

УДК 544.6

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВОВ

© 2024 О. Л. Семерикова*, А. В. Косов,

О. В. Грищенкова, М. С. Щелканова

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия***E-mail: o.semerikova@ihte.ru*

Поступила в редакцию 12.09.2024 г.

После доработки 17.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г

Оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) кубической, тетрагональной и гексагональной структуры электроосадили из поливольфраматных расплавов $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$, $0.25\text{Na}_2\text{WO}_4-0.25\text{K}_2\text{WO}_4-0.5\text{WO}_3$ и $0.1\text{K}_2\text{WO}_4-0.55\text{Li}_2\text{WO}_4-0.35\text{WO}_3$ соответственно в гальваностатических условиях (катодная плотность тока $25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, длительность электролиза 20 мин) при 973 К. Синтезированные порошки ОВБ исследовали методами рентгеноструктурного анализа, лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии с микрорентгено-спектральным анализом. Для определения верхней границы диапазона термической стабильности изучали фазовый состав порошков ОВБ со средним размером частиц 40–50 мкм после изотермической выдержки при 373–1173 К в течение 2 ч в атмосфере воздуха или аргона. Порошки ОВБ тетрагональной структуры дополнительно исследовали методом синхронного термического анализа. Электросопротивление спрессованных при 473 К образцов измеряли на воздухе на постоянном и переменном токе. Установлено, что наиболее стабильными являются ОВБ гексагональной структуры, изоструктурные $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$, фазовый состав которых не меняется до 773 К при термообработке на воздухе и остается постоянным во всем изученном диапазоне температур в инертной атмосфере. Порошки ОВБ тетрагональной структуры, изоструктурные $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3$ и $\text{Na}_{0.28}\text{WO}_3$, стабильны до 1073 К в атмосфере аргона и частично окисляются на воздухе выше 673 К с образованием ОВБ с более низким содержанием щелочного металла, WO_3 и $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Фазовый состав ОВБ кубической структуры, изоструктурных $\text{Na}_{0.74}\text{WO}_3$, стабилен до 673 К на воздухе и до 873 К в аргоне. Исследования электропроводности всех образцов свидетельствуют о смешанной ионно-электронной проводимости с преобладанием электронной составляющей. Значения удельной электропроводности при 298–573 К для образцов ОВБ тетрагональной, кубической и гексагональной структуры варьируются в пределах 0.035–0.051, 0.012–0.030 и 0.005–0.019 ($\text{Om}\cdot\text{cm}$)⁻¹ соответственно.

Ключевые слова: поливольфраматные расплавы, щелочные вольфрамовые бронзы, электроосаждение, термостойкость, электропроводность

DOI: 10.31857/S0235010624060028

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) – нестехиометрические соединения с общей формулой M_xWO_3 , где $0 < x < 1$, а M – металл, преимущественно щелочной или щелочноземельный [1–3]. Основу кристаллической структуры ОВБ составляют соединенные вершинами октаэдры WO_6 , образующие трехмерный каркас с туннельными пустотами, содержащими катионы M^+ [3–5]. Геометрия каналов определяет их размеры, ограничивает максимальный радиус и содержание катионов, что обуславливает возможность формирования натриевых ОВБ кубической и тетрагональной (ТИ и ТП) структур, калиевых, калий-литиевых и калий-натриевых ОВБ тетрагональной (ТП) и гексагональной структур [4–9] (рис. 1). Симметрия кристаллической структуры снижается по мере уменьшения x ; с ростом температуры переход от более низкой симметрии к более высокой наблюдается при меньшем значении x [3, 9].

Электрические, оптические, магнитные свойства ОВБ определяются их структурой и составом и могут варьироваться в широких пределах [3, 9–12]. В частности, ранние исследования показали, что монокристаллы Na_xWO_3 с $x > 0.25$ обладают металлической проводимостью, низким удельным сопротивлением при 298 К ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-5} Ом·см), линейно растущим с повышением температуры T , в то время как при низких и очень низких значениях x они могут вести себя как примесные полупроводники ($\ln \sigma \sim 1/T$, где σ – удельная электропроводность) и диэлектрики соответственно [9–13]. В тетрагональных ТП натрий- и калий-вольфрамовых бронзах была выявлена анизотропия оптических и электрических свойств [14]. Тетрагональные и гексагональные бронзы могут обладать сверхпроводимостью [15–17].

С другой стороны, туннельная структура ОВБ может обеспечивать наряду с электронным и эффективным ионный перенос (выше некоторой критической температуры) [18, 19]. Высокие значения электронной проводимости и ионной подвижности

