольфрамата свинца, что приводит к их окрашиванию. Изменение цвета  $PbWO_4$  авторы связывают с переходом состава оксидов при термообработке:  $WO_3$  –  $WO_{2.96}$  (зеленый) –  $WO_{2.8-2.88}$  (синий) –  $WO_{2.7-2.75}$  (фиолетовый) и  $WO_2$  (коричневый). При отжиге цвет кристаллов  $PbWO_4$  соответствует этому изменению у оксидов  $WO_{3-x}$  и требует оптимизации процессов роста [18].

Вопрос о постоянстве и переменности состава химических соединений является одним из центральных в современной неорганической химии. Соединения переходных элементов с координационной структурой (W, Mo и др.) в принципе относят к бертоллидам. Отклонения от стехиометрии наиболее ярко выражены в бинарных соединениях. Щелочные бронзы представляют редкий случай нестехиометрии тройных фаз.

С нашей точки зрения, принципиальным здесь является подход к процессам образования состава и структуры бронз с участием оксидов  $WO_{3-x}$ , что определяет нестехиометрию и свойства и находится в полном согласии с принципами непрерывности соответствия акад. Н.С.Курнакова. Это подтверждается многими экспериментальными исследованиями получения бронз методами электролиза, химического восстановления и другими.

В табл.1 сопоставлены электронные плотности зарядов  $W^{n+}$  бронз и оксидов  $WO_{3-x}$  в интервале  $6+ - 5+$ . Имеет место большое сходство у полищелочных бронз и оксидов серий  $\beta$  и  $\gamma$  - нестехиометрических фаз Магнели. Кристаллохимически последние относят преимущественно к моноклинным сингониям при  $25^\circ C$  (Килборг), химически они довольно инертны.

На основе имеющейся совокупности данных можно заключить, что оксидные бронзы вольфрама следует рассматривать как смешанные производные щелочных вольфраматов и нестехиометрических оксидов переходных металлов с зарядовой плотностью  $W^{n+} \approx 5.3-5.9$ . Процесс восстановления смешанных оксидно-солевых комплексов с образованием бронзы  $Na_{0.6}WO_3$  представлен нижеследующими уравнениями:

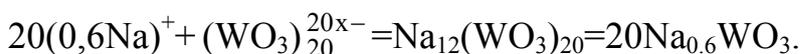


Таблица 1

Состав нестехиометрических оксидов и бронз вольфрама [13, 19-23]

Оксид $W_nO_m$	$WO_{3-x}$	$n+(W^{n+})$	Оксидная бронза	$n+(W^{n+})$
$W_{40}O_{118}$	$WO_{2.95}$	5.90	$Na_{0.01}WO_3$	5.99
$W_{20}O_{58}$	$WO_{2.90}$	5.80	$Cs_{0.19}WO_3$	5.81
$W_5O_{14}$	$WO_{2.80}$	5.60	$K_{0.4}WO_3$	5.60
$W_{18}O_{49}$	$WO_{2.72}$	5.44	$Na_{0.28}K_{0.30}WO_3$	5.42
			$Na_{0.42}Li_{0.12}WO_3$	5.46
$W_8O_{23}$	$WO_{2.88}(\dots W_{2.50})$	5.75(\dots 5.0)	$Na_{0.67}Li_{0.02}WO_3$	5.31
$W_3O_8$	$WO_{2.67}$	5.33	$Na_{0.72}WO_3$	5.28

В [6] приведены результаты исследования свойств нанопорошков  $WO_{3-x}$  в перспективе их применения в МОП-газовых детекторах электрохромного типа, для панелей солнечных батарей и «умных окон». Установлен в диапазоне 25-430°C полупроводниковый n-тип электрической проводимости (табл.2).

Данные табл. 2 позволяют проследить корреляцию изменения дефектности кристаллической структуры фаз  $WO_3 - WO_{2.72}$  с увеличением полупроводниковой электрической проводимости n-типа в указанном температурном интервале.

