

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СТРУКТУРА ОКСИДНЫХ БРОНЗ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

М.К. Котванова, С.С. Павлова, И.Е. Стась

Проведен синтез и изучены электрохимические свойства оксидных бронз молибдена H_xMoO_3 ($x \leq 0,30$) и вольфрама Na_xWO_3 ($x < 0,50$), K_xWO_3 ($x < 0,50$). Установлены корреляции между электрохимическим поведением оксидных бронз и их кристаллической структурой. Выявлена аналогия механизма восстановления твердофазных оксидных бронз и полианионов в растворе изо- и гетерополисоединений молибдена и вольфрама.

Ключевые слова: оксидные бронзы молибдена и вольфрама, кристаллическая структура, электрохимическое поведение, механизм восстановления.

Электрохимические свойства твердых оксидных бронз различного состава представляют значительный интерес. Хорошей возможностью изучения электрохимического поведения бронз является использование инверсионной вольтамперометрии. Метод зарекомендовал себя при идентификации отдельных фаз, при определении степеней окисления элементов в соединениях, исследовании дефектной структуры кристаллов, а также при изучении механизма электрохимических твердофазных превращений [1, 2].

Синтез исследуемых веществ проводили как по известным, так и по оригинальным методикам. Оксиды MoO_{3-x} , WO_{3-x} получали восстановлением высших оксидов, бронзу состава $H_{0,2}MoO_3$ – по методике [3]. Оксидные бронзы вольфрама получали спеканием оксида вольфрама (VI) с иодидом натрия при 973 К. Продукты синтеза представляли собой однофазные порошки сине-фиолетового цвета с металлическим блеском.

Микрофотография одного из полученных продуктов, а именно бронзы состава $H_{0,2}MoO_3$ (рисунок 1), демонстрирует слоистую структуру вещества. Фотография получена на приборе Quanta 200 3D Томского материаловедческого центра коллективного пользования (увеличение в 60000 раз).

Вольтамперометрические измерения проводили на полярографе ПУ-1. Скорость развертки потенциала составляла 30 мВ/с. При этом использовали изготовленный нами угольнопастовый электроактивный электрод (УПЭЭ), представляющий собой фторопластовый стержень диаметром 4 мм, длиной 50 мм с небольшой полостью в торце, заполненной смесью тщательно измельченных спектрально чистого графита и изучаемого вещества. В качестве связующего применяли парафин.

Соотношение компонентов графит: электроактивный компонент: парафин = 9:1:1.

Площадь поверхности рабочей части электрода составляла 0,223 см². Контакт с прибором служила платиновая проволока. Вспомогательным и электродом сравнения являлись насыщенные хлорсеребряные электроды.

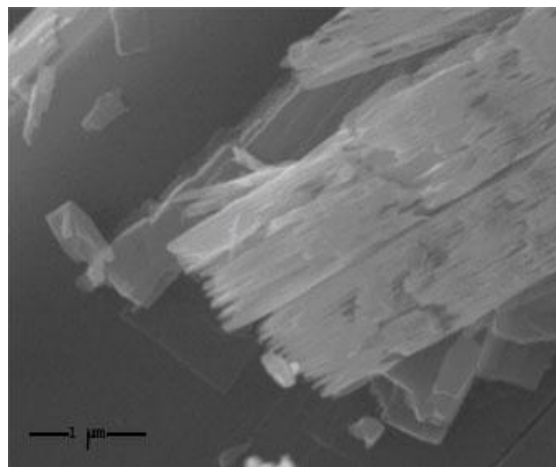
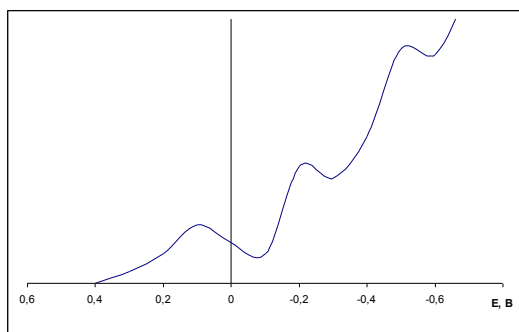