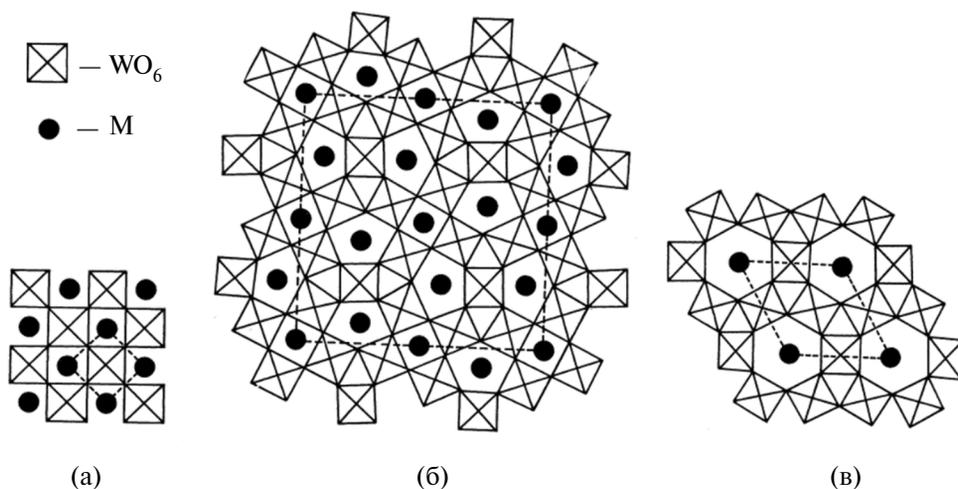


Рис. 1. ОВБ кубической (а), тетрагональной П (б) и гексагональной (в) структуры в проекции 001 [9]. Позиции M внутри каналов, образованных октаэдрами WO_6 , заняты случайным образом. Границы элементарной ячейки обозначены пунктиром.

в сочетании с высокой коррозионной стойкостью (M_xWO_3 не растворяются в воде и очень устойчивы к кислотам), селективностью к определенным сортам катионов в водных растворах делают ОБВ востребованными в качестве материалов электродов сравнения, ионселективных электродов, электрохромных материалов и т.п. [10, 19]. Возможность управления нестехиометрией оксидных бронз как по металлу, так и по кислороду, большой интервал по концентрации внедряющегося щелочного металла обуславливают их перспективы и в качестве рабочих электродов в источниках тока и твердооксидных топливных элементах [18–21].

Для понимания действительных перспектив оксидных бронз в качестве электродных материалов для устройств, функционирующих при повышенных температурах, необходимы достоверные данные по электропроводности и термической стойкости спеченных порошков ОБВ на воздухе и в вакууме. Литературные данные неоднозначны и свидетельствуют о том, что условия синтеза и испытаний в значительной степени влияют на результаты измерения этих характеристик.

Например, в работе [22] было установлено, что измеренная четырехзондовым методом при 298 К удельная электропроводность спрессованных в таблетки порошков тетрагональных ОБВ $Na_{0.36}WO_3$ и $K_{0.57}WO_3$ со средним размером частиц 40 и 200 нм, полученных методами механохимического и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, составляет 0.022 и 0.016 (Ом·см)⁻¹ соответственно для крупнодисперсных образцов и 0.040 и 0.026 (Ом·см)⁻¹ для мелкодисперсных. В то же время значения, измеренные на переменном токе, были близки для этих ОБВ и составили 0.002 и 0.007 – 0.008 (Ом·см)⁻¹ для большего и меньшего размера частиц порошка соответственно. Результаты, полученные методом импеданса, свидетельствовали о преобладании ионной составляющей при $T > 398$ К.

Измерения удельной электропроводности, выполненные при нагреве порошкообразных образцов $Na_{0.1}WO_3$ [23], показали наличие участков экспоненциального роста с $6 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ (Ом·см)⁻¹ и с 1 до 400 (Ом·см)⁻¹ в интервалах 310–405 К и 405–530 К соответственно, резкий спад и установление постоянного значения ~ 7.5 (Ом·см)⁻¹ при 530–560 К. Результаты были объяснены термостимулированной деинтеркаляцией ионов натрия в полупроводнике.

В работе [24] были изучены электрофизические характеристики спрессованных без введения связующего мелкокристаллических порошков ОБВ со средним размером частиц от 100 нм до 10 мкм. Измерения были выполнены в вакууме (1.33 – $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па) в термоциклах нагрева-охлаждения 295–745–295 К методом компенсации на постоянном токе. Авторы установили, что после термообработки все образцы являются полупроводниками n-типа и их электропроводность в исследованном режиме возрастает в десятки раз. Для кубических натрий-вольфрамовых бронз с x равным 0.56, 0.70 и 0.92 удельная электропроводность после термоцикла находится в пределах 46.3 – 227.3 (Ом·см)⁻¹ (максимальное значение соответствует $Na_{0.70}WO_3$), а для тетрагональных ОБВ $Na_{0.38}WO_3$ и $K_{0.45}WO_3$ σ составляет 3.4 и 27.5 (Ом·см)⁻¹ соответственно. Было отмечено также, что эффективность воздействия термообработки на воздухе значительно меньше, чем в вакууме, поскольку сопротивление образцов возрастает на несколько порядков в результате окисления их поверхности кислородом.

С другой стороны, авторы [11] сделали вывод о металлическом типе проводимости порошков натрий-вольфрамовых бронз с x от 0.25 до 0.85, синтезированных по методу Страуманиса и спеченных в атмосфере аргона при 1023 К, на основании выполненных двухзондовым методом исследований температурной зависимости σ .

С ростом температуры в диапазоне 300–560 К удельная электропроводность снижалась с 0.018 до 0.012 (Ом·см)⁻¹ и с 0.040 до 0.022 (Ом·см)⁻¹ для Na_xWO₃ с наименьшим и наибольшим значением x соответственно. Во всем диапазоне исследованных составов зависимости lnσ(1/T) имели небольшие отклонения от линейности.

