

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Косов Александр Валерьевич

**ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ ПРИ
ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ПОЛИВОЛЬФРАМАТНЫХ РАСПЛАВОВ**

Специальность 1.4.6. Электрохимия

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор
Зайков Юрий Павлович

Екатеринбург - 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| ГЛАВА 1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ..... | 12 |
| 1.1 Обзор литературы и обоснование выбора направлений исследования | 12 |
| 1.1.1 Оксидные вольфрамовые бронзы..... | 12 |
| 1.1.2 Электроосаждение ОВБ из расплавов | 18 |
| 1.1.3 Механизм электрокристаллизации ОВБ. Строение поливольфраматных расплавов | 22 |
| 1.2 Методики экспериментов..... | 30 |
| 1.2.1 Приготовление электролитов | 30 |
| 1.2.2 Измерение равновесных потенциалов | 31 |
| 1.2.3 Нестационарные электрохимические измерения | 34 |
| 1.2.4 Исследования морфологии и структуры осадков..... | 35 |
| 1.2.5 Определение каталитической активности..... | 36 |
| ГЛАВА 2. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ПОЛИВОЛЬФРАМАТНЫХ РАСПЛАВАХ | 37 |
| 2.1 Результаты экспериментальных исследований расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ | 38 |
| 2.2 Расчет энергий связи W–O | 43 |
| 2.3 Модель ионного строения поливольфраматного расплава | 46 |
| 2.4 Расчет равновесных концентраций ионов..... | 48 |
| 2.5 Выводы по главе..... | 53 |
| ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ | 55 |
| 3.1 Экспериментальные данные, полученные в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ | 55 |
| 3.1.1 Циклическая развертка потенциала | 55 |
| 3.1.2 Потенциостатические условия | 58 |
| 3.2 Математическое моделирование процессов, происходящих при электролизе поливольфраматного расплава | 63 |
| 3.2.1 Двухфазный осадок (ОВБ+W)..... | 63 |
| 3.2.2 Двухфазный осадок (две ОВБ с различным содержанием натрия)..... | 69 |
| 3.2.3 Неоднородное распределение натрия по объему кристалла ОВБ | 70 |
| 3.2.4 Параметры и процедура моделирования..... | 71 |

| | |
|---|-----|
| 3.3 Результаты компьютерного моделирования. Механизм роста и растворения натрий-вольфрамовой бронзы | 72 |
| 3.4 Выводы по главе..... | 84 |
| ГЛАВА 4. ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОВБ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ, НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ..... | 87 |
| 4.1 Формирование ОВБ на Pt (111) в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4-WO_3$ | 87 |
| 4.2 Изменение состава катодных продуктов на никелевой подложке при циклической развертке потенциала | 94 |
| 4.3 Гибридная система медь / оксид меди (I) / ОВБ..... | 101 |
| 4.4 Текстурирование кремниевых пластин в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4-WO_3$ | 109 |
| 4.5 Выводы по главе..... | 120 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 123 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..... | 125 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ..... | 128 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы

Оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) – нестехиометрические соединения с общей формулой M_xWO_3 ($M = Na, K$ в этой работе; $0 < x < 1$). Варьирование содержания щелочного металла в ОВБ позволяет в широких пределах менять их физико-химические характеристики, что обуславливает востребованность ОВБ в качестве катализаторов, инновационных материалов и медицинских препаратов, материалов для изготовления сенсоров, электро- и газохромных устройств.

Одним из наиболее перспективных способов синтеза ОВБ и многослойных гибридных систем на основе ОВБ является электроосаждение из поливольфраматных расплавов. Для этого способа характерны высокая скорость процесса, низкие капитальные и эксплуатационные затраты, возможность влиять на состав и структуру продукта.

В литературе имеются сведения о зависимостях структуры, оптических и электрических свойств ОВБ от содержания щелочного металла, об исследованиях структуры расплавленных вольфрамата и дивольфрамата натрия, смесей M_2O-WO_3 ($M = Na, K, Li$) с соотношением компонентов 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4, о синтезе ОВБ различной структуры электролизом расплавов, содержащих вольфраматы щелочных металлов и триоксид вольфрама. Наибольший вклад в изучение проблемы электрохимического получения ОВБ внесла группа под руководством академика А.Н. Барабошкина, исследовавшая закономерности формирования поли- и монокристаллических осадков ОВБ в гальваностатических условиях, влияние состава расплава, катодной плотности тока и температуры на состав и структуру ОВБ.

Однако механизм формирования ОВБ в поливольфраматных расплавах до сих пор изучен недостаточно. Есть несколько точек зрения на природу частиц, участвующих в катодном процессе, лимитирующие стадии, закономерности образования, роста и растворения ОВБ, которые в большинстве случаев не подкреплены учетом результатов, полученных как электрохимическими, так и

структурными методами. Существующие модели ионного состава не могут удовлетворительно описать факты, экспериментально установленные для расплавов, содержащих более 20-30 мол.% WO_3 . Нет моделей, позволяющих анализировать вольтамперограммы и хроноамперограммы в случае фазообразования, осложненного другими электрохимическими или химическими реакциями, при электролизе расплава без фонового электролита. Отсутствуют систематические данные о взаимодействии поливольфраматного расплава и ОВБ с подложкой, а также влияния материала катода на состав и морфологию осадков.

В связи с этим являются актуальными направления исследований, выполненных в настоящей работе, которые включают изучение механизмов и кинетики формирования ОВБ на различных подложках, разработку моделей процессов, протекающих в поливольфраматном расплаве и на границе электролит/электрод, синтез гибридных ОВБ-содержащих систем. Эти аспекты важны как для развития фундаментальных представлений об исследуемых системах, так и для эффективного управления процессом электрокристаллизации и получения ОВБ с заданными физико-химическими свойствами.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН “Фундаментальные исследования процессов, протекающих в ионных расплавах при синтезе соединений и получении металлов” (№ гос. рег. АААА-А16-116051110162-3), “Фундаментальные исследования электродных процессов в расплавах солей и электрохимический синтез новых материалов” (№ гос. рег. АААА-А19-119020190046-5 (0395-2019-0003)), “Фундаментальные исследования термодинамики и кинетики процессов в расплавах солей” (№ гос. рег. 122020100205-5), а также в рамках проектов комплексной программы УрО РАН 2015–2017: №15-6-3-21 “Разработка электрохимического метода получения наногибридных систем на основе многослойных структур, включающих различные подложки: Cu, Ni, Mo, W, Pt, C, Si с нанесенными на них оксидами и оксидными вольфрамowymi бронзами различных структур” (№ гос. рег. 115100710038) и №15-9-3-39 “Моделирование нуклеации и начальных стадий роста нанокристаллов металлов при электрокристаллизации” (№ гос. рег. 115100710034).

Цель работы

Установление механизма и кинетических закономерностей формирования кристаллов оксидных вольфрамовых бронз кубической и тетрагональной структуры при электролизе поливольфраматных расплавов.

Задачи

1. Исследовать ионный состав поливольфраматных расплавов $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$. Разработать модель, позволяющую рассчитать равновесные концентрации поливольфраматных ионов в расплавах, содержащих от 0 до 55 мол.% триоксида вольфрама.

2. Экспериментально исследовать закономерности роста и растворения ОББ-содержащих осадков на индифферентном электроде в расплавах $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ и $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4(1:1)\text{--WO}_3$.

3. Создать математическую модель процессов, происходящих в расплаве, и на границах электролит/индифферентный электрод, электролит/натрий-вольфрамовая бронза.

4. Выполнить компьютерное моделирование роста и растворения осадка, содержащего ОББ кубической структуры. Определить механизм формирования и растворения осадка и рассчитать кинетические параметры скоростьопределяющих стадий.

5. Экспериментально изучить закономерности формирования гибридных систем, содержащих ОББ тетрагональной структуры, на медной и никелевой подложках при электролизе расплава $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4(1:1)\text{--WO}_3$. Измерить катализную активность гибридной системы $\text{Cu/Cu}_2\text{O/OBB}$.

6. Определить механизм и оптимальные параметры текстурирования кремниевых пластин для солнечных батарей в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4(1:1)\text{--WO}_3$.

Научная новизна

1. Предложена модель ионного состава поливольфраматных расплавов, учитывающая существование вольфрамсодержащих анионов WO_4^{2-} , $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$ и катионов WO_2^{2+} . Найдены равновесные концентрации этих

ионов, ионов O^{2-} и Na^+ в расплавах $Na_2WO_4-WO_3$ с мольной долей WO_3 до 0.55 при 983–1073 К с учетом изменения плотности расплавов. Рассчитаны зависимости равновесного содержания щелочного металла в ОББ от мольной доли WO_3 в расплаве.

2. Впервые разработаны математические модели для расчета зависимостей тока от перенапряжения или времени при росте и растворении осадка, состоящего из Na_xWO_3 и металлического вольфрама или двух ОББ различного состава. Предложена модель для описания растворения кристалла Na_xWO_3 с неоднородным распределением натрия.

3. Установлен механизм роста и растворения кристаллов натрий-вольфрамовой бронзы в процессе электролиза расплава $Na_2WO_4-WO_3$. Рассчитаны константы скоростей реакций, вносящих вклад в формирование и растворение ОББ, поверхностные концентрации, профили концентраций и эффективные коэффициенты диффузии низших восстановленных форм, плотность зародышей на электроде и зависимости размеров кристаллов Na_xWO_3 от времени.

4. Предложен экспериментальный способ анализа циклических вольтамперограмм и механизма формирования ОББ на взаимодействующих подложках. Изучена катализная активность гибридной системы $Cu/Cu_2O/OBB$, впервые полученной электролизом расплава $K_2WO_4-Na_2WO_4(1:1)-WO_3$.

5. Впервые предложен метод текстурирования поверхности кремниевых пластин в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4(1:1)-WO_3$. Определен механизм взаимодействия подложки с расплавом и ОББ. Исследовано влияние условий катодной обработки (потенциала, времени электролиза, состава расплава и температуры) на текстуру и плотность фототока кремниевых образцов.

Теоретическая значимость работы

Разработаны новые модели, описывающие ионные равновесия в широком диапазоне составов поливольфраматного расплава и процессы в электролите и на поверхности индифферентного электрода, которые приводят к формированию одно- или двухфазного электродного осадка в потенциостатических и потенциодинамических условиях.

Получены новые данные о равновесиях и взаимодействиях в ионных расплавах, механизмах и кинетических закономерностях гетерогенного фазообразования, осложненного протеканием других электрохимических и химических процессов, механизмах взаимодействия поливольфраматных расплавов и ОВБ с различными подложками.

Практическая значимость работы

Предложен подход, позволяющий рассчитать равновесный состав натрий-вольфраматных бронз кубической структуры.

Разработаны модели для анализа экспериментальных хроноамперограмм и вольтамперограмм, пригодные для установления механизма и расчета кинетических параметров. Предложенные модели перспективны для определения оптимальных условий синтеза ОВБ кубической структуры заданного состава.

Выявлены условия электрохимического синтеза гибридных систем, содержащих ОВБ тетрагональной структуры, на никелевой и медной подложках в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4-WO_3$.

Определены параметры текстурирования кремниевых пластин в поливольфраматном расплаве, позволяющие повысить их фотоэлектрические характеристики.

Методология и методы исследования

Работа включает эксперименты по изучению ионных равновесий в поливольфраматных расплавах, определению закономерностей осаждения ОВБ на индифферентных и взаимодействующих подложках, синтезу гибридных ОВБ-содержащих структур. Для исследований, выполненных в расплаве $Na_2WO_4-WO_3$, созданы математические и компьютерные модели.

При проведении электрохимических измерений использовали методы циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и ЭДС. Для аттестации образцов применяли методы сканирующей электронной микроскопии, сопряженной с микрорентгеноспектральным анализом, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, эллипсометрии. Для контроля состава исходных реагентов и кремниевых пластин использовали атомно-

эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой. Плотность расплавов измеряли методом гидростатического взвешивания. При изучении каталазной активности образцов использовали метод йодометрического титрования.

Положения, выносимые на защиту

1. Модель ионного состава расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ с мольной долей WO_3 от 0 до 0.55 и результаты расчета равновесных концентраций ионов и равновесного состава ОББ.

2. Математические модели для расчета токового отклика при росте и растворении осадков, содержащих ОББ кубической структуры, учитывающие массоперенос в пределах диффузионного слоя к поверхности электрода и к зародышам, наиболее вероятные химические и электрохимические реакции, протекающие в расплаве, на поверхности электрода и новых фаз, омическое падение потенциала.

3. Результаты компьютерного моделирования, позволяющие определить механизм роста и растворения кристаллов Na_xWO_3 , кинетические параметры процесса.

4. Результаты экспериментального исследования закономерностей формирования ОББ кубической и тетрагональной структуры, гибридных ОББ-содержащих систем.

5. Механизм и условия текстурирования кремниевых пластин в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4(1:1)\text{--WO}_3$.

Личный вклад автора

Планирование и постановка электрохимических экспериментов, разработка математических моделей, разработка программных кодов с возможностью фитинга параметров моделей по экспериментальным данным и реализация компьютерного моделирования, анализ экспериментальных данных и результатов расчета, выводы и оформление результатов выполнены лично автором. Постановка задач осуществлялась автором совместно с научным руководителем д.х.н. Ю.П. Зайковым. Исследования морфологии и структуры образцов выполнены в ЦКП

“Состав вещества” (ИВТЭ УрО РАН), измерение плотности расплавов – к.х.н. А.О. Худорожковой, DFT-расчеты – А.С. Воробьевым, измерение плотности фототока – А.М. Леоновой и Н.М. Леоновой (УрФУ), измерение каталазной активности – Ю.В. Микушиной (ИОС УрО РАН).

Достоверность результатов обеспечивается применением современного сертифицированного оборудования и программного обеспечения, аттестованных методик измерений и расчетов, использованием математико-статистических методов для определения погрешностей данных.

Апробация работы

Основные результаты и положения исследований были представлены на российских и международных конференциях: “Приоритетные направления развития науки, технологий и техники” (Рим, Италия, 2015, 2016, 2017, 2018); XXVI Российской молодежной научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Екатеринбург, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017); конференции “Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов” памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова (Москва, 2017); XVIII Российской конференции по физической химии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2020); Международной научно-технической конференции молодых учёных “Инновационные материалы и технологии – 2021” (Минск, Беларусь, 2021).

