

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК ОКСИДНЫХ
ОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ**

© С. В. Вакарин, О. Л. Семерикова, С. А. Сурат, А. В. Мигов, И. В. Корзун,
А. А. Панкратов, С. В. Плаксин, В. А. Кочедыков, Ю. П. Зайков*

Л. А. Акашев**, 2013

* Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, s.vakarin@ihte.uran.ru

** Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Из поливольфраматных расплавов $K_2WO_4-Li_2WO_4-WO_3$, а также $K_2WO_4-Na_2WO_4-WO_3$ при температурах 700 и 750 °С электрохимическим методом были получены нанокристаллические пленки оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ). Электролиз проводили в трехэлектродной ячейке с использованием импульсного потенциостатического режима. Контейнером являлся платиновый тигель. Анодом служила платиновая проволока, а электродом сравнения – платиновая фольга площадью 1 см², полупогруженная в расплав. В качестве катода использовали платиновую фольгу с текстурой (110). Режим электролиза импульсный потенциостатический. Величина перенапряжения составляла: для расплава $K_2WO_4-Li_2WO_4-WO_3$ – 200, 250 и 300 мВ; а для расплава $K_2WO_4-Na_2WO_4-WO_3$ – 30, 40, 70, 110, 120, 130 мВ. Осаждение проводили при следующих длительностях импульса: 15; 10; 5; 1; 0,5; 0,3 и 0,1 с. Предварительно устанавливали равновесный потенциал бронзы. При 700 °С он составляет: 1) 760 мВ для гексагональной бронзы состава $K_xLi_yWO_3$ в расплаве 0,30 K_2WO_4 -0,25 Li_2WO_4 -0,45 WO_3 ; 2) 826 мВ для тетрагональной бронзы состава $K_xNa_yWO_3$ в расплаве 0,25 K_2WO_4 -0,25 Na_2WO_4 -0,50 WO_3 ; 3) 842 мВ для тетрагональной бронзы состава $K_xNa_yWO_3$ в расплаве 0,275 K_2WO_4 -0,275 Na_2WO_4 -0,45 WO_3 ; 4) 905 мВ для тетрагональной бронзы состава $K_xNa_yWO_3$ в расплаве 0,325 K_2WO_4 -0,325 Na_2WO_4 -0,35 WO_3 .

По окончании опыта катодный осадок отмывали в щелочном растворе, затем промывали в дистиллированной воде и спирте. Полученные покрытия исследовали методами: термическим, рентгеновским, эллипсометрическим и электронной микроскопии. Фазовый состав пленки определяли рентгеновским методом на образцах, полученных при тех же значениях перенапряжения, но при большей длительности импульса. Морфология пленки при этом сохранялась.

Из расплава $K_2WO_4-Li_2WO_4-WO_3$ осаждается ОВБ $K_xLi_yWO_3$ изоструктурная либо K_xWO_3 , имеющая гексагональную решетку, либо Li_xWO_3 , имеющая кубическую решетку (при перенапряжениях 300 и более мВ), а при более высоких потенциалах на микрофотографиях видны разрывы пленки и сформировавшиеся «цветоподобные» структуры. Толщина пленок, в зависимости от величины и длительности импульса, составляла от 0,5 до 20 нм.

Установлено, что при перенапряжении 200 мВ скорость приращения пленки составляет 40 Å/с.

Из расплавов K_2WO_4 - Na_2WO_4 - WO_3 осаждаются пленки бронзы тетрагональной структуры состава $K_xNa_yWO_3$. Их толщина, в зависимости от условий, составляла от 0,3 до 1,5 нм.

Морфология пленки бронзы тетрагональной структуры отличается от морфологии пленки бронзы гексагональной структуры. На микрофотографиях пленок ОБВ гексагональной структуры (рис. 1, *а*) видны гексагональные поры. Их образование связано с процессом срастания гексагональных слоев, не имеющих азимутальной разориентировки. На микрофотографиях ОБВ тетрагональной структуры видны четкие ступенчатые границы слоя (рис. 1, *б*).