Испытания термостойкости на воздухе для таблетированных образцов Na_{0.92}WO₃ и Na_{0.53}WO₃, проведенные Дробашевой и Растороповым [25], показали, что при нагреве ОБВ с x=0.92 от 293 до 1143 К наблюдается одно эндотермическое превращение при 998 К, соответствующее фазовому переходу WO₃, и фиксируется потеря веса, отвечающая выделению адсорбированных влаги и газов. При меньшем значении x вес образца резко меняется при 773 К вследствие окислительного процесса, эндоптики при 1015 и 1113 К принадлежат WO₃ и W₁₈O₄₉, экзотермический эффект при 1393 К обусловлен полным окислением образца до Na₂WO₄ и WO₃. Разложение Na_{0.68}WO₃ и Na_{0.37}WO₃ в вакууме происходило при 773–809 К [24,25]. Павлова [22] установила, что таблетированные порошки Na_{0.1}WO₃ и K_{0.31}WO₃ термически стабильны на воздухе вплоть до 833 и 843 К соответственно, при более высоких температурах происходит их разложение, сопровождающееся окислением до соответствующих оксидов.

Таким образом, сохраняется необходимость дополнительного изучения электрофизических свойств и термостойкости образцов ОБВ, синтезированных в конкретных условиях. В этой работе представлены результаты определения температурных интервалов стабильности и измерения удельной электропроводности щелочных вольфрамовых бронз кубической, тетрагональной и гексагональной структуры, полученных электрохимическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОБВ кубической, тетрагональной и гексагональной структуры (Na_xWO₃, K_xNa_yWO₃, K_xLi_yWO₃ соответственно) получали электролизом поливольфраматных расплавов 0.8Na₂WO₄–0.2WO₃, 0.25Na₂WO₄–0.25K₂WO₄–0.5WO₃ и 0.1K₂WO₄–0.55Li₂WO₄–0.35WO₃ соответственно. Составы расплавов были выбраны на основании анализа литературных данных [1,2]. Для приготовления электролитов использовали WO₃ («хч», ТУ 6-09-397-75), K₂WO₄ («хч», ТУ 6-09-01-322-76) и Na₂WO₄·2H₂O («осч 6-3», ТУ 6-09-2860-78). Просушенные в течение 2 ч при 473–573 К реактивы взвешивали с помощью весов ВК-600 (Масса-К, Россия) с точностью ±0.01 г, смешивали в необходимых пропорциях и механически растирали в керамической ступке до получения однородного порошка. Подготовленную смесь плавил в атмосфере воздуха в помещенном в шахтную печь платиновом тигле (как правило, платиновом, если не указано иное).

Электроосаждение образцов проводили с помощью Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Нидерланды) гальваностатическим методом при катодной плотности тока 25 мА·см⁻² и температуре 973 К в течение 20 мин. В качестве катода использовали вольфрамовую фольгу размерами 4 × 11 × 0.1 мм. Анодом служила свернутая в спираль платиновая проволока диаметром 1 мм. Перед проведением эксперимента рабочие электроды промывали дистиллированной водой и обезжиривали этанолом.

Полученные осадки отмывали в щелочном растворе (10 мас. % КОН) комнатной температуры в течение 12 ч, затем промывали дистиллированной водой и этанолом; сухие порошки ОБВ измельчали в яшмовой ступке. Морфологию и элементный состав

порошков ОВБ изучали методом сканирующей электронной микроскопии с микро-рентгеноспектральным анализом (СЭМ-МРСА) с помощью электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с системой микроанализа INCA Energy 350 и энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-MAX 80. Фазовый состав образцов исследовали с использованием рентгеновского дифрактометра RIGAKU D/MAX-2200VL/PC (Rigaku Corp., Япония) в $\text{CuK}\alpha$ излучении. Гранулометрический анализ порошков выполняли на лазерном дифракционном анализаторе Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания).

Для определения верхней границы диапазона термической стабильности порошки ОВБ помещали в алундовый тигель и нагревали в шахтной печи в атмосфере воздуха либо аргона. Образцы выдерживали при заданной в диапазоне 373–1173 К температуре в течение 2 ч, медленно охлаждали в печи и исследовали их фазовый состав.

Для порошков ОВБ тетрагональной структуры дополнительно проводили термogrавиметрические измерения (ТГ) и исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью синхронного термоанализатора STA 449C Jupiter® (NETZSCH, Германия). В качестве контейнера использовали платиновый тигель с отверстием в крышке. Нагрев производился со скоростью $10 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$, воспроизводимость базовой линии составляла $\pm 2.5 \text{ мВт}$.

Перед измерением электропроводности порошки ОВБ прессовали в круглые таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм в стальной пресс-форме при 200–300 МПа и выдерживали при 473 К в течение 8 ч. На обе стороны таблеток наносили электроды из галлий-серебряной пасты. Изучение электропроводности образцов проводили с помощью потенциостата/гальваностата/импедансметра Р-5Х (НТЦ Элинс, РФ) при нагреве и охлаждении на воздухе в интервале термостабильности. Общую проводимость определяли импульсным методом с разрешением по времени регистрации импульса 20 мкс с последующей экстраполяцией поляризационных кривых на время импульса [26] и методом импедансной спектроскопии в интервале частот 1 Гц–500 кГц. Электронную составляющую проводимости бронзы, кроме того, измеряли на постоянном токе двухэлектродным методом при напряжении 20–40 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показывают, что образцы ОВБ кубической и гексагональной структуры являются однофазными и изоструктурными $\text{Na}_{0.74}\text{WO}_3$ и $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ соответственно. ОВБ тетрагональной структуры содержит две фазы, изоструктурные $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3$ (около 85%) и $\text{Na}_{0.28}\text{WO}_3$. СЭМ изображения соответствующих образцов и результаты СЭМ-МРСА приведены на рис. 2 и в табл. 1. Размеры частиц порошка варьировались в пределах 0.8–450 мкм, средние значения для ОВБ тетрагональной, кубической и гексагональной структуры составляли 41.9, 44.4 и 49.9 мкм соответственно.

