

МЕТОДЫ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ БРОНЗ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

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

Югорский государственный университет
г. Ханты-Мансийск

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 $\text{H}_{0,2}\text{MoO}_3$ – 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 $\text{H}_{0,2}\text{MoO}_3$ (рисунок 1), демонстрирует слоистую структуру вещества. Фотография получена на приборе Quanta 200 3D Томского материаловедческого центра коллективного пользования (увеличение в 60000 раз).

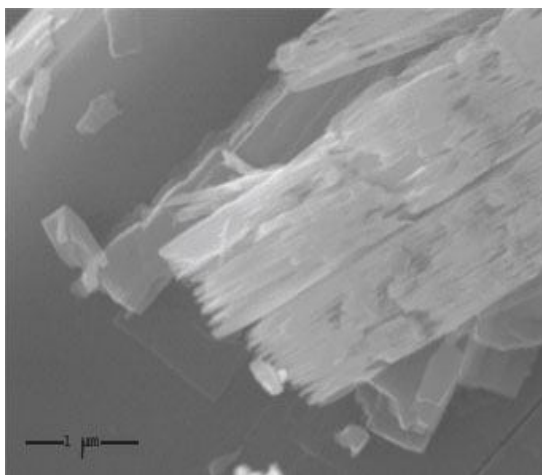


Рисунок 1 – Микрофотография $\text{H}_{0,2}\text{MoO}_3$
ПОЛЗУНОВСКИЙ АЛЬМАНАХ №2 2010

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. Контактном с прибором служила платиновая проволока. Вспомогательным и электродом сравнения являлись насыщенные хлорсеребряные электроды.

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.

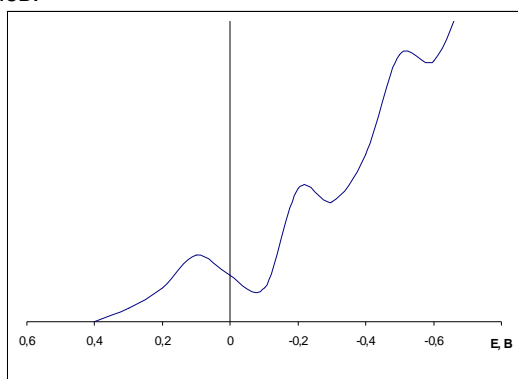
Влияние степени дисперсности электроактивного вещества и равномерности его распределения в пасте учитывали, контролируя среднемассовый размер частиц используемых порошков на дисперсионном анализаторе ПСХ-11 (SP). В каждом случае достигался оптимальный диаметр частиц 1,0-1,2 мкм.

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.

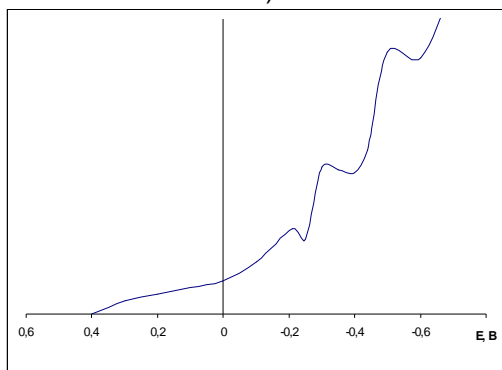
Для уточнения формульного состава оксидных бронз вольфрама было проведено количественное определение натрия и калия на атомно-абсорбционном спектрометре AA240Z Varian.

На рисунке 2 представлены катодные вольтамперные кривые некоторых исследованных образцов.

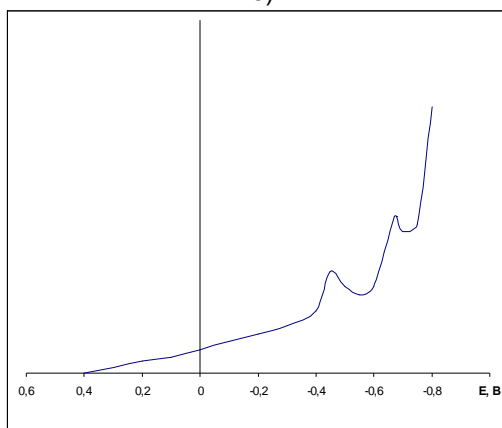
В настоящей работе проведен анализ катодных поляризационных кривых. При этом величины токов не измерялись и не обсуждались.



а)



б)

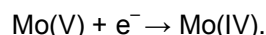
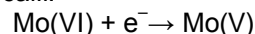


в)

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

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

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.

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 .