Учитывая параметры кристаллической решетки оксидной вольфрамовой бронзы, можно заключить, что толщина нанокристаллической пленки составляет несколько монослоев. Также можно получить монослой. Формирование пленки, по-видимому, связано с существованием ориентационного соответствия кристаллической решетки катода и осаждающейся вольфрамовой бронзы, то есть на получение пленочных покрытий оказывает влияние структура подложки.

Был проведен синхронный термический анализ (ДСК и ТГ) нанопленок калий-литий-вольфрамовых бронз гексагональной структуры и калий-натрий-вольфрамовых бронз тетрагональной структуры на платине. Для гексагональных бронз наблюдались очень слабые экзотермические эффекты с минимумами в диапазоне 400–500 °С. Для тетрагональных бронз экзотермический процесс начинается при более высоких температурах и, по-видимому, в исследованном диапазоне температур (до 800 °С) его экстремум не достигается. Для гексагональных бронз после 700 °С наблюдали рост сигнала, связанный с температурной зависимостью теплоемкости твердых тел.

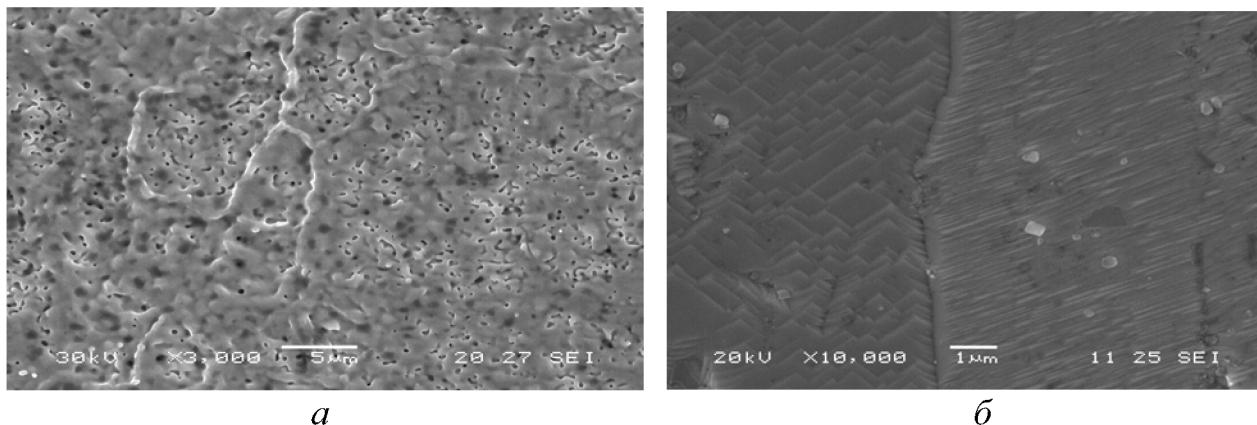


Рис. 1. Пленки ОБВ, полученные при 700 °С на Pt (110) фольге: *а* – гексагональная структура, $\eta = 200$ мВ, $\tau = 5$ с, толщина пленки – 20 нм; *б* – тетрагональная структура, $\eta = 30$ мВ; $\tau = 0,1$ с, толщина пленки – 0,3 нм

Чем толще покрытие, тем заметнее величина теплового эффекта. Установлено, что при нагревании происходит диффузия щелочного металла к поверхности из объема и его последующее окисление. Поскольку в тонких пленках этот объем чрезвычайно мал, связанный с этим тепловой эффект практически ничтожен. Увеличение толщины пленки приводит к возрастанию теплового эффекта и смещению его максимума в область более высоких температур. Однако даже для монокристалла величина теплового эффекта очень мала. Это дает возможность говорить о хорошей термической стабильности исследованных образцов. Убыль массы при нагревании до $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ не превышает 0,2 %, что сопоставимо с погрешностью измерений.

Работа выполнялась по проекту «Нанокристаллические оксидные вольфрамовые бронзы, полученные электролизом расплавов, в каталитических процессах окислительного обессеривания и облагораживания нефтяных фракций», выполняемому в рамках программ Уральского отделения РАН, (номер проекта 12-И-3-2058).