При изотермической выдержке в инертной атмосфере порошков ОВБ тетрагональной структуры было отмечено, что повышение температуры до 973 К приводит к появлению неоднородности окраски, потере металлического блеска и спеканию частиц порошка. В соответствии с данными РФА, порошки тетрагональной ОВБ стабильны до температуры 1073 К (табл. 2). С другой стороны, результаты синхронного термического анализа тетрагональных ОВБ (рис. 3а, б) свидетельствуют

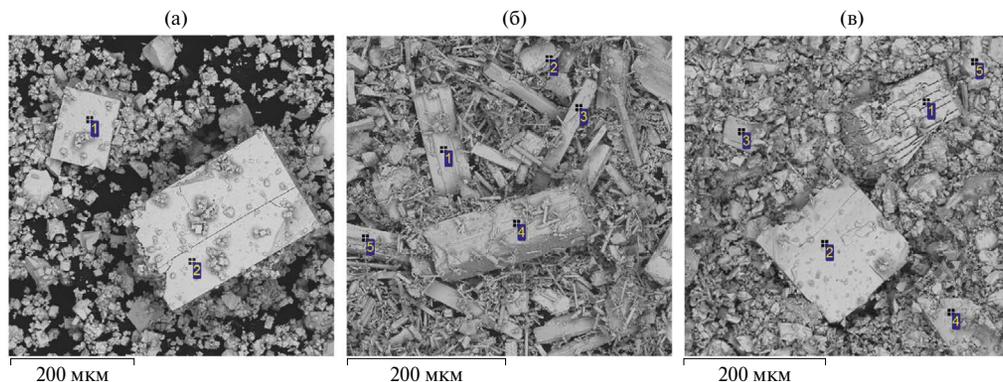


Рис. 2. СЭМ изображения порошков ОВБ кубической (а), тетрагональной (б) и гексагональной (в) структуры, изоструктурных $\text{Na}_{0.74}\text{WO}_3$, $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3 + \text{Na}_{0.28}\text{WO}_3$ и $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ соответственно. Результаты МРСА в указанных точках приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты МРСА в точках, указанных на рис. 2

Спектр	Рисунок	Элементный состав поверхности образцов (ат.%)			
		О	Na	К	W
1	Рис. 2а	66.63	14.51	—	18.86
2		62.43	15.72	—	21.85
1	Рис. 2б	53.99	15.09	—	30.92
2		65.93	4.21	6.51	23.35
3		70.99	3.71	5.74	19.56
4		72.12	3.55	5.47	18.86
5		62.72	4.28	7.47	25.53
1	Рис. 2в	70.15	1.24	4.92	23.69
2		68.20	—	6.28	25.52
3		77.93	—	4.53	17.54
4		74.28	—	4.75	20.97
5		70.39	—	6.01	23.60

о небольших изменениях ДСК сигнала и массы образца в диапазоне температур 300–1300 К, что может быть связано с незначительным вкладом поверхностных процессов, например, испарением щелочного металла [19] или окислением W(V) до W(IV) в составе ОВБ следами кислорода. Расхождения в диапазонах термоста-