Публикации

По результатам исследований опубликовано 9 статей в российских и международных журналах из списка ВАК и 11 тезисов докладов в материалах российских и международных конференций, получено 3 патента РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников. Диссертация изложена на 145 страницах,

содержит 57 рисунков, 12 таблиц; в списке использованных источников 168 публикаций отечественных и зарубежных авторов.

В первой главе детально проанализированы литературные данные, касающиеся состава, структуры и свойств ОББ, строения исследуемых расплавов, электрохимического способа получения ОББ, состава катодных продуктов и механизмов формирования ОББ в расплавах, а также описаны методики исследований. Вторая глава посвящена моделированию ионных равновесий в расплавах $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ с мольной долей триоксида вольфрама от 0 до 0.55 и расчету равновесных концентраций ионов с учетом измеренных концентрационных зависимостей ЭДС, а также температурных и концентрационных зависимостей плотности расплавов. В третьей главе приведены экспериментальные результаты, математическая модель и результаты компьютерного моделирования токового отклика при образовании, росте и растворении кристаллов натрий-вольфрамовой бронзы на индифферентном Pt(111) электроде в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$, на основании чего предложен механизм и рассчитаны кинетические параметры процесса. В четвертой главе представлены результаты исследования формирования ОББ тетрагональной структуры или ОББ-содержащих гибридных систем в расплавах $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4(1:1)\text{--WO}_3$ на индифферентной Pt(111) и взаимодействующих (Ni, Cu, Si) подложках, а также результаты измерения каталитической активности гибридной системы Cu/Cu₂O/OББ и текстурирования кремниевых пластин в поливольфраматных расплавах.

ГЛАВА 1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Обзор литературы и обоснование выбора направлений исследования

1.1.1 Оксидные вольфрамовые бронзы

Оксидными вольфрамовыми бронзами (ОВБ) принято называть соединения с общей формулой M_xWO_3 , где M – преимущественно металл первой или второй групп Периодической системы Менделеева (в этой работе M – Li, Na, K) и $0 < x < 1$. Впервые ОВБ были получены Фридрихом Вёлером в 1823 году при пропускании водорода над нагретой смесью вольфрамата натрия и триоксида вольфрама [1–3]. Образовавшиеся блестящие кристаллы были похожи на металлические бронзы, что предопределило их название. В 1838 году Огюст Лоран синтезировал калиевые ОВБ [1]. Тот же тип соединений позже был получен другими способами, в том числе в 1867 году посредством электровосстановления расплавленных вольфраматов [1,4]. Уже в ранних исследованиях было отмечено, что цвет кристаллов ОВБ может меняться при варьировании состава реакционной смеси. Объяснение этому было дано в работах Гуннара Хёгга [5,6], в которых впервые было доказано, что общей формулой натрий-вольфрамовых бронз является Na_xWO_3 . Рентгеноструктурные исследования ОВБ с $x \geq 0.32$ показали, что в золотисто-желтой бронзе x близко к 1 (содержит ионы W^{5+} и имеет структуру перовскита (рисунок 1а)), а переход от желтого цвета через красный к фиолетовому сопровождается постоянным уменьшением x и параметра решетки a . Поэтому потемнение цвета ОВБ Хёгг связал с появлением ионов W^{6+} и вакансий в исходной решетке натрия [5,6]. Браун и Бэнкс [7] нашли зависимость параметра решетки кубической фазы от x в виде $a = (3.7845 + 0.0820x)$ Å при $0.4 < x < 1$, адекватность которой позднее была подтверждена методом дифракции нейтронов [8]. В работе [6] было описано формирование синих игольчатых кристаллов тетрагональных бронз состава $Na_{0.2-0.3}WO_3$ в процессе катодного восстановления на платине из расплава $Na_2WO_4 - 2WO_3$ при 1073 К. Бримм с соавт. [9] изучили условия образования смешанных натриево-калиевых вольфрамовых бронз тетрагональной

и гексагональной структуры. Магнели с соавт. [10] нашли параметры тетрагональной ОВБ $\text{Na}_{0.10}\text{WO}_3$ (фаза П1). В калиевой системе Магнели обнаружил не только тетрагональную фазу Хёгга-Магнели (фаза ПII), но также и гексагональную [11,12]. Было установлено, что верхний предел существования тетрагональной фазы для калиевых ОВБ выше, чем для натриевых ($x = 0.57$ вместо $x = 0.38$), а для ОВБ, содержащих и калий, и натрий, это значение равно 0.56 [9]. В случае литий-вольфрамовых бронз были получены кубическая ($0.28 < x < 0.57$) и тетрагональная фазы [13,14]. Рибник, Пост и Бэнкс [15] впервые исследовали натриевые ОВБ во всем диапазоне x и построили фазовую диаграмму Na_xWO_3 , демонстрирующую переходы искаженных перовскитов в последовательности моноклинный \rightarrow орторомбический \rightarrow тетрагональный (П1), а также области гомогенности и сосуществования двух тетрагональных фаз (П1 и ПII) и кубической (С) фазы (П1+ПII \rightarrow ПII \rightarrow ПII+С \rightarrow С).

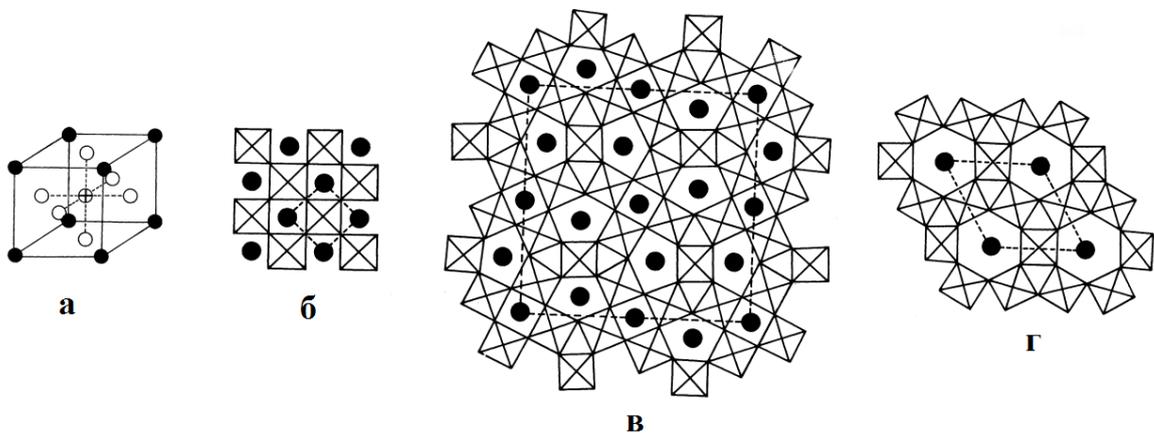


Рисунок 1.1 – Перовскитная структура NaWO_3 (а). Кубическая (б), тетрагональная П (в) и гексагональная (г) структура ОВБ в проекции 001 [16,17]. Условные обозначения: \oplus – W, \circ – O, \bullet – M (эти позиции заняты случайным образом при $x < 1$), \boxtimes - тетраэдр WO_6 , --- граница элементарной ячейки.

Анализ полученных рентгеноструктурных и нейтронографических данных позволил выявить основные особенности кристаллических структур вольфрамовых бронз [15–19]. Во-первых, формирование всех структур базируется на соединенных вершинами октаэдрах WO_6 (два соседних октаэдра имеют один общий мостиковый атом кислорода). Во-вторых, по мере уменьшения значения x в

M_xWO_3 симметрия структуры снижается и наблюдается переход от кубической (рисунок 1.1б) к тетрагональной (рисунок 1.1в) и гексагональной (рисунок 1.1г) «туннельным» структурам. Тетрагональная фаза ТI имеет перовскито-подобную структуру, расположение октаэдров WO_6 аналогично представленному на рисунке 1.1б, разница заключается в изменении параметров решетки из-за деформации октаэдров, вызванной смещением атомов вольфрама при $x < 0.1$ для Na_xWO_3 и $x < 0.3$ для Li_xWO_3 [20]. Наиболее сложной является тетрагональная структура ТII ($x < 0.6$), которая содержит три типа каналов, образованных трех-, четырех- и пятичленными кольцами октаэдров WO_6 . Положения внутри этих пустот, которые могут быть заняты ионами щелочного металла, имеют координационные числа 9, 12 и 15, соответственно. Искажения октаэдров в структуре ТII зависят от M и менее выражены в K_xWO_3 [21]. В бронзах гексагональной структуры ($x < 0.33$) каналы образованы шестичленными кольцами, состоящими из связанных вершинами октаэдров WO_6 , а ионы M^+ , находящиеся внутри этих туннелей, имеют координационное число 18. Кроме того, образование конкретной структуры во многом зависит от радиуса иона. Геометрия канала определяет его размер (0.129, 0.157 и 0.189 нм для квадратных, пентагональных и гексагональных каналов, соответственно [17]) и ограничивает максимальный радиус катиона щелочного металла (радиусы Li^+ , Na^+ , K^+ равны 0.076, 0.097 и 0.133 нм, соответственно), который может в нем поместиться. Поэтому Li_xWO_3 и Na_xWO_3 образуют кубические и тетрагональные структуры, а K_xWO_3 , $K_xLi_yWO_3$, $K_xNa_yWO_3$ – тетрагональные и гексагональные [15,16,19]. При увеличении температуры значение x , при котором наблюдается переход от более низкой симметрии к более высокой уменьшается [15,19].

Электрические, оптические, магнитные свойства ОБВ зависят от x и M . Монокристаллы M_xWO_3 с $x > 0.25$ обладают металлической проводимостью, их удельное сопротивление очень низкое ($\rho_0 \sim 10^{-4}$ – 10^{-5} Ом·см при 298 К) и линейно увеличивается с ростом температуры T [7,16,18]. Исследование эффектов Холла и Зеебека подтвердило, что подвижность носителей близка к подвижности

свободных электронов в зоне проводимости типичного металла и каждый атом M отдает один электрон в зону проводимости [22]. С другой стороны, туннельная структура ОВБ может обеспечивать наряду с электронным и эффективный ионный перенос [23,24]. При $x > 0.75$ удельное сопротивление слабо зависит от x [25] из-за непрямого перекрытия t_{2g} орбиталей вольфрама с p_π орбиталями кислорода [3,18]. Подобный вывод был сделан и на основе анализа расчетов зонной структуры кубических Na_xWO_3 [26]. При $x < 0.25$ удельное сопротивление уменьшается с повышением температуры ($\ln\rho_0 \sim 1/T$), что типично для полупроводников. Полупроводниковые свойства этих ОВБ были объяснены локализацией d электронов в пределах $5dt_{2g}$ орбиталей вольфрама вследствие искажений решетки ОВБ сегнетоэлектрического типа при малых x [3,14,18]. При $x \leq 0.025$ Na_xWO_3 являются диэлектриками из-за сильного разупорядочения и дальнедействующего кулоновского взаимодействия электронов проводимости, вызванного случайным распределением малого количества ионов Na^+ в решетке WO_3 [27,28]. Тетрагональные и гексагональные бронзы могут обладать сверхпроводимостью [18,29–32]. Цветовая гамма и металлический блеск ОВБ являются результатом высокой отражательной способности в ИК-диапазоне из-за межзонных переходов свободных электронов с резким падением отражательной способности на частоте выше плазменной. Эта частота находится в видимой области спектра и ее точное значение зависит от концентрации свободных электронов, поэтому цвет M_xWO_3 зависит от x [33,34]. В тетрагональных ТП натрий- и калий-вольфрамовых бронзах была выявлена анизотропия электрических и оптических свойств, связанная с большей подвижностью электронов в направлении c элементарной ячейки (вдоль оси игольчатого кристалла), по сравнению с направлением ab [21].

Сочетание разнообразных электрофизических свойств с высокой коррозионной стойкостью (M_xWO_3 не растворяются в воде и очень устойчивы к кислотам), селективностью к определённым сортам катионов в водных растворах, значительным диапазоном изменения цвета и т.д. [9,20,35] обеспечивает возможность использования ОВБ в различных областях. Бронзы востребованы в

аналитической химии [35,36], в качестве материалов с электрохромными [23,37], плазмонными [38,39], экранирующими в ближнем ИК-диапазоне [40,41] свойствами, сорбентов для очистки водных растворов от радиоактивных изотопов стронция и цезия [42,43], при разработке инновационных биомедицинских [44] и автоэмиссионных [45,46] приложений, компонентов антикоррозионных покрытий [47] и т.д.

В литературе нет единой позиции по вопросу о перспективах использования ОВБ в качестве катализатора [16,48–55]. Авторами [9] было установлено, что кубическая натрий-вольфрамовая бронза обладает каталитической активностью в отношении разложения муравьиной кислоты, но практически не влияет на процесс дегидрирования *n*-гептана. Однако, при переходе через границу составов, соответствующих металлическому и полупроводниковому поведению ОВБ, может наблюдаться заметное изменение активности вольфрамовых бронз щелочных металлов, причем характер активности мало зависит от *M* [16]. В работе [49] сообщалось о применении пучков нанопроволок натрий-вольфрамовой бронзы в качестве фотокатализаторов для очистки воды. Вакарин с соавт. [50,51] показали, что катализная активность порошка гексагональной ОВБ, представляющего собой совокупность микрокристаллов $K_xLi_yWO_3$, состоящих из вытянутых в направлении $\langle 0001 \rangle$ наногл толщиной 30-100 нм, на порядок выше, чем у порошков микрокристаллических ОВБ кубической и тетрагональной структур. Кинетические исследования модельного процесса обессеривания нефтепродуктов – перекисного ($H_2O_2/HCOOH$) окисления бензотиофена в толуоле подтвердили высокую результативность этого катализатора [52,53].

Эффективность катализаторов, содержащих ОВБ, может быть существенно повышена путем создания гибридных систем. Удельная конверсия и начальная скорость разложения пероксида водорода в случае каталитической системы «гексагональные ОВБ (нановискеры $K_xLi_yWO_3$ и калий-вольфрамовые бронзы с изоструктурной формулой $K_{0.33}W_{0.94}O_3$) – угольная ткань» почти в 30 раз превышает аналогичные показатели для нанопорошка гексагональной ОВБ [54].