МЕТОДЫ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ БРОНЗ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Таблица 1 – Потенциалы восстановления соединений молибдена

Потенциалы пиков, В	Электрохимическая реакция	Состав продуктов восстановления по данным РФА
MoO₃		
0,10	Mo(VI)→Mo(V)	Mo ₉ O ₂₆
-	Mo(VI)→Mo(V)	Mo ₉ O ₂₅
0,20	Mo(VI)→Mo(V)	MoO _{2,5} (OH) _{0,5}
-		
0,50		
MoO_{2,88}		
0,10	Mo(VI)→Mo(V)	Mo ₈ O ₂₃
-	Mo(VI)→Mo(V)	MoO _{2,5} (OH) _{0,5}
0,20	Mo(VI)→Mo(V)	Mo ₃ O ₈ ·H ₂ O
-		
0,50		
H_{0,2}MoO₃		
0,10	Mo(VI)→Mo(V)	H _{0,3} MoO ₃
-	Mo(VI)→Mo(V)	MoO _{2,5} (OH) _{0,5} ;
0,20		H _{0,6} MoO ₃
-	Mo(VI)→Mo(V)	H _{0,9} MoO ₃
0,50		

Обсуждение результатов

Полученная нами водородная бронза молибдена содержит лишь 0,2 атомных долей водорода, ее структура 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 WO₆, соединенными друг с другом вершинами (искаженный тип ReO₃). Каждый кислородный атом в структуре принадлежит двум октаэдрам.

Во всех направлениях связи W–O образуют зигзагообразные цепочки, в которых короткие (1,80-1,91 А) и длинные (1,91-2,01 А) расстояния чередуются [8]. Итак, в структуре имеется два типа расстояний W–O, и, соответственно, на кривых восстановления WO₃ зафиксировано два сигнала. Вольтамперограммы оксидов вольфрама разного состава практически идентичны друг другу.

Таблица 2 – Потенциалы восстановления соединений вольфрама

Потенциалы пиков, В	Электрохимическая реакция	Состав продуктов восстановления по данным РФА
WO₃		
-0,15	W(VI)→W(V)	WO _{2,92} ; WO _{2,72}
-0,46	W(VI)→W(V)	WO _{2,65} ; W ₂ O ₅
WO_{2,8}		
-0,16	W(VI)→W(V)	WO _{2,72}
-0,47	W(VI)→W(V)	WO _{2,65} ; W ₂ O ₅
Na_{0,1}WO₃		
-0,45	W(VI)→W(V)	Na _{0,30} WO ₃ ; Na _{0,58}
-0,67	W(VI)→W(V)	WO ₃
		Na _{0,76} WO ₃
Na_{0,04}WO₃		
-0,46	W(VI)→W(V)	Na _{0,30} WO ₃ ;
-0,68	W(VI)→W(V)	Na _{0,11} WO ₃
		Na _{0,58} WO ₃
K_{0,2}WO₃		
-0,21	W(VI)→W(V)	K _{0,25} WO ₃
-0,30	W(VI)→W(V)	K _{0,33} WO ₃
-0,44	W(VI)→W(V)	K _{0,57} WO ₃

Внедряясь в решетку WO₃, 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}WO₃ и Na_{0,04}WO₃, по данным рентгенофазового анализа, относятся к тетрагональной сингонии (ПГ Р 4/nmm); K_{0,2}WO₃ – к гексагональной сингонии (ПГ Р 6₃22). По данным [9], межатомные расстояния W–O в октаэдрах WO₆ бронзы Na_{0,1}WO₃ составляют 1,873 и 1,974 А. Незэквивалентность атомов вольфрама проявляется на катодных кривых в виде двух сигналов. В структуре гексагональной бронзы K_{0,2}WO₃ имеется три типа атомов вольфрама (расстояния W–O равны 1,781; 1,878 и 1,919 А [10]), которые восстанавливаются в три ступени.

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

Окислительно-восстановительные свойства изо- и гетерополиисоединений объяснены

авторами [11] на основе электронных структур отдельных октаэдров. При восстановлении полианиана происходят структурные деформации – межатомные расстояния Mo-O, W-O в октаэдрах MoO₆, WO₆ изменяются. В зависимости от типа структуры полианиона на вольтамперограммах одних наблюдались обратимые волны, что соответствовало небольшим структурным изменениям, на вольтамперограммах других – необратимое многоэлектронное восстановление, сопровождавшееся 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, H₄W^V₂W^{VI}₁₀O₄₀⁶⁻).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондаренко В.М., Барейкене Р.М. и др. Вольтамперные 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 вольтамперометрического 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_xMoO₃ // 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 инверсионной вольтамперометрии. // 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_xWO₃ (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.