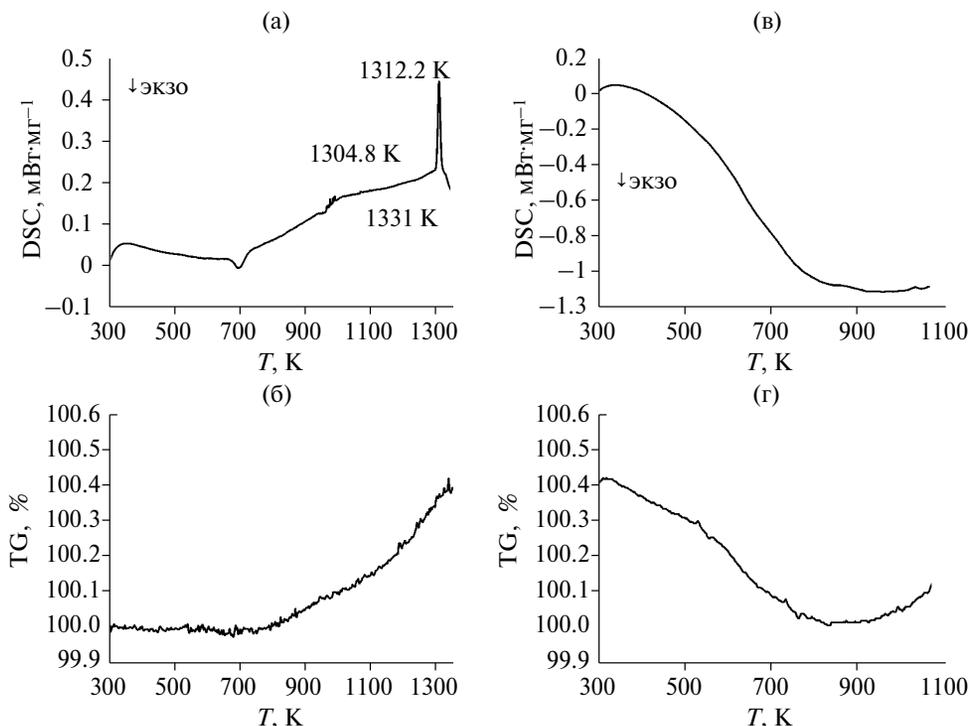


Рис. 3. Результаты ДСК (а, в) и ТГ (б, г) измерений порошков ОВБ тетрагональной структуры в атмосфере аргона (а, б) и воздуха (в, г). Эндотермический пик на рис. За обусловлен плавлением ОВБ.

бильности по данным РФА и ДСК-ТГ измерений могут быть объяснены разницей в температурном режиме испытаний.

С учетом данных ДСК для ОВБ тетрагональной структуры в атмосфере воздуха (рис. 3в), убыль массы, наблюдаемую на ТГ кривых до ~800 К (рис. 3г), по-видимому, можно связать с удалением остатков влаги, адсорбированных газов и частичным испарением щелочного металла, а ее последующий прирост — с поверхностным окислением частиц порошка. Это не противоречит результатам РФА после изотермической выдержки аналогичных образцов, показывающим, что при 673–873 К порошки ОВБ частично окисляются на воздухе с образованием бронзы с более низким содержанием щелочного металла и триоксида вольфрама или дивольфрамата натрия (см. табл. 2). Изменения фазового состава сопровождаются потускнением и выраженной потерей цвета (фиолетовые порошки становятся серыми).

Наиболее термостабильными оказались ОВБ гексагональной структуры, фазовый состав которых не менялся и при 1173 К в случае отжига в атмосфере аргона или 673 К при термообработке на воздухе (см. табл. 2). Частичное окисление ОВБ кубической структуры, приводящее к образованию преимущественно ди-, три- и тетравольфраматов натрия, происходило уже при 873 и 673 К в аргоне и на воздухе соответственно.

Как показали измерения, выполненные методом импедансной спектроскопии, электропроводность всех образцов, спеченных при 473 К, в интервале их термостабильности

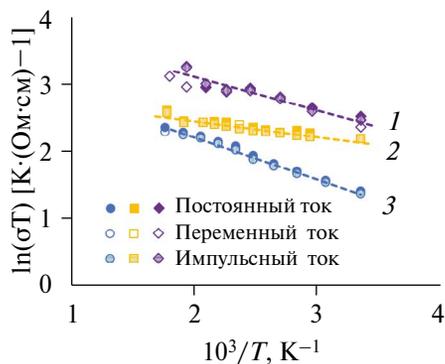


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности. Структура ОВБ: 1 – тетрагональная, 2 – кубическая, 3 – гексагональная.

не зависит от частоты переменного тока, что свидетельствует о практически электронном характере проводимости. Доминирующий электронный характер подтверждают близкие значения проводимости, полученные при определении электронной составляющей поляризационным методом (на постоянном токе) и общей электропроводности ячейки Ga-Ag | ОВБ | Ga-Ag методами импеданса и импульсной потенциометрии.

Температурные зависимости удельной электропроводности, определенные тремя вышеуказанными способами, приведены на рис. 4. Удовлетворительное согласие значений σ , полученных разными методами, и подчинение температурных зависимостей уравнению Аррениуса позволяет сделать вывод о смешанной ионно-электронной проводимости образцов с преобладанием электронной составляющей. Энергия активации проводимости составила 0,96, 1,41 и 1,99 кДж·моль⁻¹ для ОВБ тетрагональной, кубической и гексагональной структуры соответственно. Найденные нами значения удельной электропроводности (0,035–0,051, 0,012–0,030, 0,005–0,019 (Ом·см)⁻¹ для ОВБ в вышеперечисленной последовательности) близки к установленным в работах [11, 22], но существенно ниже измеренных в [24], по-видимому, из-за частичного окисления образцов в ходе спекания и проведения измерений на воздухе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) кубической, тетрагональной и гексагональной структуры с изоструктурными формулами $\text{Na}_{0.74}\text{WO}_3$, $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3 + \text{Na}_{0.28}\text{WO}_3$, $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ соответственно были получены электролизом поливольфраматных расплавов. Термическая стабильность порошков ОВБ со средним размером частиц ~40–50 мкм была исследована на воздухе и в атмосфере аргона при изотермической выдержке в диапазоне температур 573–1173 К. Установлено, что на воздухе ОВБ тетрагональной и кубической структуры окисляются с образованием бронз с низким содержанием щелочного металла и соединений шестивалентного вольфрама при температурах выше 573 К, а гексагональной структуры – выше 673 К. В инертной атмосфере фазовый состав ОВБ кубической и тетрагональной структуры меняется

при 873 и 1173 К соответственно, в то время как ОВБ гексагональной структуры стабильна во всем исследованном диапазоне температур.

Электропроводность спрессованных при 473 К образцов была измерена в диапазоне их термостабильности поляризационным методом, методами импедансной спектроскопии и импульсной потенциометрии. Полученные результаты указывают на доминирующий электронный характер проводимости. Найденные значения удельной электропроводности при 298–573 К для ОВБ тетрагональной, кубической и гексагональной структуры варьируются в пределах 0.035–0.051, 0.012–0.030 и 0.005–0.019 (Ом·см)⁻¹ соответственно.