Комбинация плазмонных металлических наноструктур с полупроводниковыми фотокатализаторами может улучшить их фотокаталитическую эффективность за счет увеличения поглощения света и разделения зарядов [55]. В частности, было показано, что Na_xWO_3 с электронной проводимостью является легко синтезируемой и недорогой заменой благородным металлам, которые обычно используются в плазмонных фотокатализаторах. Наноконпозиты $\text{Na}_x\text{WO}_3 + \text{TiO}_2$, содержащие полупроводниковый ($x < 0.25$) и/или металлический ($x > 0.25$) Na_xWO_3 , были использованы для разложения родамина R6G при освещении видимым и ближним инфракрасным светом. Лучшую фотокаталитическую активность показал образец со смесью обоих типов Na_xWO_3 , что объясняется, по мнению авторов, комбинированным влиянием межзонных переходов и процессов, усиленных плазмоникой.

В работе [56] была исследована каталитическая активность образцов оксидных вольфрамовых бронз $\text{M}_{0.3}\text{WO}_3$ в отношении процесса окисления (снижения температуры воспламенения) продуктов неполного сгорания углеродсодержащих материалов. Исследования в атмосфере 5% O_2/He показали, что наибольшую активность имеют калиевые и литиевые ОББ гексагональной и тетрагональной Tl структуры, соответственно. Эти образцы обладали также наименьшей работой выхода электрона, что могло способствовать миграции кислорода из объема на поверхность кристаллов ОББ. Наличие корреляции между каталитической активностью (по отношению к окислению сажи) и электродонорными свойствами было объяснено влиянием структуры ОББ, в т.ч. разными искажениями октаэдров WO_6 и разными координационными числами для катионов щелочных металлов, расположенных внутри туннелей различного сечения.

Синтез ОББ может быть выполнен различными способами [57], включая восстановление водородом [2,3], метод Страуманиса [58] (взаимодействие порошков вольфрамата щелочного металла, триоксида вольфрама и вольфрама в вакууме при высоких температурах) [9,30,33,38,39], твердофазный [15,40], механохимический [47,59], гидротермальный [60,61], химическое восстановление

в растворе или расплаве [43,62,63], термический с индуктивно-связанной плазмой [64], электрохимический [6,14,23,24,30,31,50–54,65–67] и др.

1.1.2 Электроосаждение ОВБ из расплавов

Электроосаждение из расплавов – один из наиболее перспективных методов получения ОВБ и многослойных ОВБ-содержащих гибридных систем на проводящих подложках. Основными преимуществами этого способа являются высокая скорость процесса, относительно простое аппаратное оформление, возможность изменения состава и структуры осадков путем варьирования параметров электролиза, невысокая себестоимость продукта [51,65,67].

Для электроосаждения ОВБ могут быть использованы различные расплавы. Впервые электролиз оксидно-солевого расплава был применен для получения кубических натрий-вольфрамовых бронз Шайблером в 1860 году [68,69]. Ворожбит [70,71] использовала оксидно-хлоридные расплавы $M_2WO_4-WO_3-MCl$ для осаждения ОВБ в виде покрытий, а также порошков различного состава, структуры и степени дисперсности. Шурдумов [72,73] получал порошки ОВБ электролизом высоковязких расплавов $NaPO_3-Na_2WO_4-WO_3$ и $MCl-MPO_3-WO_3$. Однако стоит отметить, что основным недостатком оксидно-хлоридных электролитов является их нестабильность, связанная с высокой активностью компонентов (образование летучих оксихлоридов, диспропорционирующих при повышении температуры с выделением свободного хлора) [70]. Фосфорсодержащие расплавы могут приводить к загрязнению продуктов фосфором, подвержены стеклованию, а плохая растворимость вольфрамат-фосфатных соединений затрудняет удаление остатков электролита водой [70]. Сиенко и Труонг [14] в качестве исходных компонентов для приготовления электролита, пригодного для получения кристаллов Li_xWO_3 , использовали Li_2CO_3 и WO_3 ; при нагреве карбонат лития разлагался с выделением углекислого газа и электроосаждение вели в $Li_2WO_4-WO_3$.

В большинстве случаев в качестве электролита используют поливольфраматные расплавы $M_2WO_4-WO_3$ или $M_2^IWO_4 - M_2^{II}WO_4 - WO_3$. Преимуществами этих расплавов являются стабильность, возможность вести электролиз на воздухе, более низкие рабочие температуры, чем в чисто оксидных электролитах, относительно хорошая растворимость в воде [65].

В работах [6,24,30,31] исследовалась структура, физические и химические свойства электроосажденных из расплавов $M_2WO_4-WO_3$ монокристаллов ОВБ. Вакарин [67,74] изучал формирование и ориентированный рост кристаллов ОВБ при электролизе поливольфраматных расплавов, показал возможность управления габитусом монокристаллов, выявил анизотропию электрических свойств гексагональных литий-калиевых ОВБ, определил закономерности конкурентного роста кристаллов ОВБ различной структуры и условия формирования игольчатых нанокристаллических ОВБ [67,75] и тонких пленок ОВБ [76], предложил электрохимические способы получения высокоэффективных гибридных каталитических систем модифицированный углерод/ОВБ [54]. Хуболов [77–79] получал порошки и монокристаллы ОВБ электролизом расплавов $M_2WO_4-WO_3$, применял анодное растворение вольфрамового напыления для изготовления тонких пленок ОВБ в этих расплавах, изучал электрохромные свойства монокристаллов ОВБ кубической структуры после их анодной обработки, использовал полученные порошки бронз в качестве исходных материалов для электровакуумного нанесения тонкопленочных покрытий ОВБ для оптоэлектроники.

Дробашева и Спицын [66,80] исследовали одно- и двухщелочные ОВБ, осажденные электролизом расплавов поливольфраматов щелочных элементов. Было установлено, что на содержание щелочного металла может влиять не только состав расплава, но и сила тока, температура и материал подложки [80]. Особое внимание было уделено составлению диаграмм плавкости тройных систем $M_2^IWO_4 - M_2^{II}WO_4 - WO_3$, что позволило обоснованно выбирать режим электролиза для получения бронз различного состава и структуры. Были

синтезированы все виды двушелочных бронз $M_x^I M_y^{II} WO_3$ и изучены их свойства [66,81–83], в т.ч. типы кристаллических структур, коррозионная устойчивость в концентрированных растворах кислот и щелочей, температурная зависимость электропроводности спеченных мелкодисперсных порошков ОББ, микротвердость и удельная магнитная восприимчивость бронз разного состава.

Наиболее полное и систематическое описание закономерностей электроосаждения ОББ из поливольфраматных расплавов было выполнено группой под руководством академика А.Н. Барабошкина [65,67,84–88], изучившей зависимости состава и структуры катодных продуктов от состава расплава, катодной плотности тока и температуры.

В работе [84] при исследовании системы $Na_2WO_4-WO_3$ было установлено, что увеличение температуры и уменьшение плотности тока приводит к укрупнению кристаллов ОББ, а увеличение концентрации триоксида вольфрама – к уменьшению содержания натрия в бронзе, изменению цвета, структуры и фазового состава натрий-вольфраматных бронз. При концентрации WO_3 от 10 до 50 мол.% формируются кристаллы Na_xWO_3 с $0.93 \leq x \leq 0.61$ со структурой перовскита, цвет которых с уменьшением x меняется от золотисто-желтого до красного, в то время как в расплаве с 67 мол.% WO_3 могут образовываться черная тетрагональная (ТII) $Na_{0.28}WO_3$ при 800–850°C, либо ее смеси с синей кубической $Na_{0.34}WO_3$ при 900°C или черной тетрагональной (ТИ) $Na_{0.10}WO_3$ при 1000°C. Было отмечено, что отношение натрия к вольфраму в бронзе в 1.6-1.7 раза меньше, чем в расплаве. Выход по току был близок к теоретическому, рассчитанному из предположения, что вольфрам в расплаве находится в шестивалентном состоянии. Области катодного выделения бронз, WO_2 и W, совмещенные с диаграммой плавкости этой системы, приведены на рисунке 1.2.

Аналогичные исследования в расплавах $Li_2WO_4-WO_3$ и $K_2WO_4-WO_3$ были выполнены в работах [85,86]. Было показано, что в литиевой системе область осаждения бронз значительно уже, чем в натриевой, и сдвинута в область высоких концентраций триоксида вольфрама в расплаве. При 45–50 мол.% WO_3 в интервале

температур 800–900°C образуются темно-синие или сине-фиолетовые кристаллы Li_xWO_3 с $0.38 \leq x \leq 0.50$ со структурой перовскита (значение x увеличивается с ростом температуры), при 60 мол.% WO_3 и 900–950°C – черно-синие $\text{Li}_{0.37}\text{WO}_3$ или $\text{Li}_{0.38}\text{WO}_3$, при 70 мол.% WO_3 и 950–1000°C – черные тетрагональные (ТI) кристаллы $\text{Li}_{0.30}\text{WO}_3$. В калиевой системе при 40 мол.% WO_3 и 750°C формируются темно-синие тетрагональные кристаллы $\text{K}_{0.57}\text{WO}_3$, при 47 мол.% WO_3 в интервале температур 650–750°C – красно-фиолетовые иглы $\text{K}_{0.54}\text{WO}_3$ или $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3$ структуры ТII, а при 60–70 мол.% WO_3 и 800–1000°C – черные пластинки $\text{K}_{0.31}\text{WO}_3$ гексагональной структуры.

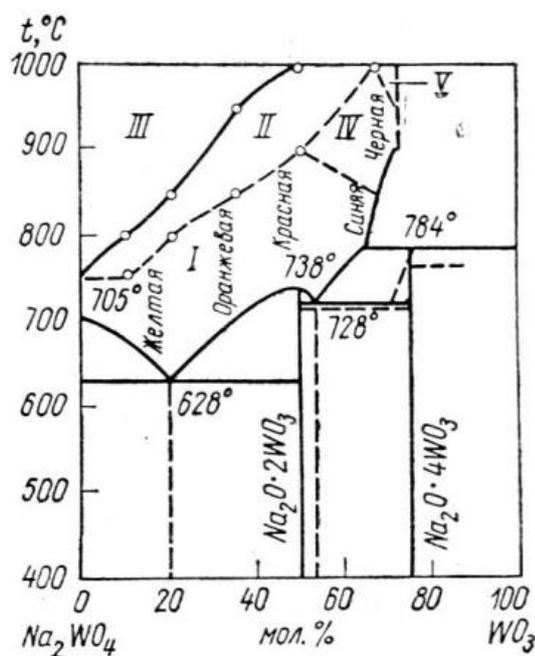


Рисунок 1.2 – Состав катодных продуктов в системе Na_2WO_4 - WO_3 : ОББ (I), $\text{W} + \text{ОББ}$ (II), W (III), смесь двух ОББ (IV), WO_2 (V) [84]. Осадки получены на Ni подложке при плотности тока $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

При исследовании катодных продуктов в смешанных расплавах Na_2WO_4 - M_2WO_4 - WO_3 [65] было установлено, что нет заметного изменения границ областей выделения ОББ по сравнению с найденными в системе Na_2WO_4 - WO_3 , но основным продуктом являются ОББ состава $\text{Na}_x\text{M}_y\text{WO}_3$. Было обнаружено аномальное вхождение добавляемых катионов в состав двойных ОББ, а именно: при одинаковой концентрации WO_3 в расплаве общее содержание катионов значительно меньше, чем в натрий-вольфрамовой бронзе; с увеличением

концентрации WO_3 доля M^+ в бронзе растет в противоположность доле Na^+ . Повышению доли M^+ способствует рост температуры и содержания M_2WO_4 . Увеличение температуры также приводит к сдвигу равновесных потенциалов бронз в отрицательную сторону. Обобщение результатов исследований в тройных расплавах позволило установить положения температурных и концентрационных границ областей существования различных продуктов и для системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ (рисунок 1.3).

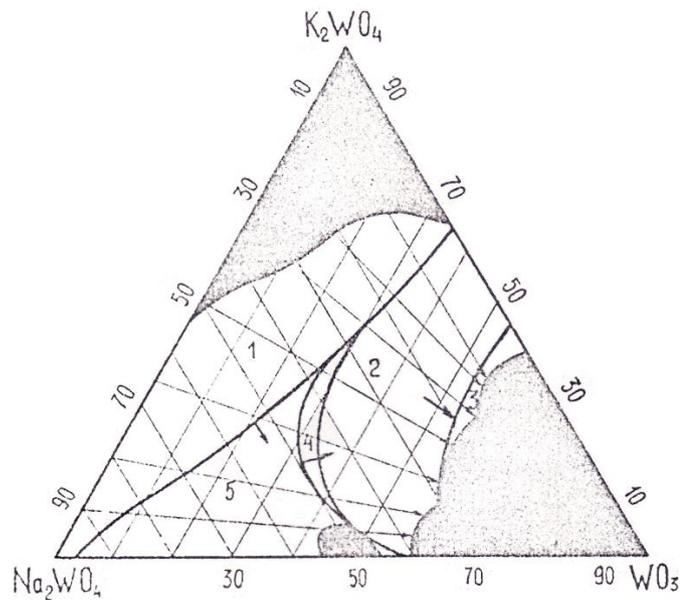


Рисунок 1.3 – Области выделения различных катодных продуктов из расплавов системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ при 700°C : 1 – вольфрам, 2 – тетрагональные ОВБ, 3 – гексагональные ОВБ, 4 – кубические + тетрагональные ОВБ, 5 – кубические ОВБ [65].

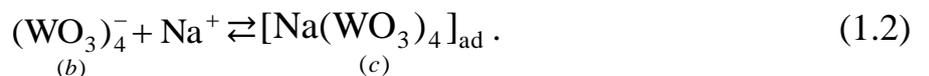
1.1.3 Механизм электрокристаллизации ОВБ. Строение поливольфраматных расплавов

В литературе имеются различные точки зрения на механизмы электроосаждения и растворения ОВБ, природу частиц, принимающих участие в процессе образования бронз.

