

*Химические науки***СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ОКСИДНЫХ БРОНЗ  
ТИТАНА, МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА**

Котванова М.К., Перов Э.И.

*Алтайский государственный университет*

Оксидные бронзы широко используются в современной технике благодаря интенсивной окраске, химической инертности, проводимости металлического и полупроводникового типа.

Молибденовые и вольфрамовые бронзы различных составов получены методом спекания оксидов d-металлов с иодидами щелочных металлов в атмосфере азота при 600–700°C. Синтез водородных бронз проводили с использованием гетерофазной реакции восстановления  $\text{MoO}_3$  водородом, выделяющимся в реакции металлического цинка с хлороводородной кислотой.

Известные способы получения оксидных титановых бронз предполагают продолжительное спекание  $\text{TiO}_2$  с солями внедряемого металла в восстановительной атмосфере при температурах выше 1000°C. Предлагаемый нами метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при малых энергетических затратах характеризуется высокими температурами процесса, большими скоростями распространения фронта реакции и структурирования продукта. Нами синтезированы тетрагональные бронзы состава  $\text{K}_x\text{TiO}_2$ ,  $\text{Rb}_x\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cs}_x\text{TiO}_2$  ( $x = 0,06\text{--}0,13$ ) в режиме СВС. При этом в качестве экзотермической смеси использовалась смесь  $\text{CuO}$  и металлического титана.

С целью идентификации продуктов синтеза образцы подвергали рентгенофазовому анализу. Во всех случаях получены индивидуальные вещества, формульный состав которых установлен по результатам химического анализа.

Сравнение рентгенограмм продуктов синтеза и исходных веществ, сопоставление с литературными данными, а также индентификация рентгенограмм и расчет параметров ячеек позволили описать структурные преобразования, происходящие при синтезе бронз. Полученные нами молибденовые бронзы, содержащие натрий и калий, а также водородные бронзы, характеризуются слоистыми структурами. При образовании бронзы симметрия решетки сохраняется либо понижается по сравнению с исходным оксидом.

Образование каркасных вольфрамовых бронз, наоборот, сопряжено с повышением симметрии решетки базисного оксида. Из орторомбического  $\text{WO}_3$  получены тетрагональные и гексагональные продукты. Тетрагональные вольфрамовые бронзы, содержащие натрий и калий, не являются изоструктурными.

В процессе синтеза титановой бронзы в волне горения происходит перестройка тетрагональной структуры рутила в тетрагональную структуру типа голландита. Обе структуры характеризуются наличием цепей октаэдров  $\text{TiO}_6$  с сочленением октаэдров по ребрам. Цепи, в свою очередь, связываются друг с другом вершинами, образуя трехмерный каркас. Однако мотив расположения цепей октаэдров в базисном оксиде и бронзе различный. Структура бронзы, имеющая пустоты туннельного типа, стабилизируется, по видимому, за счет присутствия в пустотах крупных ионов калия.

Спектры диффузного отражения, записанные на спектрофотометре SPECORD M-40 в диапазоне длин волн 220 – 930 нм для бронз состава  $\text{H}_x\text{MoO}_3$ , позволяют охарактеризовать их электронную структуру. Сравнение спектров отражения поликристаллических образцов бронзы и оксида  $\text{MoO}_3$ , а также сопоставление полученных спектров со спектрами поглощения тонких слоев нестехиометрического и стехиометрического  $\text{WO}_3$  указывает на тот факт, что спектры отражения молибденовых бронз имеют тот же характер, что и спектры поглощения фактически «нулевых» вольфрамовых бронз. Полосы диффузного отражения бронзы в интервалах 420–430 и 590–600 нм, по видимому, можно приписать d-d-переходам  $4d^1$ -электрона молибдена (V). Для молибденовых бронз разного состава и с различной долей молибдена (V) интенсивность этих полос по понятным причинам различна. Интенсивные полосы в спектрах бронзы и  $\text{MoO}_3$  в ближней УФ-области можно связать с переходами электронов из валентной зоны, образованной в основном 2p-орбиталями кислорода, на более высокие, например, вакантные 5s-орбитали молибдена (VI).

Исследование химической устойчивости полученных бронз показало, что они стабильны на воздухе при комнатной температуре, индифферентны по отношению к растворам кислот-неокислителей. Молибденовые и, частично, вольфрамовые бронзы разлагаются кислотами-окислителями, те и другие быстро и полностью разлагаются под действием аммиачного раствора нитрата серебра. Титановые бронзы устойчивы даже при кипячении в растворах реагенто-окислителей. В ряду Na–K–Rb наблюдается уменьшение химической устойчивости соответствующих бронз.

---

Работа представлена на научную заочную электронную конференцию «Приоритетные направления развития науки, технологий и техники» (15–20 марта, 2004 г.)