Исследование выполнено (частично) с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» (ИВТЭ УрО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калиев К.А., Барабошкин А.Н. Электrokристаллизация оксидных бронз переходных металлов из расплавленных солей. В кн.: Оксидные бронзы: сб. науч. тр.; ред. В.И. Спицын. М. Наука, 1982. С. 137–175.
2. Вакарин С.В. Ориентированный рост вольфрамовых бронз при электролизе расплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 108 с.
3. Labbe Ph. Tungsten oxides, tungsten bronzes and tungsten bronze-type structures // Key Eng. Mater. 1992. **68**. P. 293–339.
4. Zheng Z., Yan B., Zhang J., You Y., Lim C. T., Shen Z., Yu T. Potassium Tungsten Bronze Nanowires: Polarized MicroRaman Scattering of Individual Nanowires and Electron Field Emission from Nanowire Films // Adv. Mater. 2008. **20**. P. 352–356.
5. Vemuri R.S., Carbjal Franco G., Ferrer D.A., Engelhard M.H., Ramana C.V. Physical properties and surface/interface analysis of nanocrystalline WO₃ films grown under variable oxygen gas flow rates // Appl. Surf. Sci. 2012. **259**. P. 172–177.
6. Semerikova O.L., Vakarin S.V., Kosov A.V., Plaksin S.V., Pankratov A.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P., Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Petrov L.A. Electrochemical Synthesis of Nanohybrid Systems Based on Copper and the Oxide Tungsten Bronzes // J. Electrochem. Soc. 2019. **166**. P. D792–D797.
7. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Pankratov A.A., Plaksin S.V., Zaykov Yu.P. Electrochemical synthesis of tetragonal oxide tungsten bronze nanofilms on platinum // Russ. Metall. 2017. **2017**. P. 152–157.
8. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Zaykova Yu.P. Elektrokhimicheskoye povedeniye sistemy nikel'/oksidnaya vol'framovaya bronza pri tsiklicheskoj razvertke potentsiala // Rasplavy. 2019. № 4. P. 350–359.
9. Dickens P.G., Whittingham M.S. The tungsten bronzes and related compounds // Q. Rev. Chem. Soc. 1968. **22**. P. 30–44.
10. Saito M., Kishi T., Nagai T. Electrochemical Characteristics of Semiconducting Na_xWO₃ // Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku. 1977. **45**. P. 149–153 [In Japanese].
11. El-Sayed A.M., Mousa S.M.A. Some properties of sodium tungsten bronzes as a function of sodium concentration // Ind. J. Chem. Technol. 2005. **12**. P. 304–308.
12. Lekshmi I.C., Hegde M.S. Synthesis and electrical properties of cubic Na_xWO₃ thin films across the metal–insulator transition // Mater. Res. Bull. 2005. **40**. P. 1443–1450.
13. Goodenough J.B. Metallic oxides // Progress in Solid State Chemistry. 1971. **5**. P. 145–399.

14. Tegg L., Haberfehlner G., Kothleitner G., Kisi E., Keast V.J. Crystal structures, electrical properties, and electron energy-loss spectroscopy of the sodium and potassium tetragonal tungsten bronzes // *J. Alloys Compd.* 2021. 868. P. 159200.
15. Гарифьянов Н.Н., Марамзин В.Ю., Халиуллин Г.Г., Гарифуллин И.А. Исследование электронных свойств натрий-вольфрамовых бронз // *ЖЭТФ.* 1995. **107**. С. 556–567.
16. Chen R., Gao C., Bu K., Hao X., Wang Z., Wen L., Guo J., Chao M., Liang E., Yang L., Dong C. Charge Density Wave and Crystal Structure of K_xWO_3 ($x = 0.20$ and 0.22) Prepared by Hybrid Microwave Method // *Low Temp. Phys.* 2017. 188. P. 1–10.
17. Sano K., Nitta Y., Ono Y. Transition Temperature of Superconductivity in Sodium Tungsten Bronze - Theoretical Study Based on First-principles Calculations // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2020. **89**. P. 113704.
18. Lawrence S., Stevenson S., Mavadia K., Sermon P. Solid-State Properties of Some Polycrystalline Alkali-Metal Tungsten Bronzes // *Proc. Royal Soc. London. Ser. A: Math. Phys. Sci.* 1987. **411**. P. 95–121.
19. Букун Н.Г., Леонова Л.С. Ионный обмен на границе металл-оксидные бронзы/твердый электролит // *ISJAEE.* 2009. № 8. С. 38–50.
20. Espinosa-Angeles J.C., Quarez E., Mvele Eyé'a L.-B., Douard C., Iadecola A., Shao H., Taberna P.-L., Simon P., Crosnier O., Brousse T. Charge Storage Mechanism of $LixWO_3$ Hexagonal Tungsten Bronze in Aqueous Electrolytes // *Batteries* 2023. **9**. P. 136.
21. Azimirad R., Goudarzi M., Akhavan O., Moshfegh A.Z. The effect of heating time on growth of $NaxWO_3$ nanowhiskers // *Vacuum.* 2008. **82**. P. 821–826.
22. Павлова С.С. Синтез и свойства высокодисперсных порошков оксидных бронз Ti, Mo, W и материалов на их основе. Дисс. ... канд. техн. наук. Ханты-Мансийск, 2019. 146 с.
23. Бикбердина Н.Я., Бороненко М.П., Гуляев П.Ю., Юнусов Р.Д. Электрофизические свойства оксидной бронзы Na_xWO_3 // *Вестник Югорского гос. ун-та.* 2017. **46**. № 3. С. 7–11.
24. Дробашева Т.И., Расторопов С.Б. Электрофизические свойства порошков многощелочных оксидных бронз вольфрама // *Инж. вестник Дона.* 2016. № 2.
25. Дробашева Т.И., Расторопов С.Б. Термостойкость кислородных щелочных вольфрамовых и молибденовых бронз // *Инж. вестник Дона.* 2013. № 1
26. Shchelkanova M.S., Shekhtman G.Sh., Pershina S.V., Pankratov A.A., Khodimchuk A.V., Pryakhina V.I. The study of sodium-vanadium oxide NaV_3O_8 as an electrode material for all-solid-state sodium-ion batteries // *J. Alloys Compd.* 2021. **864**. P. 158516.