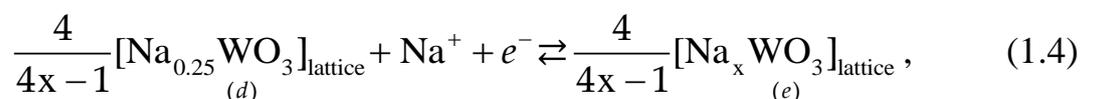
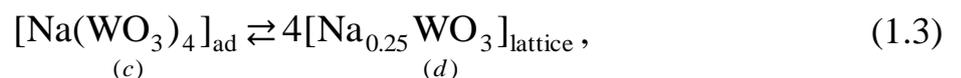
Бэнкс с соавт. [89] исследовали процесс электровосстановления в расплавах $\text{M}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ методом вольтамперометрии. Эксперименты были выполнены при 750°C в атмосфере аргона, рабочий электрод представлял собой платиновый шарик, электрод сравнения $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ был отделен от расплава непористой

проводящей фарфоровой перегородкой. На зависимостях потенциала полуволны (волна соответствовала образованию бронзы в расплавах, содержащих до 2 мол.% триоксида вольфрама) или потенциала разложения (этот потенциал отвечал резкому росту тока, связанному с образованием бронзы) от логарифма концентрации WO_3 были обнаружены несколько прямолинейных участков, по наклону которых было рассчитано количество электронов. На основании этого расчета авторы заключили, что в расплавах $Na_2WO_4-WO_3$ и $Li_2WO_4-WO_3$ при 0–15 мол.% WO_3 на катоде восстанавливаются мономеры; при 25–50 мол.% WO_3 в расплаве $Na_2WO_4-WO_3$ и 35–46 мол.% WO_3 в расплаве $K_2WO_4-WO_3$ – тетрамеры $(WO_3)_4$; при более высоких концентрациях триоксида вольфрама – $(WO_3)_{18}$. Авторы отметили также, что точки перегиба соответствуют эвтектическим составам. Выводы, сделанные в этой работе, однако, часто противоречат составу фактически формирующихся ОББ. Дополнительные исследования [90] выявили наличие волн или пика неустановленной природы, предшествующих процессу образования ОББ.

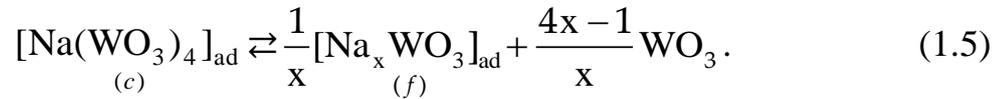
Фредлейн и Дамьянович [91] для описания механизма роста кубических кристаллов Na_xWO_3 , электроосажденных в расплаве $Na_2WO_4-WO_3$ на собственной подложке при $750^\circ C$ и медленном пропускании через ячейку аргона ($15 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$), использовали предположение, выдвинутое в работе [89] об участии в процессе тетрамеров:



Были предложены два возможных пути формирования ОББ с x от 0.6 до 0.8, первый из которых рассматривает последующий разряд натрия



а второй – потерю WO_3 либо непосредственно из решетки ОББ с низким содержанием натрия, либо из адсорбированных частиц до их встраивания в решетку:



Поскольку скорости осаждения и растворения ОББ зависели от перенапряжения (η), для анализа кинетики было использовано уравнение замедленного разряда в форме

$$i = -i_0 \left\{ \exp(-\eta F / \phi RT) (\beta z + \bar{\gamma}) - \exp(\eta F / \phi RT) [(1-\beta)z + \bar{\gamma}] \right\}, \quad (1.7)$$

где i и i_0 – плотность тока и плотность тока обмена, α и β – коэффициенты переноса заряда, ϕ – стехиометрический коэффициент лимитирующей стадии, z – общее число электронов, принимающих участие в этой стадии, $\bar{\gamma}$ и $\bar{\gamma}$ – общее число электронов, участвующих до и после лимитирующей стадии. Проверка гипотез о том, какой из процессов (1.3)–(1.6) является скоростьюопределяющим, не дала результата, авторы ограничились рассуждениями о возможном изменении механизма процесса, многообещающими исследованиями в области высоких перенапряжений и сложном механизме растворения бронзы. Более высокие анодные токи были интерпретированы как одновременное растворение бронзы и растворение натрия из осадка.

Рэндин [92,93] исследовал кинетику электрохимического осаждения и растворения $\text{Na}_x \text{WO}_3$ (x равно 0.89, 0.81 и 0.58) в расплавах $\text{Na}_2 \text{WO}_4$ – WO_3 , содержащих 10, 20 или 50 мол.% WO_3 , при 700–800°C гальваностатическим методом и методом измерения фарадеевского импеданса. Рабочий электрод и противоэлектрод были изготовлены из золота, электродом сравнения служил выращенный в исследуемом расплаве кристалл ОББ. На основании анализа полученных экспериментальных зависимостей автор заключил, что электроосаждение натрий-вольфрамовых бронз представляет собой сложную

реакцию, контролируруемую, по крайней мере, тремя процессами, в т.ч. гетерогенной реакцией (поверхностная диффузия адиона), переносом заряда и диффузией в электролите, причем роль последней более важна при растворении, чем при осаждении. Какой из перечисленных процессов будет скоростьюопределяющим, зависит от конкретных условий электроосаждения, например, при низких плотностях тока это может быть поверхностная диффузия адионов, а при высоких перенапряжениях – массоперенос в расплаве.

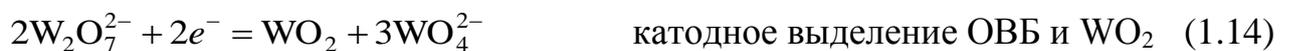
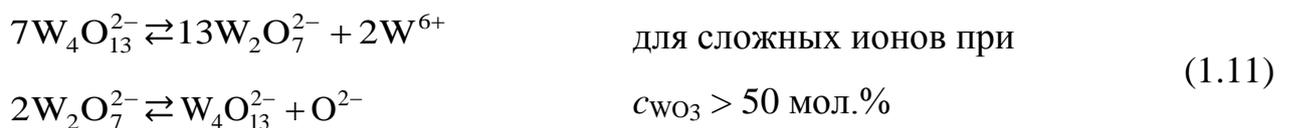
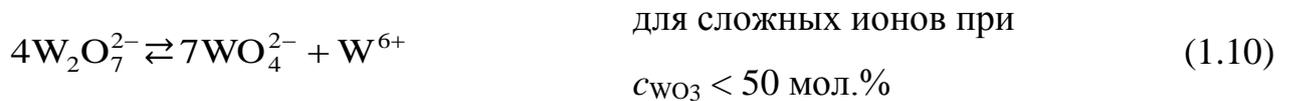
Попытка интерпретировать линейные зависимости анодного тока и нелинейные зависимости катодного тока от перенапряжения, обнаруженные в [91–93], была сделана Элвелом с соавт. [94] на основе модели, учитывающей сопротивление стадий диффузии в электролите и переноса заряда, а также межфазную кинетику. Был сделан вывод о том, что скорость роста кристаллов ОБВ определяется межфазной кинетикой и диффузией в расплаве, т.к. скорость роста при вращении кристалла может быть увеличена вдвое.

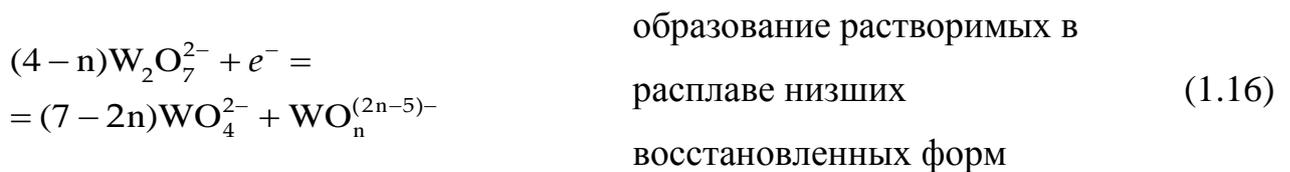
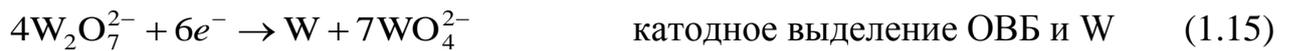
Сиенко и Труонг [14] при определении «потенциалов разложения» экстраполяцией зависимости тока от приложенного напряжения к нулевому току заметили, что при использовании в качестве электролита как $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$, так и $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ воспроизводимое значение потенциала разложения можно получить только через 1 час. Было высказано предположение, что этот факт может быть связан с медленным образованием полианионов или с медленной кластеризацией оксидвольфраматных структур вокруг катионов Li^+ .

Дробашева и Спицын [66] пришли к выводу, что составы электролитов находятся в тесной взаимосвязи с осажденными из них бронзами, которые можно рассматривать как полисоли щелочных моновольфраматов и нестехиометрических оксидов вольфрама с промежуточной степенью окисления от 5 до 6. Восстановление изополианионов вольфрама до ОБВ в работе [66] было представлено в общем виде:

$$\begin{aligned}
& [a\text{WO}_4 \cdot b\text{WO}_3]^{2a-} + (a+b)ze^- = [(a/2)\text{WO}_4 \cdot \text{W}_{a/2+b}\text{O}_{a+3b}]^{(a+b)z-} + a\text{O}^{2-}, \\
& [(a/2)\text{WO}_4 \cdot \text{W}_{a/2+b}\text{O}_{a+3b}]^{(a+b)z-} = [\text{W}_{a+b}\text{O}_{3(a+b)}]^{(a+b)z-} = (\text{WO}_3)_{a+b}^{(a+b)z-}, \\
& (a+b)(x\text{M}^{\text{I}} + y\text{M}^{\text{II}})^{z+} + (\text{WO}_3)_{a+b}^{(a+b)z-} = \text{M}_x^{\text{I}}\text{M}_y^{\text{II}}\text{WO}_3, \\
& (a+b)(x\text{M})^{x+} + (\text{WO}_3)_{a+b}^{(a+b)x-} = (a+b)\text{M}_x\text{WO}_3.
\end{aligned} \tag{1.8}$$

В работах Калиева с соавт. [65,88] исследование процессов зарождения и роста кристаллов Na_xWO_3 и $\text{Na}_x\text{M}_y\text{WO}_3$ проводили, сочетая метод хронопотенциометрии с визуальным наблюдением за поверхностью катода. Было установлено, что в зависимости от температуры и концентрации WO_3 могут быть получены разные типы кривых включения-отключения. Перенапряжение, связанное с образованием ОББ на платиновом и иридиевом катодах, находилось в диапазоне от 60 до 350 мВ, его росту способствовало снижение температуры и повышение плотности тока или концентрации триоксида вольфрама. В некоторых случаях процессу образования ОББ предшествовало накопление метастабильных фаз (вольфрама на катоде либо низших восстановленных форм вольфрама $\text{WO}_n^{(2n-5)-}$ в прикатодном слое) в количестве, достаточном для бестокового образования и роста кристаллов бронзы. Анализ полученных результатов позволил авторам предложить разные схемы с участием простых и связанных в прочные группировки (в зависимости от концентрации WO_3) ионов:





По мнению Ворожбит [70] формирование порошков ОББ можно описать следующим образом. При повышении концентрации триоксида вольфрама в расплаве образуются многозарядные комплексные анионы $W_3O_{10}^{2-}$, $W_4O_{13}^{2-}$ и т.д., но при подаче импульса тока в первую очередь происходит восстановление малых по размеру и высокоподвижных катионов щелочных металлов, после чего образовавшиеся нейтральные атомы диффундируют в толщу диффузионного слоя и восстанавливают полимеризованные анионные группировки до бронз.

Аномальное вхождение добавляемых катионов в состав $Na_xM_yWO_3$ (см. раздел 1.1.2), отмеченное в [65], было объяснено тем, что катионы M^+ являются акцепторами кислородных ионов в расплаве вольфрамата натрия, и эта способность усиливается с увеличением ионного момента. Обоснованием этой гипотезы послужило измерение ЭДС двух платина-кислородных электродов, один из которых представлял собой платиновую фольгу, полупогруженную в исследуемый расплав, а второй – платиновую фольгу, полупогруженную в электролит $0.9Na_2WO_4-0.1WO_3$, отделенный от основного расплава тонкостенной пористой алундовой диафрагмой.

В работах [65,95–97] метод ЭДС также был использован для оценки соотношения поливольфраматных анионов. В частности, в [65] этот метод был применен для описания ионных равновесий и определения отношений $WO_4^{2-} / W_2O_7^{2-}$ в расплавах $Na_2WO_4-M_2WO_4-WO_3$, содержащих до 20 мол.% WO_3 . Эта модель удовлетворительно отражает некоторые закономерности изменения состава ОББ при варьировании концентрации WO_3 в расплаве, но не может быть применена в случае более высоких его концентраций. Афоничкин с соавт. [97] рассматривали расплавы $Na_2WO_4-WO_3$ как полностью диссоциированные

взаимные растворы Na_2WO_4 и $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, состоящие из смеси ионов Na^+ , WO_4^{2-} и $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$. Введение коэффициентов активности дивольфраматных ионов позволило удовлетворительно описать экспериментальные зависимости ЭДС ячейки $\text{Pt}, \text{O}_2 \mid 0.8\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0.2\text{WO}_3 \mid (1-\nu)\text{Na}_2\text{WO}_4 - \nu\text{WO}_3 \mid \text{O}_2, \text{Pt}$, измеренные в расплавах с $\nu < 0.4$ в интервале температур от 1100 до 1373 К [97]. На основании измерения ЭДС цепи $\text{Pt}, \text{O}_2 \mid 0.8\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0.2\text{WO}_3 \mid 0.5\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0.5\text{WO}_3 \mid \text{O}_2, \text{Pt}$ был сделан вывод о слабом взаимодействии между WO_4^{2-} и $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ в этой системе. По мнению авторов [65,97] при высоких концентрациях WO_3 трудно добиться согласия с экспериментальными фактами без учета формирования полимерных группировок $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$ и т.д.