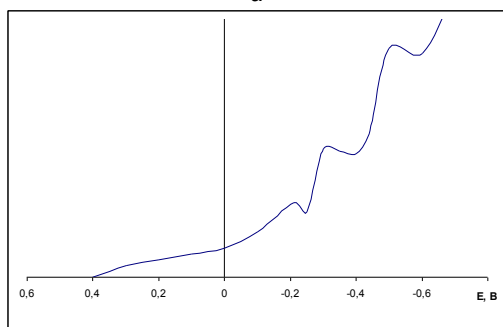
Рисунок 1 - Микрофотография $H_{0,2}MoO_3$

Впервые УПЭЭ был предложен авторами [4]. Позднее различные варианты УПЭЭ использовались в инверсионной вольтамперометрии твердых веществ. К настоящему времени достаточно хорошо выявлены факторы, определяющие правильность и воспроизводимость результатов, получаемых с использованием УПЭЭ. Для учета этих факторов в настоящей работе все измерения проводились при одном и том же фоновом электролите (H_2SO_4) при его постоянной концентрации 0,5 моль/л.

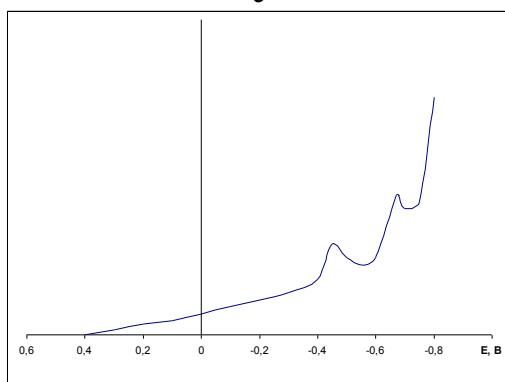
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СТРУКТУРА ОКСИДНЫХ БРОНЗ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА



а



б



в

Рисунок 2 - Вольтамперограммы:
а – $K_{0,2}WO_3$, б - $H_{0,2}MoO_3$, в – $Na_{0,1}WO_3$

Влияние степени дисперсности электроактивного вещества и равномерности его распределения в пасте учитывали, контролируя среднемассовый размер частиц используемых порошков на дисперсионном анализаторе ПСХ-11 (SP). В каждом случае достигался оптимальный диаметр частиц 1,0-1,2 мкм.

Измерения сопровождалось исследованием фазового состава смесей, как поверхностного слоя электрода, так и глубинных его слоев. Съемка рентгенограмм проводилась на приборе X'Pert Pro (Philips, Netherland) с монохроматическим медным излучением.

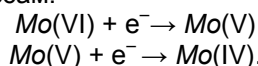
Для уточнения формульного состава оксидных бронз вольфрама было проведено количественное определение натрия и калия на атомно-абсорбционном спектрометре AA240Z Varian.

На рисунке 2 представлены катодные вольтамперные кривые некоторых исследованных образцов.

В настоящей работе проведен анализ катодных поляризационных кривых. При этом величины токов не измерялись и не обсуждались.

Полученные экспериментально значения потенциалов начала восстановления молибдена(VI) и вольфрама(VI) согласуются с рядом литературных данных [5].

Отметим, что в литературе встречаются различные интерпретации сигналов вольтамперных кривых соединений, близких по природе к оксидным бронзам [6]. Так, в работе проведено изучение катодного восстановления MoO_3 . Процесс протекает ступенчато. Три волны, появляющиеся на вольтамперных кривых, авторы предположительно приписали двум процессам:



Однако при этом сделана оговорка, что для подтверждения высказанного предположения необходимо провести фазовый анализ поверхностного слоя электрода.

В табл. 1,2 приведены результаты вольтамперометрических измерений, а также состав продуктов восстановления по данным рентгенофазового анализа (указаны лишь фазы, образующиеся в ходе электрохимического процесса).