THERMAL STABILITY AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF OXIDE TUNGSTEN BRONZES PRODUCED BY ELECTROLYSIS OF MELTS

O. L. Semerikova*, A. V. Kosov, O. V. Grishenkova, M. S. Shchelkanova

Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

**E-mail: o.semerikova@ihte.ru*

Oxide tungsten bronzes (OTB) of cubic, tetragonal and hexagonal structure were electro-deposited under galvanostatic conditions. Electrolysis of polytungstate melts $0.8Na_2WO_4 - 0.2WO_3$, $0.25Na_2WO_4 - 0.25K_2WO_4 - 0.5WO_3$ and $0.1K_2WO_4 - 0.55Li_2WO_4 - 0.35WO_3$ was performed at a temperature of 973 K and a cathode current density of 25 mA cm^{-2} for 20 min. The synthesized OTB powders were studied by X-ray diffraction analysis, laser diffraction, and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy. To determine the upper limit of the thermal stability range, the phase composition of OTB powders with an average particle size of 40–50 μm was studied after isothermal annealing at 373–1173 K for 2 h in an air or argon atmosphere. OTB powders with a tetrag-

onal structure were additionally studied by synchronous thermal analysis. The electrical resistance of the samples sintered at 473 K was measured in air using direct and alternating current. It has been established that the most stable are the hexagonal OTBs isostructural to $K_{0.3}WO_3$, since their phase composition does not change up to 773 K during heat treatment in air and remains constant over the entire studied temperature range in an inert atmosphere. Tetragonal OTB powders isostructural to $K_{0.475}WO_3$ and $Na_{0.28}WO_3$ are stable up to 1073 K in argon and partially oxidize in air above 673 K to form OTBs with lower alkali metal content, WO_3 and $Na_2W_2O_7$. The phase composition of cubic OTB isostructural to $Na_{0.74}WO_3$, is stable up to 673 K in air and up to 873 K in argon. Conductivity studies of all samples indicate mixed ion-electron conductivity with a predominance of the electronic component. At 298–573 K, the specific electrical conductivity values vary within the range of 0.035–0.051, 0.012–0.030 and 0.005–0.019 ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}$)⁻¹ for the OTB samples of tetragonal, cubic and hexagonal structures, respectively.

Keywords: polytungstate melts, alkali tungsten bronzes, electrodeposition, heat resistance, electrical conductivity

REFERENCES

1. Kaliev K.A., Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya oksidnykh bronz perekhodnykh metall-ov iz rasplavennykh soley. In book: Oksidnyye bronzy [Electrocrystallization of oxide bronzes of transition metals from molten salts. In book: Oxide bronzes]. ed. V.I. Spitsyn. M.: Nauka, 1982. P. 137–175. [In Russian].
2. Vakarin S.V. Oriyentirovanny rost vol'framovykh bronz pri elektrolize rasplavov [Oriented growth of tungsten bronzes during electrolysis of melts]. Yekaterinburg: Ural Branch of the RAS, 2005. 108 p. [In Russian].
3. Labbe Ph. Tungsten oxides, tungsten bronzes and tungsten bronze-type structures // Key Eng. Mater. 1992. **68**. P. 293–339.
4. Zheng Z., Yan B., Zhang J., You Y., Lim C. T., Shen Z., Yu T. Potassium Tungsten Bronze Nanowires: Polarized MicroRaman Scattering of Individual Nanowires and Electron Field Emission from Nanowire Films // Adv. Mater. 2008. **20**. P. 352–356
5. Vemuri R.S., Carbjal Franco G., Ferrer D.A., Engelhard M.H., Ramana C.V. Physical properties and surface/interface analysis of nanocrystalline WO₃ films grown under variable oxygen gas flow rates // Appl. Surf. Sci. 2012. **259**. P. 172–177
6. Semerikova O.L., Vakarin S.V., Kosov A.V., Plaksin S.V., Pankratov A.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P., Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Petrov L.A. Electrochemical Synthesis of Nanohybrid Systems Based on Copper and the Oxide Tungsten Bronzes // J. Electrochem. Soc. 2019. **166**. P. D792–D797
7. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Pankratov A.A., Plaksin S.V., Zaykov Yu.P. Electrochemical synthesis of tetragonal oxide tungsten bronze nanofilms on platinum // Russ. Metall. 2017. **2017**. P. 152–157.
8. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Zaykova Yu.P. Elektrokhimicheskoye povedeniye sistemy nikel'/oksidnaya vol'framovaya bronza pri tsiklicheskoj razvertke potentsiala // Rasplavy. 2019. № 4. P. 350–359.
9. Dickens P.G., Whittingham M.S. The tungsten bronzes and related compounds // Q. Rev. Chem. Soc. 1968. **22**. P. 30–44.
10. Saito M., Kishi T., Nagai T. Electrochemical Characteristics of Semiconducting Na_xWO₃ // Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku. 1977. **45**. P. 149–153 [In Japanese].