Предположения о наличии анионов WO_4^{2-} и $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ в поливольфраматных расплавах подтверждаются изучением их структуры. Расплавленные Na_2WO_4 (при 1033 К [98]) и $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (при 1087 К [99]) были исследованы с помощью функции радиального распределения на основе экспериментальных данных об интенсивности рассеянного рентгеновского излучения. В расплавленном Na_2WO_4 было доказано существование тетраэдрических анионов $(\text{WO}_4)^{2-}$ [98], а в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{WO}_3$ (1:1) [99] был сделан вывод о сохранении формы анионной цепочки $[(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}]_\infty$ в расплавленном состоянии в пределах малых областей (< 0.45 нм). Другими словами, анионные цепочки в расплаве также состоят из фрагментов $(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}$, связанных между собой через атомы кислорода, но дальний порядок в пределах одной цепочки почти потерян и соседние цепочки могут быть ориентированы случайным образом относительно друг друга. Исследования расплавов вольфраматов щелочных металлов [100,101] и прозрачных стекол, полученных быстрой закалкой расплавов $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ [101], методом комбинационного рассеяния света показали присутствие изолированных тетраэдрических анионов $[\text{WO}_4]^{2-}$ в моновольфраматных расплавах и комплексов, состоящих из двух соединенных углами тетраэдров, в дивольфраматных расплавах. Для исследования микроструктуры расплавленного $\text{M}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) в

[102,103] был также применен метод высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния *in situ* в сочетании с анализом теории функционала плотности. Установлено, что спектры этих расплавов подобны и демонстрируют колебательные моды димера $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$. В работе [104] проведен совместный анализ данных *in situ* высокотемпературной рамановской спектроскопии и квантово-химического *ab initio* расчета эволюции стабильно существующих структурных единиц в расплавах $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$. Это исследование показало наличие комплексов $[\text{WO}_4]^{2-}$ и цепочек $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{W}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ и $[\text{W}_4\text{O}_{13}]^{2-}$, состоящих из двух, трех и четырех $[\text{WO}_4]^{2-}$, соединенных через угловые атомы кислорода, когда мольное отношение $\text{Li}_2\text{O}:\text{WO}_3$ в расплаве составляет 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4 соответственно. Кроме того, в работах [99,101] было установлено, что замена катиона влияет на характеристики связи $\text{W}-\text{O}_{\text{nb}}$ (nb – немостиковый кислород) в $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$, а катионное окружение искажает кубическую симметрию, характерную для свободного комплекса $[\text{WO}_4]^{2-}$, если расплав содержит несколько типов катионов M^{z+} .

Таким образом, обзор литературных источников показал следующее. ОББ – сложный объект, который имеет разную структуру и физико-химические свойства при различном содержании щелочного металла. Электроосаждение из поливольфраматных расплавов позволяет быстро, без использования инертной атмосферы, сложного и дорогостоящего оборудования синтезировать ОББ, состав которых может быть изменен путем варьирования параметров электролиза. Однако, имеющиеся в литературе диаграммы катодных продуктов для систем $\text{M}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{M}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ позволяют лишь приблизительно предсказать состав ОББ. Механизм электрокристаллизации ОББ в поливольфраматных расплавах мало исследован, существует несколько точек зрения на природу частиц, участвующих в катодном процессе, лимитирующие стадии, закономерности образования и роста ОББ. Большинство выводов сделаны без достаточно полного анализа данных или без учета результатов как электрохимических, так и структурных методов. Отсутствуют данные о систематическом исследовании влияния материала катода на состав и морфологию осадков. Ионный состав поливольфраматных расплавов и ионные равновесия

также недостаточно изучены, имеются лишь сведения о структуре расплавленных M_2WO_4 и $M_2W_2O_7$. Полученные результаты не позволяют объяснить формирование ОБВ с разным содержанием щелочного металла в этих расплавах.

Исходя из вышесказанного, представляется важным

- изучить ионный состав, процессы и равновесия в поливольфраматных расплавах;
- найти подходы к моделированию процессов, происходящих в этих расплавах в равновесных условиях и на границе электрод/электролит при электролизе;
- исследовать влияние условий электролиза на механизм и кинетику формирования ОБВ, состав и морфологию осадков на различных подложках.

1.2 Методики экспериментов

1.2.1 Приготовление электролитов

Для приготовления поливольфраматных расплавов использовали WO_3 («хч», ТУ 6-09-397-75), K_2WO_4 («хч», ТУ 6-09-01-322-76) и $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ («осч 6-3», ТУ 6-09-2860-78). Просушенные на нагревательной плите ПЛК-2822 (Томьаналит, Россия) в течение 2 ч при 473–573 К реактивы взвешивали с помощью весов ВК-600 (Масса-К, Россия) с точностью ± 0.01 г и смешивали в необходимых пропорциях. Во избежание комкования смесь механически растирали в керамической ступке до получения однородного порошка. Подготовленную смесь плавил в атмосфере воздуха в помещенном в шахтную печь тигле (как правило, платиновом, если не указано иное). Обычно расплав готовили непосредственно перед проведением эксперимента, при необходимости повторного использования подготовленный электролит хранили в эксикаторе.

В работе использовали следующие составы расплавов:

- Na_2WO_4 с добавками от 0 до 55 мол.% WO_3 (глава 2),
- Na_2WO_4 – WO_3 с 10 и 20 мол.% WO_3 (глава 3),
- эквимольная смесь K_2WO_4 и Na_2WO_4 с 35 и 50 мол.% WO_3 (глава 4).

1.2.2 Измерение равновесных потенциалов

Схема экспериментальной установки для измерения квазиравновесных потенциалов ОБВ в каждом из исследуемых расплавов приведена на рисунке 1.4.

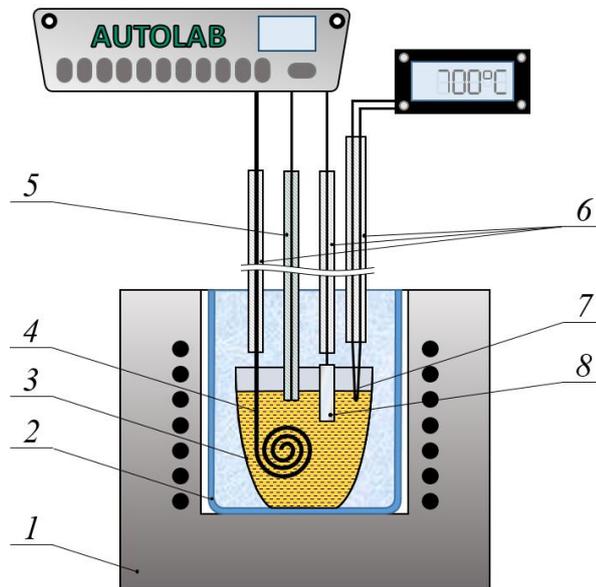


Рисунок 1.4 – Схема экспериментальной установки для измерения равновесного потенциала ОБВ: 1 – шахтная печь, 2 – кварцевый стакан, 3 – Pt тигель с исследуемым расплавом, 4 – вспомогательный электрод, 5 – торцевой Pt рабочий электрод, 6 – алундовая соломка, 7 – Pt/Pt-Rh термопара, 8 – Pt электрод сравнения.

В качестве катода использовали торцевой электрод 5, представляющий собой платиновую проволоку диаметром 0.5 мм, заплавленную в тугоплавкое стекло. Рабочую поверхность катода полировали до зеркального блеска алмазными пастами с размером зерна до 2/1. Анодом 4 служила свернутая в спираль платиновая проволока диаметром 1 мм. В качестве электрода сравнения 8 использовали полупогруженную в расплав платиновую фольгу площадью 0.9 см². Температуру расплава, находящегося в платиновом тигле 3, измеряли посредством Pt/Pt-Rh термопары 7 и контролировали с помощью терморегулятора Варта ТП703 (Варта, Россия) с точностью ± 1 К. Измерения проводили при 973, 1023 и 1073 К, при выборе температуры учитывали диаграммы 1.2 и 1.3.

Для предотвращения растрескивания стекла в результате термического удара подготовленный торцевой электрод прогревали в течение 20–30 мин над

расплавом, после чего медленно погружали в него. Затем осаждали на катоде сплошной слой бронзы при плотности тока $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, отключали ток и измеряли установившееся (в пределах $\pm 1 \text{ мВ}$) за 20 мин значение потенциала катода. Все электрохимические измерения в этой работе были выполнены с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT302N с программным обеспечением (ПО) Nova 1.9 (Metrohm, Нидерланды). Измеренные значения квазиравновесных потенциалов (E^*) приведены в таблице 1.1. Эти значения использовались в главе 4 для определения перенапряжения $\eta = E^* - E$, где E – потенциал электрода.¹

Таблица 1.1 – Значение квазиравновесного потенциала ОББ для исследуемых условий

| Расплав | E^* , В | | |
|--|-----------|--------|--------|
| | 973 К | 1023 К | 1073 К |
| $0.9\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0.1\text{WO}_3$ | -1.002 | -1.007 | -1.012 |
| $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0.2\text{WO}_3$ | -0.915 | -0.930 | -0.945 |
| $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4 (1:1) - 0.35\text{WO}_3$ | - 0.900 | – | – |
| $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4 (1:1) - 0.50\text{WO}_3$ | - 0.825 | – | – |

Для анализа ионного строения поливольфраматных расплавов $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$ с мольной долей триоксида вольфрама (ν) от 0 до 0.55 проводили измерения равновесного потенциала платинового электрода в ячейке



при 983, 1023 и 1073 К на воздухе ($p_{\text{O}_2} = 21.3 \text{ кПа}$). С учетом диаграммы 1.2 максимальное значение ν составляло 0.4 при 983 К.

Конструкция ячейки представлена на рисунке 1.5а. Тонкостенный алундовый тигель 8 ($\varnothing 1.8 \text{ см}$) с исследуемым расплавом $(1-\nu)\text{Na}_2\text{WO}_4 - \nu\text{WO}_3$ помещали на дно

¹ В главе 3 перенапряжение рассчитывали по формуле $\eta = E_0 - E$, где E_0 – равновесный потенциал рабочего электрода относительно Pt электрода сравнения

платинового тигля 3 ($\varnothing 3.5$ см), служившего контейнером для стандартного расплава $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$. Электроды 4 были изготовлены из Pt фольги ($S_e = 0.9$ см²).

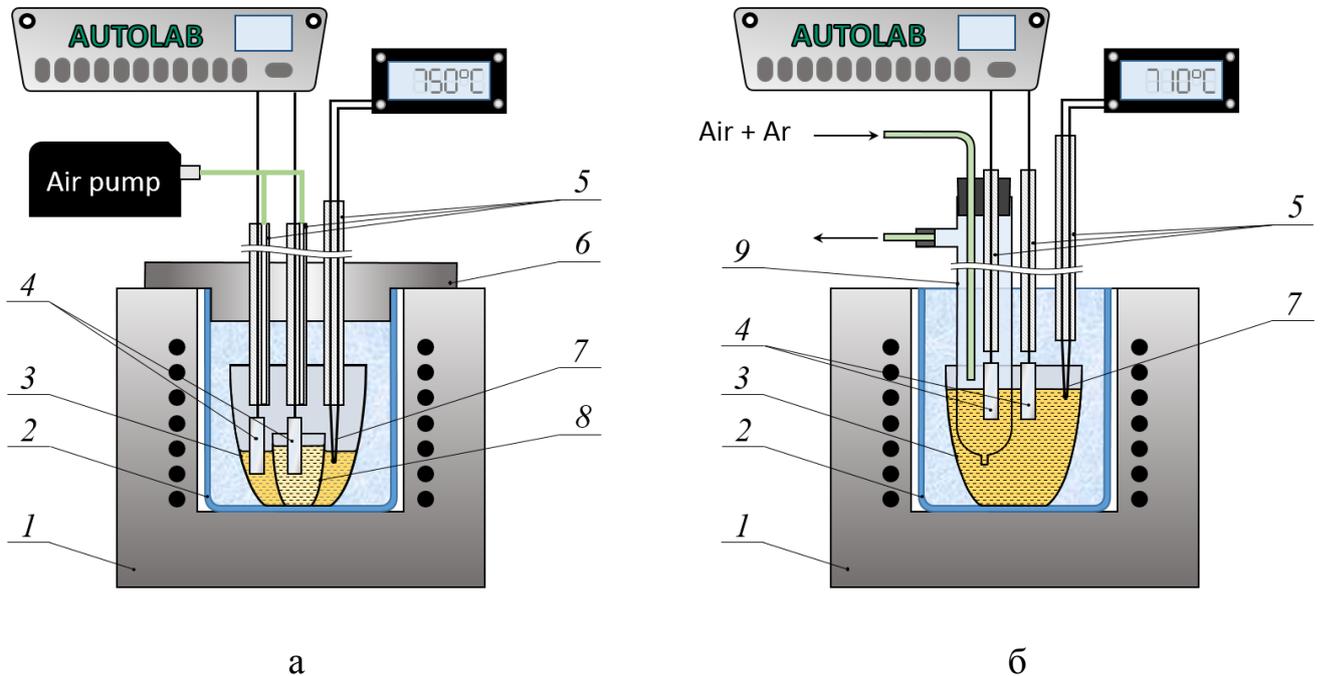


Рисунок 1.5 – Схемы ячеек для измерения зависимости окислительно-восстановительного потенциала от содержания WO_3 в расплаве (а) и потенциала Pt электрода от парциального давления O_2 в атмосфере над расплавом (б): 1 – шахтная печь, 2 – кварцевый стакан, 3 – Pt тигель со стандартным расплавом ($0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$), 4 – Pt электроды, 5 – алундовая соломка, 6 – крышка из нержавеющей стали, заполненная каолиновой ватой, 7 – Pt/Pt-Rh термопара, 8 – тонкостенный алундовый тигель с исследуемым расплавом, 9 – кварцевая пробирка.

Перед измерениями один из электродов наполовину погружали в стандартный расплав, а другой – в исследуемый. Для обеспечения стабильности состава атмосферы над расплавом через второе отверстие алундовой соломки, защищавшей платиновые токоподводы, продували воздух. Регистрацию разности потенциалов ΔE прекращали после достижения постоянного значения (± 0.5 мВ), не изменявшегося в течение 30 мин.