Таблица 1 - Потенциалы восстановления соединений молибдена

Потенциалы пиков, В	Электрохимическая реакция	Состав продуктов восстановления по данным РФА
MoO_3		
0,10	$Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$	Mo_9O_{26}
-0,20	$Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$	Mo_9O_{25}
-0,50	$Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$	$MoO_{2,5}(OH)_{0,5}$
$MoO_{2,88}$		
0,10	$Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$	Mo_8O_{23}
-0,20	$Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$	$MoO_{2,5}(OH)_{0,5}$
-0,50	$Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$	$Mo_3O_8 \cdot H_2O$
$H_{0,2}MoO_3$		
0,10	$Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$	$H_{0,3}MoO_3$
-0,20	$Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$	$MoO_{2,5}(OH)_{0,5}$; $H_{0,6}MoO_3$
-0,50	$Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$	$H_{0,9}MoO_3$

Катодное восстановление всех образцов протекает ступенчато. Продуктами восстановления как оксидов, так и оксидных бронз при различных значениях потенциала являются оксидные формы металла (V) (ни в одном из случаев не зафиксировано продуктов более глубокого восстановления) – все это говорит в пользу ступенчатого восстановления $M(VI) + e^- \rightarrow M(V)$ для неэквивалентных в структурном отношении атомов молибдена и вольфрама.

Таблица 2 - Потенциалы восстановления соединений вольфрама

Потенциалы пиков, В	Электрохимическая реакция	Состав продуктов восстановления по данным РФА
WO_3		
-0,15	$W(VI) \rightarrow W(V)$	$WO_{2,92}; WO_{2,72}$
-0,46	$W(VI) \rightarrow W(V)$	$WO_{2,65}; W_2O_5$
$WO_{2,8}$		
-0,16	$W(VI) \rightarrow W(V)$	$WO_{2,72}$
-0,47	$W(VI) \rightarrow W(V)$	$WO_{2,65}; W_2O_5$
$Na_{0,1}WO_3$		
-0,45	$W(VI) \rightarrow W(V)$	$Na_{0,30}WO_3;$ $Na_{0,58}WO_3$
-0,67	$W(VI) \rightarrow W(V)$	$Na_{0,76}WO_3$
$Na_{0,04}WO_3$		
-0,46	$W(VI) \rightarrow W(V)$	$Na_{0,30}WO_3;$
-0,68	$W(VI) \rightarrow W(V)$	$Na_{0,11}WO_3$ $Na_{0,58}WO_3$
$K_{0,2}WO_3$		
-0,21	$W(VI) \rightarrow W(V)$	$K_{0,25}WO_3$
-0,30	$W(VI) \rightarrow W(V)$	$K_{0,33}WO_3$
-0,44	$W(VI) \rightarrow W(V)$	$K_{0,57}WO_3$

Структуру орторомбического оксида молибдена (VI) можно представить в виде трехслойных пакетов октаэдров. В слое октаэдры сочленены вершинами. Октаэдры соседних слоев соединяются ребрами. Октаэдры MoO_6 сильно искажены. Можно выделить три типа расстояний $Mo-O$: в группировках $Mo-O-Mo$ в диапазоне 2,03-2,50 Å, в группировках $Mo-O-Mo$ в диапазоне 1,95-1,98 Å и расстояние $Mo=O$ 1,67 Å [7]. Соответственно, в три ступени происходит катодное восстановление оксида молибдена.

При образовании бронзы атомы водорода или другого внедренного элемента располагаются в межслоевом пространстве, соединяя слои между собой. С увеличением содержания водорода в бронзе четко проявляется тенденция к выравниванию связей $Mo-O$ в октаэдрах MoO_6 . Полученная нами водородная бронза молибдена содержит лишь 0,2 атомных долей водорода, ее струк-

тура остается искаженной и мало отличается от исходного оксида. В результате вольтамперограммы бронзы и оксида близки между собой.

Структура триоксида вольфрама, устойчивого при обычных условиях, имеет моноклинную симметрию и образована сильно деформированными октаэдрами WO_6 , соединенными друг с другом вершинами (искаженный тип ReO_3). Каждый кислородный атом в структуре принадлежит двум октаэдрам.

Во всех направлениях связи $W-O$ образуют зигзагообразные цепочки, в которых короткие (1,80-1,91 Å) и длинные (1,91-2,01 Å) расстояния чередуются [8]. Итак, в структуре имеется два типа расстояний $W-O$, и, соответственно, на кривых восстановления WO_3 зафиксировано два сигнала. Вольтамперограммы оксидов вольфрама разного состава практически идентичны друг другу.