11. El-Sayed A.M., Mousa S.M.A. Some properties of sodium tungsten bronzes as a function of sodium concentration // *Ind. J. Chem. Technol.* 2005. **12**. P. 304–308.
12. Lekshmi I.C., Hegde M.S. Synthesis and electrical properties of cubic Na_xWO_3 thin films across the metal–insulator transition // *Mater. Res. Bull.* 2005. **40**. P. 1443–1450.
13. Goodenough J.B. *Metallic oxides* // *Progress in Solid State Chemistry*. 1971. **5**. P. 145–399.
14. Tegg L., Haberfehlner G., Kothleitner G., Kisi E., Keast V.J. Crystal structures, electrical properties, and electron energy-loss spectroscopy of the sodium and potassium tetragonal tungsten bronzes // *J. Alloys Compd.* 2021. **868**. P. 159200.
15. Garifyanov N.N., Maramzin V.Yu., Khaliullin G.G., Garifullin I.A. Garifyanov N.N., Maramzin V.Yu., Khaliullin G.G., Garifullin I.A. Study of the electronic properties of sodium-tungsten bronzes [Study of the electronic properties of sodium-tungsten bronzes] // *JETP*. 1995. **107**. P. 556–567. [In Russian].
16. Chen R., Gao C., Bu K., Hao X., Wang Z., Wen L., Guo J., Chao M., Liang E., Yang L., Dong C. Charge Density Wave and Crystal Structure of K_xWO_3 ($x = 0.20$ and 0.22) Prepared by Hybrid Microwave Method // *Low Temp. Phys.* 2017. **188**. P. 1–10.
17. Sano K., Nitta Y., Ōno Y. Transition Temperature of Superconductivity in Sodium Tungsten Bronze - Theoretical Study Based on First-principles Calculations // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2020. **89**. P. 113704. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.89.113704>
18. Lawrence S., Stevenson S., Mavadia K., Sermon P. Solid-State Properties of Some Polycrystalline Alkali-Metal Tungsten Bronzes // *Proc. Royal Soc. London. Ser. A: Math. Phys. Sci.* 1987. **411**. P. 95–121.
19. Bukun N.G., Leonova L.S. Ionnyy obmen na granitse metall-oksidnyye bronzy/tverdyy elektrolit [Ion exchange at the metal-oxide bronze/solid electrolyte interface] // *ISJAE*. 2009. № 8. P. 38–50. [In Russian].
20. Espinosa-Angeles J.C., Quarez E., Mvele Eyé'a L.-B., Douard C., Iadecola A., Shao H., Taberna P.-L., Simon P., Crosnier O., Brousse T. Charge Storage Mechanism of Li_xWO_3 Hexagonal Tungsten Bronze in Aqueous Electrolytes // *Batteries* 2023. **9**. P. 136.
21. Azimirad R., Goudarzi M., Akhavan O., Moshfegh A.Z. The effect of heating time on growth of Na_xWO_3 nanowhiskers // *Vacuum*. 2008. **82**. P. 821–826.
22. Pavlova S.S. Sintez i svoystva vysokodispersnykh poroshkov oksidnykh bronz Ti, Mo, W i materialov na ikh osnove [Synthesis and properties of highly dispersed powders of Ti, Mo, W oxide bronzes and materials based on them]. Candidate of Technical Sciences dissertation. Khanty-Mansiysk, 2019. 146 p. [In Russian].
23. Bikberdina N.Ya., Boronenko M.P., Gulyaev P.Yu., Yunusov R.D. Elektrofizicheskiye svoystva oksidnoy bronzy Na_xWO_3 [Electrophysical properties of oxide bronze Na_xWO_3] // *Bulletin of the Yugra State University*. 2017. **46**. № 3. P. 7–11. [In Russian].
24. Drobasheva T.I., Rastoropov S.B. Elektrofizicheskiye svoystva poroshkov mnogoshchelochnykh oksidnykh bronz vol'frama [Electrophysical properties of powders of multialkali oxide tungsten bronzes] // *Engineering Bulletin of the Don*. 2016. № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3576 [In Russian].
25. Drobasheva T.I., Rastoropov S.B. Termostoykost' kislородnykh shchelochnykh vol'framovykh i molibdenovykh bronz [Heat resistance of oxygen alkaline tungsten and molybdenum bronzes] // *Engineering Bulletin of the Don*. 2013. № 1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1488/ [In Russian].
26. Shchelkanova M.S., Shekhtman G.Sh., Pershina S.V., Pankratov A.A., Khodimchuk A.V., Pryakhina V.I. The study of sodium-vanadium oxide NaV_3O_8 as an electrode material for all-solid-state sodium-ion batteries // *J. Alloys Compd.* 2021. **864**. P. 158516.