Предварительно, для подтверждения того, что потенциалопределяющим процессом платина-кислородного электрода сравнения является реакция



была измерена разность потенциалов между двумя платиновыми электродами, полупогруженными в расплав $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$, с переменным парциальным давлением кислорода над одним из них. Эксперимент в ячейке



был выполнен при 983 К. Перед измерениями в находящийся в платиновом тигле расплав наполовину погружали один из электродов, а также кварцевую пробирку 9, снабженную носиком для отвода газов и донным каналом, обеспечивающим натекание электролита и, таким образом, ионный контакт между расплавами (рисунок 1.5б). Пробирка была закрыта пробкой из вакуумной резины, в отверстие которой вставляли второй электрод и кварцевую трубку для подачи смеси воздуха с аргоном высокой чистоты (99.999%, Уралкриогаз, Россия). Объемную долю воздуха в газовом потоке задавали с помощью регулятора LOW-ДР-FLOW F-201DV и измерителя LOW-ДР-FLOW F-101D массового расхода (Bronkhorst High-Tech B.V., Нидерланды), предназначенных для работы с малым перепадом давления или коррозионно-активными газами.

1.2.3 Нестационарные электрохимические измерения

Схема экспериментальной ячейки для нестационарных электрохимических исследований была подобна приведенной на рисунке 1.4 за исключением того, что в качестве рабочего электрода использовали:

- подвергнутую отжигу при 973 К в течение 2 ч для удаления поверхностных примесей платиновую фольгу с текстурой (111) размерами $4 \times 11 \times 0.1$ мм (глава 3) и $3 \times 8 \times 0.1$ мм (раздел 4.1);
- никелевую пластинку размерами $4 \times 15 \times 0.2$ мм (раздел 4.2);
- отполированную на войлоке для удаления поверхностного оксидного слоя медную пластинку размерами $4 \times 15 \times 0.15$ мм или медную сетку (2.5×25 мм), изготовленную из проволоки диаметром 50 мкм (раздел 4.3);
- монокристаллическую кремниевую пластину n-типа (0.002 мас.% P, удельная

электропроводность 5.2 ± 0.5 (Ом·см)⁻¹ при 973 К, ориентация $\langle 100 \rangle$) размерами $4 \times 16 \times 0.4$ мм (раздел 4.4).

Качество подготовки поверхности электродов контролировали на оптическом микроскопе Altami Met 1С (Altami, Россия). Непосредственно перед проведением эксперимента электроды промывали дистиллированной водой и обезжиривали этанолом.

Для проведения электрохимических измерений и электроосаждения использовали Autolab PGSTAT302N с программным обеспечением Nova 1.9. Все кривые регистрировали сериями. Перед записью каждой хроноамперограммы применялась анодная обработка при потенциале +5 мВ в течение 60–120 с для растворения образовавшегося ранее осадка и поддержания стабильного состояния электрода. При регистрации циклических вольтамперограмм (ЦВА) варьировали скорость развертки от 0.01 до 1 В·с⁻¹ и потенциал реверса от –0.2 до –1.2 В.

Для анализа процессов, происходящих на никелевом рабочем электроде (раздел 4.2) в ходе циклической развертки потенциала, электрод вынимали из расплава (без снятия напряжения) в некоторые моменты повторной регистрации ЦВА и исследовали морфологию и структуру полученных таким образом образцов.

Для электроосаждения ОББ и гибридных систем на их основе использовали одноимпульсный потенциостатический метод. Длительность и потенциал импульса выбирали в диапазонах от 0.1 до 60 с и от –0.90 до –1.2 В соответственно.

1.2.4 Исследования морфологии и структуры осадков

Катодные осадки отмывали в щелочном растворе (10-15 мас.% КОН) комнатной температуры в течение 12 ч, затем промывали дистиллированной водой и этанолом. Влияние электрохимических параметров на морфологию и элементный состав осадков изучали методом сканирующей электронной микроскопии с микрорентгеноспектральным анализом (СЭМ-МРСА) с помощью электронных микроскопов JSM-5900 LV (Jeol, Япония) с системой микроанализа INCA Energy 250 и TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с системой микроанализа INCA

Energy 350 и энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-MAX 80. Влияние условий текстурирования на профиль, удельную поверхность и шероховатость образцов кремния также оценивали с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Aura (НТ-МДТ, Россия). Для определения фазового состава катодных продуктов проводили рентгеноструктурный анализ образцов на рентгеновском дифрактометре RIGAKU D/MAX-2200VL/PC (Rigaku Corp., Япония) в CuK_α излучении.

Толщину нанопленок, образовавшихся на поверхности текстурированной платиновой фольги (раздел 4.1), определяли методом эллипсометрии. Измерения эллипсометрических углов Δ и ψ проводили нулевым методом на лазерном фотометрическом эллипсометре ЛЭФ-3М (ЛЭФ, Россия). Угол падения луча света с длиной волны $\lambda = 0.6328$ мкм на образец был равен 65° . Использовали стандартную программу «поглощающая подложка – прозрачная пленка». Толщину пленок определяли с помощью номограмм $\Delta(\psi)$, рассчитанных при значениях оптических постоянных $n_2 = 2.08$ и $k_2 = 4.49$ для Pt, n_1 от 1.4 до 1.6 и $k_1 = 0$ для пленки, где n_1 – показатель преломления и k_1 – коэффициент поглощения. Погрешность определения толщины пленки составляла ± 0.1 нм [105].

1.2.5 Определение каталазной активности

Сравнительные кинетические исследования по изучению распада пероксида водорода в присутствии образцов ОВБ, полученных на медной сетке (раздел 4.3), проводили при 323 К в термостатируемом реакторе, снабженном обратным холодильником. Водный раствор H_2O_2 с начальной концентрацией 0.56 моль л^{-1} барботировали воздухом для интенсивного перемешивания. Продолжительность взаимодействия составляла от 5 до 30 мин. После завершения процесса раствор декантировали, центрифугировали при 6000 об мин^{-1} и находили остаточную концентрацию пероксида водорода йодометрическим титрованием.

ГЛАВА 2. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ПОЛИВОЛЬФРАМАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Ионный состав поливольфраматных расплавов мало изучен. Это крайне затрудняет понимание механизма формирования ОББ при электроосаждении из расплавов и препятствует эффективному контролю электрохимического синтеза ОББ заданного состава.

Как отмечалось в разделе 1.1.3, исследования структуры расплавленных смесей M_2O-WO_3 ($M = Na, K, Li$) показывают, что уменьшение мольного отношения компонентов ($\theta = M_2O:WO_3$) приводит к усложнению структуры стабильно существующих в расплаве комплексов, т.е. формированию $[WO_4]^{2-}$, $[W_2O_7]^{2-}$, $[W_3O_{10}]^{2-}$ и $[W_4O_{13}]^{2-}$ при θ равном 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4 соответственно [98–104].

Логично предположить, что в промежуточной области составов, например, между $\theta = 1:1$ (Na_2WO_4) и $\theta = 1:2$ ($Na_2W_2O_7$) в расплаве могут сосуществовать $[WO_4]^{2-}$ и $[W_2O_7]^{2-}$. Другими словами, данные [98–104] можно интерпретировать следующим образом: в расплавленном вольфрамате натрия присутствуют только анионы $[WO_4]^{2-}$, в расплаве, где мольные доли Na_2WO_4 и WO_3 равны – только анионы $[W_2O_7]^{2-}$, в расплаве, где мольная доля WO_3 меньше, чем Na_2WO_4 – смесь $[WO_4]^{2-}$ и $[W_2O_7]^{2-}$; появление $[W_3O_{10}]^{2-}$ и $[W_4O_{13}]^{2-}$ возможно только в расплавах, где мольная доля WO_3 больше, чем Na_2WO_4 .

Это, однако, противоречит выводам работ [65,97]. Выполненные в [65] расчеты показывают, что экспериментальные данные, полученные с использованием метода ЭДС, могут быть удовлетворительно описаны с учетом предполагаемых равновесий между анионами WO_4^{2-} , $W_2O_7^{2-}$ и O^{2-} в расплавах $Na_2WO_4-WO_3$ и $Na_2WO_4-M_2WO_4-WO_3$ ($M = K, Li$), содержащих не более 20 мол.% триоксида вольфрама. По мнению авторов [65,97], существенные расхождения результатов расчета и эксперимента при более высоких концентрациях WO_3 вызваны пренебрежением полимерными группировками $W_3O_{10}^{2-}$, $W_4O_{13}^{2-}$ и т.д.

Другой возможной причиной отклонений является исключение из моделей [65,97] вольфрамсодержащих катионов; выдвигаются лишь гипотезы о наличии W^{6+} (см. схемы (1.10) и (1.11)) [65] или ионов вольфрамила WO_2^+ , которые могут формироваться при взаимодействии расплава $Na_2WO_4-WO_3$ с вольфрамовым электродом [97].

Таким образом, остается необходимость в разработке модели, позволяющей прогнозировать ионный состав поливольфраматного расплава и его изменение при варьировании мольной доли исходных компонентов. В этой главе предложена модель ионных равновесий в поливольфраматных расплавах, которая обеспечивает расчет концентраций анионов и катионов на основании фитинга экспериментальных зависимостей ЭДС, измеренных в концентрационной ячейке (1.17). Кроме того, приведены дополнительно полученные данные, необходимые для проведения расчета и подтверждения корректности предложенного подхода, включая экспериментальную проверку кислородной функции платинового электрода сравнения, экспериментальные зависимости плотности расплавов $Na_2WO_4-WO_3$ с мольной долей триоксида вольфрама до 0.55 от состава и температуры, результаты DFT расчета устойчивости вольфрамсодержащих соединений.

2.1 Результаты экспериментальных исследований расплава $Na_2WO_4-WO_3$

Экспериментальная зависимость разности потенциалов ΔE (В), измеренная между двумя Pt электродами, полупогруженными в расплав $0.8Na_2WO_4-0.2WO_3$, при ступенчатом изменении объемной доли воздуха W_{air} (об.%) в смеси воздуха и аргона над одним из них (см. (1.19)), приведена на рисунке 2.1а [106]. Как видно, увеличение W_{air} приводит к снижению ΔE . Зависимость измеренной разности потенциалов от логарифма объемной доли воздуха линейна (рисунок 2.1б) и ее тангенс угла наклона близок к теоретическому:

$$\Delta E = \frac{kT}{4e} \ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2} = \frac{kT}{4e} \ln \frac{p_{O_2, air} W_{air}}{p_{O_2, air}} = 21.54 \cdot 10^{-3} T \ln W_{air}, \quad (2.1)$$

где k (Дж К⁻¹) – постоянная Больцмана, T (К) – температура, e (Кл) – элементарный электрический заряд, $[O_2]_1$ и $[O_2]_2$ (моль·л⁻¹) – концентрации кислорода в атмосфере над первым и вторым Pt электродами соответственно (см. рисунок 1.5б), $p_{O_2,air}$ – парциальное давление кислорода в воздухе. Разница в значениях тангенсов для теоретической и измеренной зависимостей составляет 0.39%. Формула (2.1) получена с использованием уравнения Нернста для реакции (1.18):

$$E = E^0 + \frac{kT}{2e} \ln \frac{[O_2]^{1/2}}{[O^{2-}]}, \quad (2.2)$$

где E^0 (В) – стандартный электродный потенциал, $[O_2]$ и $[O^{2-}]$ (моль·л⁻¹) – концентрации кислорода над расплавом и ионов O^{2-} в расплаве соответственно. Это подтверждает, что потенциал платинового электрода действительно определяется реакцией (1.18).

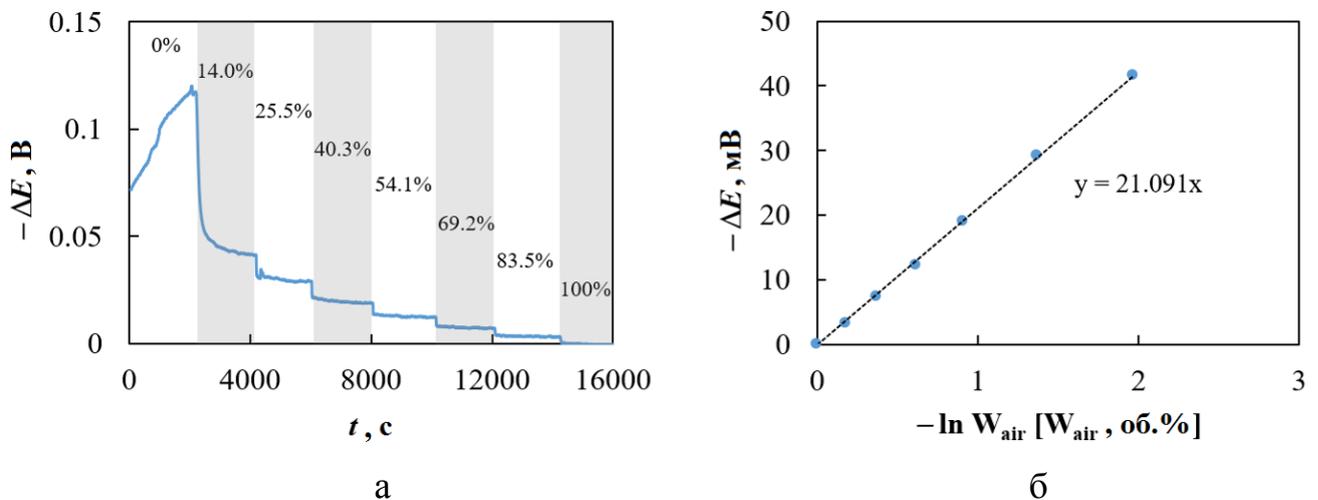


Рисунок 2.1 – Измеренная в ячейке (1.19) экспериментальная временная зависимость разности потенциалов между двумя платина-кислородными электродами при ступенчатом изменении объемной доли воздуха над одним из них (значения W_{air} (об.%) указаны на рисунке) (а). Зависимость разности потенциалов от логарифма объемной доли воздуха (б). $T = 983$ К.