Таблица 2

Электрическая проводимость ( $\sigma$ ) нанопорошков стабильных фаз оксидов вольфрама в циклах нагрева 25-430°C [6]

Состав оксида	$\sigma$ , (Ом·м) <sup>-1</sup> в циклах нагрева 25-430°C
WO <sub>3</sub> (гексагональная сингония)	$1,58 \cdot 10^{-7} - 1,0 \cdot 10^{-5}$
WO <sub>3</sub> (моноклинная сингония)	$1,0 \cdot 10^{-6} - 3,16 \cdot 10^{-5}$
W <sub>40</sub> O <sub>118</sub>	$5,01 \cdot 10^{-6} - 7,94 \cdot 10^{-5}$
WO <sub>2,9</sub>	$1,26 \cdot 10^{-5} - 7,94 \cdot 10^{-5}$
WO <sub>2,72</sub>	$1,58 \cdot 10^{-4} - 5,01 \cdot 10^{-4}$

В табл. 3 приведены наши результаты [24] определения электрической проводимости  $\sigma$  натрий-вольфрамовых бронз при 25-450°C. Диаметр частиц порошков составлял  $10^{-4} - 10^{-2}$  мм. Для сравнения представлены данные электропроводности двухщелочных оксидных бронз молибдена.

Таблица 3

Электрическая проводимость щелочных оксидных бронз вольфрама, молибдена при 25-450°C

Формула бронзы	$\sigma$ , (Ом·м) <sup>-1</sup>
Na <sub>0.92</sub> WO <sub>3</sub>	$3,3 \cdot 10^1 - 4,2 \cdot 10^3$
Na <sub>0.56</sub> WO <sub>3</sub>	$7,1 \cdot 10^1 - 2,4 \cdot 10^4$
Na <sub>0.14</sub> K <sub>0.01</sub> MoO <sub>2.9</sub>	$6,3 - 2,5 \cdot 10^3$
K <sub>0.28</sub> Li <sub>0.02</sub> MoO <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^1 - 4,6 \cdot 10^2$

Из данных табл. 3 следует, что щелочные бронзы вольфрама, молибдена в виде порошков кристаллов являются полупроводниками n-типа. Наибольший рост  $\sigma$  при 450°C наблюдается у бронзы Na<sub>0.92</sub>WO<sub>3</sub>, у Na<sub>0.56</sub>WO<sub>3</sub> этот эффект немного слабее, возможно, вследствие влияния различий в нестехиометрической структуре сдвига вольфрам-кислородного каркаса. При  $x \sim 0.16$  возникает переход полупроводник-металл, ионы M<sup>+</sup> статистически заполняют междоузлия решетки WO<sub>3</sub> [13, 25].

На основе приведенных результатов можно сделать вывод об определяющей роли гомологических серий оксидов  $\beta$ ,  $\gamma - \text{WO}_{3-x}$  в формировании зоны нестехиометрии полимерного каркаса структуры

щелочных кислородных вольфрамовых бронз, что установлено нами при исследовании электрохимического получения ЩВБ в расплавах полисолей. Этим определяется их переменный состав, а также ряд физико-химических, электрохромных, каталитических и других свойств ЩВБ – важных и перспективных неорганических материалов техники и нанотехнологии.

Сделанный вывод развивает и дополняет современную концепцию значения нестехиометрии в неорганической химии оксидов переходных металлов – вольфрама, молибдена, ванадия, ниобия, тантала и других.

### Литература:

1. Капустин Ю.И., Громова Е.В., Колесников В.А., Кодинцев И.М., Кокарев Г.А. Электрохромная ячейка. А.С. СССР. Опубл. 07.11.87. Бюл. Ф41 МХТИ им. Менделеева Д.И. № патента 1350647.
2. Granqvist C.G. Electrochromic tungsten oxide films. Review of progress 1993 – 1998 [Текст] //Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000. – V.60. – P.201-262.
3. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов [Текст] //Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. –М.: Изд. МГУ, Наука, 2006. – 400 с.
4. Lee W.J. Effects of surface porosity on tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) films electrochromic performance [Текст] //J. Electronic Materials. 2000. – V.29. – P.183.
5. Magneli A.,Andersson G., Blomberg B. et al. Identification of molybdenum and tungsten oxides [Текст] //Analyt. Chem., 1952. – V.24. – №12. – P.1998-2000.
6. Mohammad A.AI. Synthesis, separation and electrical properties of WO<sub>3-x</sub> nanopowders via partial pressure high energy ball-milling [Текст] //Acta Physica Polonica A, 2009. – V. 116. – №2. – P.240-244.
7. Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я., Волков С.В. Поликластерная структура и электрохромизм пленок оксида вольфрама [Текст] //Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, 2008. – V.6. – №.3. – P.845-853.