Внедряясь в решетку WO_3 , ионы натрия или калия стабилизируют ее, происходит выравнивание октаэдров, что приводит к повышению симметрии кристаллической решетки в целом. Синтезированные нами бронзы составов $Na_{0,1}WO_3$ и $Na_{0,04}WO_3$, по данным рентгенофазового анализа, относятся к тетрагональной сингонии (ПГ Р 4/nmm); $K_{0,2}WO_3$ – к гексагональной сингонии (ПГ Р 6₃22). По данным [9], межатомные расстояния $W-O$ в октаэдрах WO_6 бронзы $Na_{0,1}WO_3$ составляют 1,873 и 1,974 Å. Неэквивалентность атомов вольфрама проявляется на катодных кривых в виде двух сигналов. В структуре гексагональной бронзы $K_{0,2}WO_3$ имеется три типа атомов вольфрама (расстояния $W-O$ равны 1,781; 1,878 и 1,919 Å [10]), которые восстанавливаются в три ступени.

При обсуждении полученных нами результатов напрашивается некоторая аналогия с растворами изо- и гетерополисоединений, частичное восстановление атомов металлов в которых дает интенсивно окрашенные гетерополисини.

Окислительно-восстановительные свойства изо- и гетерополисоединений объяснены авторами [11] на основе электронных структур отдельных октаэдров. При восстановлении полианиона происходят структурные деформации – межатомные расстояния $Mo-O$, $W-O$ в октаэдрах MoO_6 , WO_6 изменяются. В зависимости от типа структуры полианиона на вольтамперограммах одних наблюдались обратимые волны, что соответствовало небольшим структурным изменениям, на вольтамперограммах других – необратимое многоэлектронное восстановление, сопровождав-

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СТРУКТУРА ОКСИДНЫХ БРОНЗ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

шееся полной перестройкой структуры полианиона или его разрушением. Однако во всех случаях продукты восстановления представляли собой смешанновалентные формы анионов с различным числом атомов металла в степени окисления +5 и +6 (например, $H_4W^V_2W^{VI}_{10}O_{40}^{6-}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондаренко В.М., Барейкене Р.М. и др. Вольт-амперные характеристики расплавов оксидных ванадиевых бронз серебра // Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 10. С. 1727-1729.
2. Курбатов Д.И., Булдакова Л.Ю., Жилиев В.А. О возможности вольтамперметрического определения валентного состояния титана в поверхностном слое его карбидов, нитридов и карбонитридов. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 6, С. 10-12.
3. Sotani N., Eda K., Sadamatu M. Preparation and Characterization of Hydrogen Molybdenum Bronzes H_xMoO_3 // Bull. Chem. Soc. 1989. V. 62, N 3. P. 903-907.
4. Анциферов А.А., Синякова С.И. В кн. Электрохимические методы анализа материалов. М.: Металлургия. 1972. С. 115-129.
5. Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотина А.М. Л.: Химия. 1981. 488 с.
6. Попкова Г.Н., Федорова И.Д., Брайнина Х.З. Определение молибдена методом инверсион-

ной вольтамперметрии. // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. Вып. 4. С. 778-782.

7. Sotani N., Eda K., Kunitomo M. Characterization of Hydrated Sodium Molybdenum Bronzes // J. Solid State Chem. 1990. V. 89. P. 123-129.

8. Andersson G. On the crystal structure of tungsten trioxide // Acta Chem. Scand. 1953. V. 7. P. 154-158.

9. Magneli A. Tetragonal Tungsten Bronzes of Degenerated Perovskite Type // Acta Chem. Scand. 1988. V. 42. P. 20-27.

10. Lee K.S., Seo D.K., Whangbo M.H. Electronic Band Structure Study of the Anomalous Electrical and Superconducting Properties of Hexagonal Alkali Tungsten Bronzes A_xWO_3 (A=K,Rb,Cs) // J. Am. Chem. Soc. 1997. V.119. P. 4043-4049.

11. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / Под ред. Э.Н. Юрченко.- Новосибирск: Наука, Сиб. Отделение, 1990.- 244 с.

Котванова М.К., к.х.н.,

Павлова С.С.,

Югорский госуниверситет, Ханты-Мансийск,

e-mail: M_Kotvanova@ugrasu.ru ,

e-mail: S_Pavlova@ugrasu.ru ,

Стась И.Е., к.х.н.,

Алтайский госуниверситет, Барнаул,

e-mail: Stas@chem.asu.ru .