Тогда разность потенциалов, измеренная в ячейке (1.17), описывается уравнением

$$\Delta E = \frac{kT}{2e} \ln \frac{[\text{O}^{2-}]_{\text{melt } 1}}{[\text{O}^{2-}]_{\text{melt } 2}}, \quad (2.3)$$

что позволяет найти соотношение концентраций оксид-ионов в расплавах с различным содержанием триоксида вольфрама. Уравнение (2.3) может быть представлено в виде:

$$\Delta E = \frac{kT}{2e} \ln \frac{g_1 V_{m2}}{g_2 V_{m1}}, \quad (2.4)$$

где g (моль) – количество молей оксид-ионов в расплаве, V_m (см^3 моль $^{-1}$) – мольный объем расплава, нижние индексы 1 и 2 относятся к исследуемому и стандартному электролиту, т.е. к расплавам $(1-\nu)\text{Na}_2\text{WO}_4-\nu\text{WO}_3$ и $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$ соответственно.

Экспериментальные концентрационные зависимости ΔE , измеренные в ячейке (1.17) при 983, 1023 и 1073 К, приведены на рисунке 2.2.

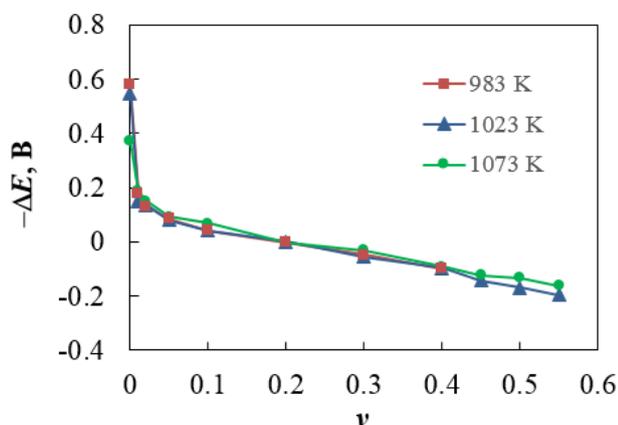


Рисунок 2.2 – Экспериментальные зависимости разности потенциалов, измеренные в ячейке (1.17), от мольной доли WO_3 в расплаве $(1-\nu)\text{Na}_2\text{WO}_4-\nu\text{WO}_3$ при 983, 1023 и 1073 К.

Поскольку снижение ΔE связано с изменением концентрации ионов O^{2-} в расплаве из-за увеличения мольной доли WO_3 (см. уравнение (2.3)), то эти экспериментальные зависимости могут быть интерпретированы следующим образом. В расплавленном вольфраме натрия концентрация ионов O^{2-} значительно выше, чем в стандартном расплаве (на шесть порядков при 983 К). Добавление небольших количеств триоксида вольфрама приводит к резкому

снижению концентрации O^{2-} в расплаве (примерно на четыре порядка при 983 К и $\nu = 0.01$). В интервале ν от 0.05 до 0.55, концентрация оксид-ионов уменьшается практически по логарифмическому закону, поскольку ΔE снижается почти линейно. При 1073 К диапазон концентраций O^{2-} заметно сужается, как следует из ординат точек при $\nu = 0$ и $\nu > 0.4$ (см. рисунок 2.2).

Извлечение количественной информации из этих данных, т.е. определение абсолютных значений концентраций, затруднено, поскольку неизвестны зависимости g и V_m от мольной доли WO_3 в исходной оксидно-солевой смеси.

Зависимости $V_m(\nu)$ могут быть легко найдены при условии, что известны зависимости плотности расплава от его состава $\rho(\nu)$:

$$V_m(\nu) = [(1-\nu)M_{Na_2WO_4} + \nu M_{WO_3}]/\rho(\nu), \quad (2.5)$$

где M (г·моль⁻¹) – молярная масса. К сожалению, литературные данные ограничиваются формулой для расчета плотности расплава $Na_2WO_4-WO_3$ с мольной долей триоксида вольфрама до 0.2 [107]:

$$\rho = 4.808 + 1.282\nu - 0.962 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad 0 \leq \nu \leq 0.2, \quad 978 \leq T \leq 1173 \text{ К}, \quad (2.6)$$

поэтому были проведены измерения плотности исследуемых расплавов $(1-\nu)Na_2WO_4-\nu WO_3$ с $0 \leq \nu \leq 0.55$ методом гидростатического взвешивания по методике, описанной в [106,108].

Экспериментальные зависимости плотности, приведенные на рисунке 2.3а, демонстрируют, что плотность расплава снижается как при повышении температуры, так и при уменьшении мольной доли триоксида вольфрама. Эти зависимости можно описать уравнениями:

$$\rho = -2.64 \cdot 10^{-3} \cdot T \nu - 7.69 \cdot 10^{-4} \cdot T + 3.781 \nu + 4.555, \quad 0 < \nu \leq 0.3, \quad (2.7)$$

$$\rho = -1.20 \cdot 10^{-3} \cdot T \nu - 1.01 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2.362 \nu + 4.816, \quad 0.3 < \nu \leq 0.5. \quad (2.8)$$

Уравнения (2.7) и (2.8) справедливы в диапазоне от температуры плавления каждого состава до 1073 К. Сравнение измеренных нами зависимостей плотности

с рассчитанными по уравнению (2.6) показывает, что приближенная оценка по данным [107] значительно завышает значения плотности.

Экспериментальные зависимости плотности исследуемого расплава от мольной доли WO_3 представлены на рисунке 2.3б. Каждая кривая хорошо описывается полиномом третьей степени ($0.9997 \leq R^2 \leq 0.9999$):

$$\rho(v) = -5.4406 v^3 + 4.0947 v^2 + 0.4392 v + 3.8182, T = 983 \text{ К}, \quad (2.9)$$

$$\rho(v) = -3.8131 v^3 + 3.3646 v^2 + 0.3974 v + 3.7866, T = 1023 \text{ К}, \quad (2.10)$$

$$\rho(v) = -3.7622 v^3 + 3.513 v^2 + 0.2277 v + 3.7489, T = 1073 \text{ К}. \quad (2.11)$$

Использование уравнений (2.9)–(2.11) позволяет рассчитать зависимости мольного объема расплава от мольной доли WO_3 по формуле (2.5).

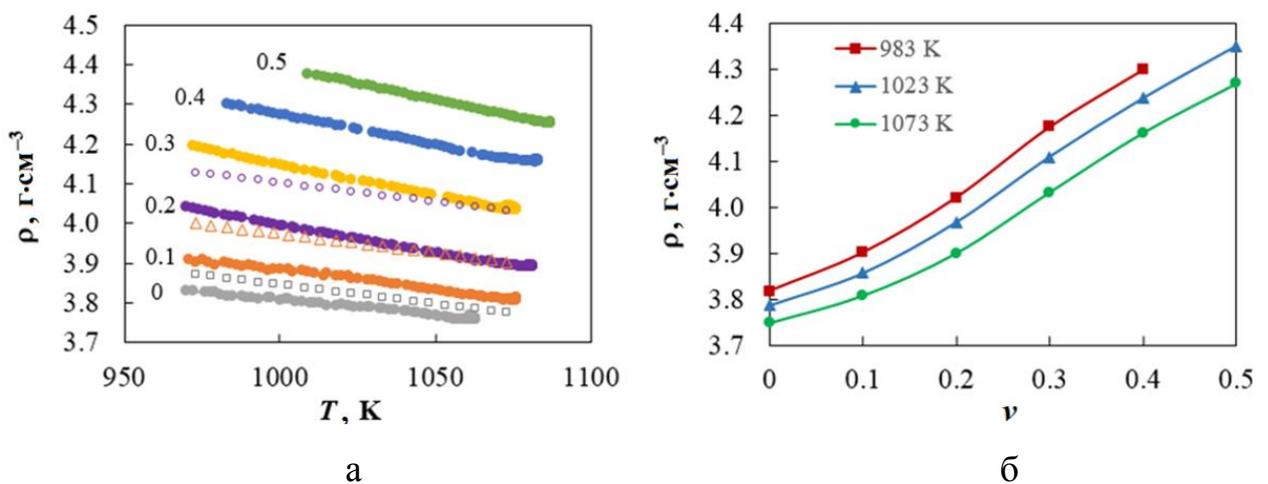


Рисунок 2.3 – Экспериментальные температурные зависимости плотности расплавов $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ с различным содержанием WO_3 (мольная доля WO_3 в расплаве указана рядом с каждым графиком) в сравнении с результатами [107] для v равного 0 (\square), 0.1 (\triangle) и 0.2 (\circ) (а). Зависимости плотности от мольной доли WO_3 при 973, 1023 и 1073 К (б).

Значительно сложнее обстоит дело с определением $g(v)$, так как в этом случае требуются сведения о процессах в расплаве и равновесиях с участием ионов O^{2-} , а также о соответствующих константах равновесия. Без этой информации

невозможно найти абсолютные значения равновесных концентраций ионов в расплаве по экспериментальной зависимости $\Delta E(\nu)$.

Основная проблема состоит в отсутствии полной информации об ионном составе поливольфраматных расплавов. Как отмечалось выше, полученные структурными методами данные [98–104], подтверждают возможность существования в расплаве поливольфраматных анионов с общей формулой $[\text{W}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$. Результаты, полученные электрохимическими методами (см., например, [65,96,97]), позволяют предположить наличие одновременно нескольких поливольфраматных анионов, а также вольфрамсодержащих катионов. Присутствие последних косвенно подтверждается тем фактом, что на катоде, помимо ОББ, при определенных условиях могут формироваться сплошные слои вольфрама.

Гипотеза о присутствии в расплаве катионов W^{6+} , предложенная в [65], кажется маловероятной из-за высокой молекулярности равновесий (1.10) и (1.11) и высокой концентрации кислородсодержащих ионов. Более вероятно, что катионы $[\text{W}_n\text{O}_{3n-1}]^{2+}$ могут образоваться в результате диссоциации анионов $[\text{W}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$.

2.2 Расчет энергий связи W–O

Перед моделированием равновесий с участием катионов $[\text{W}_n\text{O}_{3n-1}]^{2+}$ и анионов $[\text{W}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ следует убедиться в их устойчивости при температурах эксперимента. Расчеты стабильности соединений $[\text{W}_n\text{O}_{3n-1}]^{2+}$, $[\text{W}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$, $\text{Na}[\text{W}_n\text{O}_{3n+1}]^-$ и $\text{Na}_2[\text{W}_n\text{O}_{3n+1}]$ выполняли с использованием программного пакета Siesta [109] на гибридном вычислителе кластерного типа «УРАН» в ИММ УрО РАН с 1864 процессорами и пиковой производительностью 216 Тфлопс. Геометрическая оптимизация проводилась с использованием обобщённого градиентного приближения в форме PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [110]. Динамическая релаксация атомов продолжалась до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0.1 мэВ. Энергия обрезания базиса плоских волн составляла 400 Ry (5442.3 эВ). Использовалась кубическая элементарная ячейка с

вектором трансляции 20 Å. После геометрической оптимизации тестируемые системы были проверены на температурную стабильность с использованием *ab initio* молекулярной динамики в термостате Нозе-Гувера [111] при 983, 1023 и 1073 К в течение 1000 временных шагов (длина шага 1 фс).

Для определения стабильности соединений $[W_nO_{3n-1}]^{2+}$ и $[W_nO_{3n+1}]^{2-}$ с n равным 1, 2, 3 и 4 проводили расчет энергии связи W–O, E_b (эВ), по формуле

$$E_b = -(E_{\text{tot}} - E_{1W}N_W - E_{1O}N_O)/N_b, \quad (2.12)$$

где E_{tot} (эВ) – полная энергия, рассчитанная для соединения, E_{1W} и E_{1O} (эВ) – энергии, рассчитанные для единичных ионов W^{6+} и O^{2-} соответственно, N_W и N_O – количество ионов вольфрама и кислорода в системе соответственно, N_b – количество W–O связей в соединении.

Энергия связи W–O в соединениях $Na[W_nO_{3n+1}]^-$ и $Na_2[W_nO_{3n+1}]$ вычислялась с учетом взаимодействия Na^+ с вольфрамсодержащими анионами:

$$E_b = (E_{\text{tot}} - E_b^{Na} - E_{1W}N_W - E_{1O}N_O)/N_b, \quad (2.13)$$

$$E_b^{Na} = E_{\text{tot}} - E_{WO} - E_{Na}, \quad (2.14)$$

где E_b^{Na} (эВ) – энергия связи между Na^+ и $[W_nO_{3n+1}]^{2-}$, E_{WO} (эВ) – энергия, рассчитанная для системы без учета Na^+ , E_{Na} (эВ) – энергия, рассчитанная только для натриевой подсистемы.

Результаты расчетов показывают, что все протестированные соединения стабильны в исследуемом интервале температур. Геометрические структуры $[W_nO_{3n-1}]^{2+}$ и $[W_nO_{3n+1}]^{2-}$ при 983 К представлены на рисунке 2.4а. Повышение температуры до 1023 и 1073 К в большинстве случаев не влияет на геометрическую структуру соединений. Единственным исключением является изменение количества связей в соединении $[W_4O_{13}]^{2-}$ при 1073 К (рисунок 2.4б).

На рисунке 2.5 приведены зависимости энергии связи W–O в соединениях $[W_nO_{3n-1}]^{2+}$, $[W_nO_{3n+1}]^{2-}$, $Na[W_nO_{3n+1}]^-$ и $Na_2[W_nO_{3n+1}]$ от количества атомов вольфрама для температуры 983 К. Энергия связи W–O в $[W_nO_{3n-1}]^{2+}$ ниже, чем в

$[\text{W}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ на 54% при $n = 1$ и на 6.7% при $n = 4$. Минимальная энергия связи $\text{W}-\text{O}$, $E_b = -105.48$ эВ, получена для катиона WO_2^{2+} , что говорит о его наибольшей стабильности. Увеличение количества атомов вольфрама в соединениях $[\text{W}_n\text{O}_{3n-1}]^{2+}$ и $[\text{W}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ приводит к увеличению энергии связи от -105.48 до -66.13 эВ и от -68.41 до -62.01 эВ соответственно. Добавление одного или двух ионов натрия во вторую координационную сферу способствует уменьшению энергии связи $\text{W}-\text{O}$: значение E_b ниже на 2.5–8.3% для $\text{Na}[\text{W}_n\text{O}_{3n+1}]^-$ и на 4.6–13.8% для $\text{Na}_2[\text{W}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ по сравнению с E_b для $[\text{W}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$.