8. Колбасов Г.Я., Волков С.В., Краснов Ю.С. и др. Высококочувствительный оптический сенсор водорода на основе пленки оксида вольфрама [Текст] // Electronics Microsystem Technologies [Текст] // 2011. – V.2(8). – №3. – P.29-34.

9. Nabazaki H., Hayashi Y., Konno H. Characterization of electrodeposited WO<sub>3</sub> films and its application to electrochemical wastewater treatment [Текст] // Electrochimica Acta, 2002. – V.47. – №26. – P.4181-4188.

10. Green M. WO<sub>3</sub>-based electrochromic windows. – Problems and status [Текст] // Ionic, 1999. – V.5. – P.161-170.

11. Фиговский О. Нанотехнологии для новых материалов [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №3. – Режим доступа <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n3y2012/1048> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

12. Balerna A. Bernieri E., Burrattini E. e.a. EXAFS studies of MeO<sub>3-x</sub> (Me=W, Mo, Re, Ir) crystalline and amorphous oxides [Текст] // Nuclear Instruments Methods in Physics Res., 1991. – V.A308. – P.234-239.

13. Оксидные бронзы [Текст] – М.: Наука, 1982. – С.40-75.

14. Lefkowitz I., Taylor G.W. Electrochromic effects in alkali metal bronze crystals [Текст] // Opt. Commun., 1975. – V. 15. – №3, – P.340-342.

15. Green M., Smith W.C., Weiner J.A. Thin-film electrochromic display based of tungsten bronzes [Текст] // Thin Solid Films, 1976. – V.38, – №1. – P.89-100.

16. Kuzmin A., Purans J., Cazzanelli E. e.a. X-ray diffraction, extended x-ray absorption fine structure and Raman spectroscopy studies of WO<sub>3</sub> powders and (1-x)W<sub>3-y</sub>·xReO<sub>2</sub> mixtures [Текст] // J. Appl. Phys, 1998. – V.84, – №10. – P.5515-5524.

17. Banks E., Fleischmann C.W., Meites L. On the nature of the species reduced during the electrochemical synthesis of tungsten [Текст] // J.Solid State Chem., 1970. – V.1. – P.372-375.

18. Burachas S., Beloglovsky S., Saveliev Yu. e.a. Physical principles of industrial growing technology of lead tungstate (PWO) for high-energy physics applications [Текст] //Functional Materials, 2005. – V.12. – №2. – P.287-290.

19. Hussain A., Kihlberg L. Studies of potassium tungsten bronzes containing lithium or sodium [Текст] //Acta Chem. Scand., 1987. – A.41. – P.18-23.

20. Remskar M., Kovac J., Virsek M. e.a.  $W_5O_{14}$  nanowires [Текст] //Adv. Funct. Mater, 2007. –V.17.– P.1974 -1978.

21. Huang X., Zhai H.-J., Li J. e.a. On the structure and chemical bonding of tri-tungsten oxide clusters  $W_3O_n^-$  and  $W_3O_n$  ( $n = 7-10$ ):  $W_3O_8$  as a potential molecular model for O-deficient defect sites in tungsten oxides [Текст] //J. Phys.Chem.A, 2006. – V.110. –P.85-92.

22. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия [Текст]. Будапешт: Изд. АН Венгрии. – 1969. –504 с.

23. Hagg G., Magneli A. Recent structure investigations of oxygen compounds of molybdenum and tungsten [Текст] //Rev. Pure Appl. Chem., 1954. – V.4. –P.235-250.

24. Дробашева Т.И., Расторопов С.Б. Термостойкость кислородных щелочных вольфрамовых и молибденовых бронз [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2013, №1. – Режим доступа <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1488> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

25. Хуболов Б.М., Хоконов Х.Б., Подлинов В.П. Исследование температурной зависимости проводимости в тонких аморфных пленках натрий-вольфрамовых бронз  $Na_{0.3}WO_3$  [Текст] //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2003. – №2. – С. 88-93.