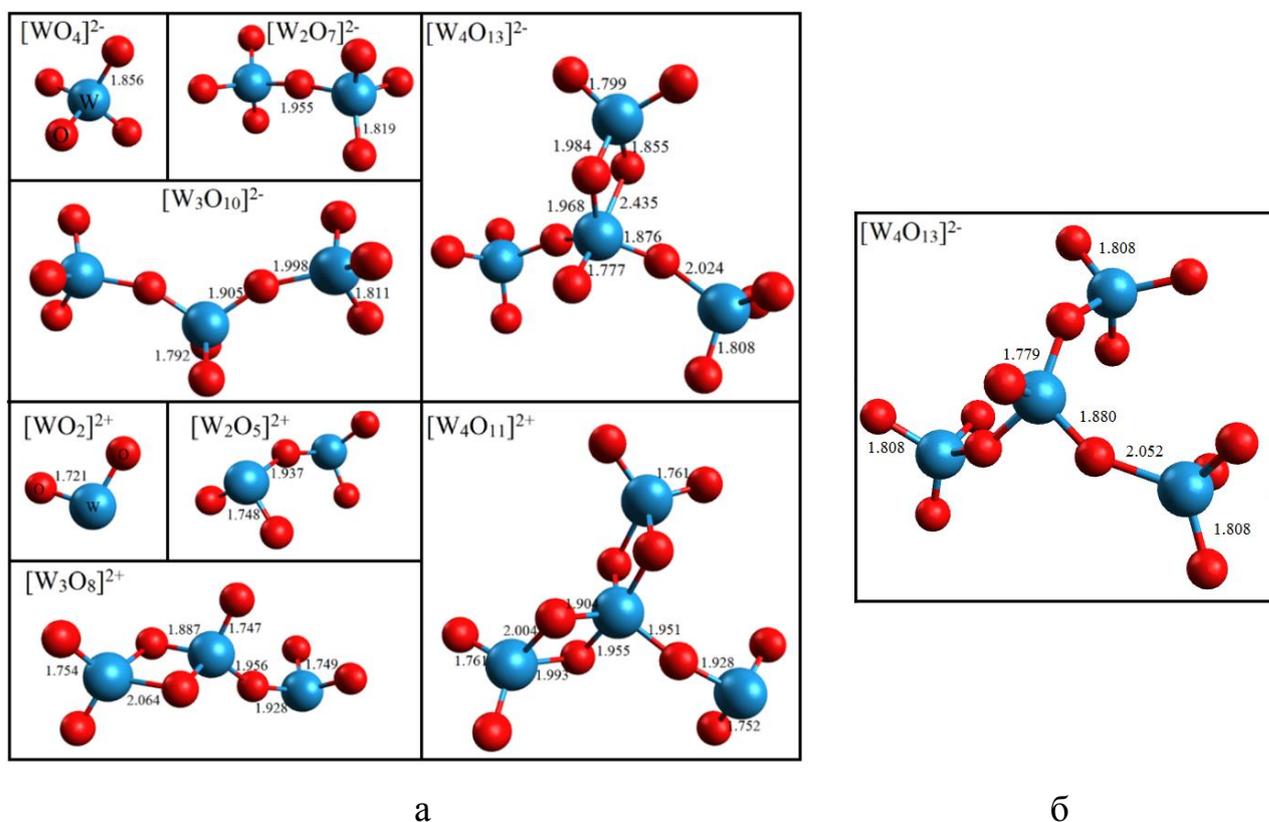


Рисунок 2.4 – Геометрические структуры $[\text{W}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ и $[\text{W}_n\text{O}_{3n-1}]^{2+}$ после геометрической оптимизации и *ab initio* молекулярной динамики в термостате Ноэ-Гувера при 983 К (а). Геометрическая структура $[\text{W}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ при 1073 К (б). Длины связей указаны в Å.

При 1073 К значение E_b в большинстве случаев несколько увеличивается (рисунок 2.5б). Максимальное увеличение наблюдается для $\text{Na}_2[\text{W}_2\text{O}_7]$ и не превышает 0.7%. Напротив, энергия связи $\text{W}-\text{O}$ в соединении $[\text{W}_4\text{O}_{13}]^{2-}$

уменьшается с -62.01 эВ при 983 К до -65.71 эВ при 1073 К, что связано с разрывом одной связи $W-O$ (см. рисунок 2.4б).

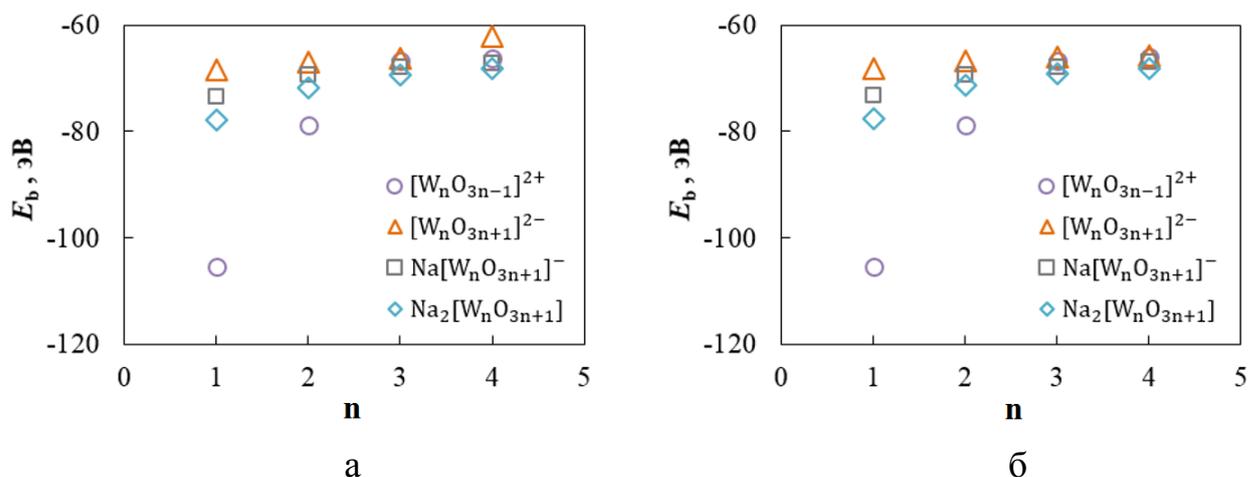
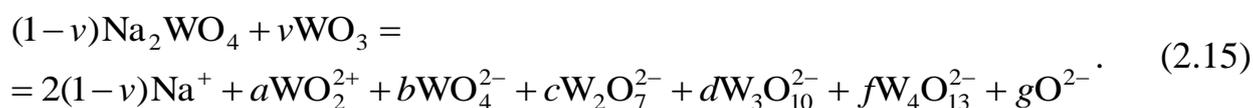


Рисунок 2.5 – Зависимости энергии связи $W-O$ от количества атомов W в соединении при 983 К (а) и 1073 К (б).

2.3 Модель ионного строения поливольфраматного расплава

Учитывая результаты приведенного выше расчета, можно предположить, что расплав $Na_2WO_4-WO_3$, помимо ионов Na^+ , WO_4^{2-} , $W_2O_7^{2-}$, $W_3O_{10}^{2-}$, $W_4O_{13}^{2-}$ и O^{2-} , содержит также катионы WO_2^+ . Допустим, что соотношения между вольфрамсодержащими ионами зависят от мольной доли WO_3 в исходной оксидно-солевой смеси перед ее плавлением. Если исходная смесь состоит из ν молей WO_3 и $(1-\nu)$ молей Na_2WO_4 , то процесс плавления можно описать следующим образом:



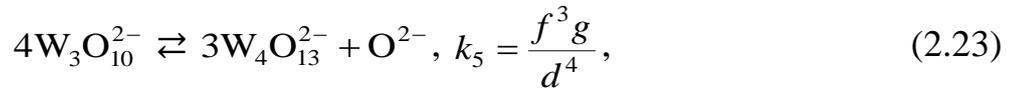
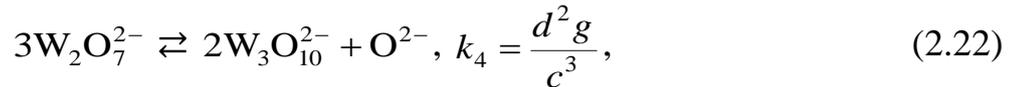
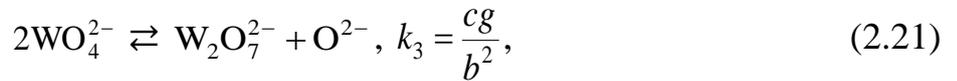
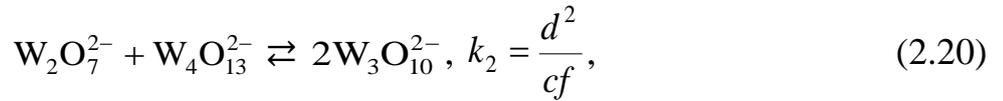
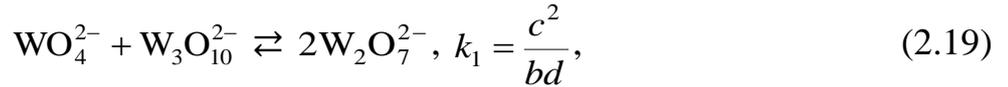
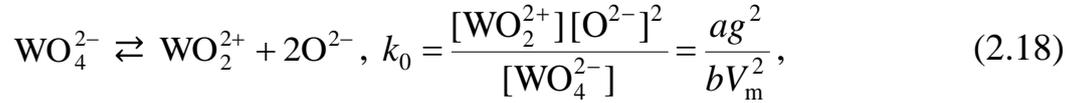
Здесь $0 \leq \nu \leq 0.55$ и коэффициенты a , b , c , d , f и g равны числу молей соответствующего иона при условии, что общее количество вещества исходной смеси составляет 1 моль. Уравнения

$$a + b + 2c + 3d + 4f = 1, \quad (2.16)$$

$$b + c + d + f + g - a = 1 - \nu \quad (2.17)$$

отражают, соответственно, баланс по атомам вольфрама и баланс электрического заряда для реакции (2.15).

Допустим, что вольфрамсодержащие ионы взаимодействуют и находятся в динамическом равновесии друг с другом и с ионами O^{2-} :



где k_0, k_1, k_2, k_3, k_4 и k_5 – константы равновесия соответствующих процессов. Равновесия (2.19) и (2.20) были записаны в предположении, что весь триоксид вольфрама расходуется на образование вольфрамсодержащих анионов в результате реакций



Нетрудно показать, что константы равновесия k_3, k_4 и k_5 взаимозависимы:

$$g = k_3 \frac{b^2}{c} = k_4 k_1^2 \frac{b^2}{c} = k_5 k_1^2 k_2^3 \frac{b^2}{c}, \quad (2.27)$$

$$k_4 = \frac{k_3}{k_1^2}, \quad k_5 = \frac{k_3}{k_1^2 k_2^3}, \quad (2.28)$$

поэтому для определения значений коэффициентов уравнения (2.15) для любых значений ν необходимо и достаточно знать только четыре константы k_0 , k_1 , k_2 и k_3 . Соответственно, задача сводится к решению системы нелинейных уравнений:

$$\begin{cases} a + b + 2c + 3d + 4f = 1 \\ b + c + d + f + g - a = 1 - \nu \\ \log a + 2\log g - \log b = \log k_0 + 2\log V_m \\ 2\log c - \log b - \log d = \log k_1 \\ 2\log d - \log c - \log f = \log k_2 \\ \log c + \log g - 2\log b = \log k_3 \end{cases} \quad (2.29)$$

Применение нелинейного фитинга позволит подобрать такие значения k_0 , k_1 , k_2 и k_3 , которые обеспечат наилучшее совпадение рассчитанной и экспериментальной зависимостей $\Delta E(\nu)$ и, следовательно, нахождение $a(\nu)$, $b(\nu)$, $c(\nu)$, $d(\nu)$, $f(\nu)$ и $g(\nu)$, соответствующих экспериментальным условиям.

2.4 Расчет равновесных концентраций ионов

Для расчета $\Delta E(\nu)$ использовали уравнение (2.4) в виде:

$$\Delta E(\nu) = \frac{kT}{2e} \ln \frac{g(\nu)V_{m(\nu=0.2)}}{g_{\nu=0.2}V_m(\nu)}. \quad (2.30)$$

Зависимости $V_m(\nu)$ были рассчитаны по уравнению (2.5). Для определения $g(\nu)$ первоначально численно решали (2.29) с произвольно выбранными значениями k_0 , k_1 , k_2 и k_3 , а затем выполняли итеративное изменение констант равновесия по алгоритму Левенберга–Марквардта до максимального совпадения экспериментальной и рассчитанной зависимостей $\Delta E(\nu)$.

На рисунке 2.6 представлено сравнение экспериментальных и рассчитанных зависимостей $\Delta E(\nu)$ при 983, 1023 и 1073 К. Значения констант равновесия для реакций (2.18)–(2.21), при которых было получено наилучшее совпадение результатов фитинга и эксперимента, приведены в таблице 2.1.

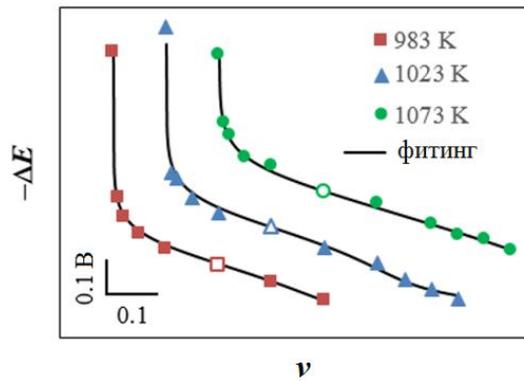


Рисунок 2.6 – Экспериментальные (точки) и рассчитанные по модели (линии) зависимости окислительно-восстановительного потенциала от мольной доли WO_3 в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\text{WO}_3$. Кривые сдвинуты друг относительно друга (действительное взаимное положение экспериментальных точек показано на рисунке 2.2). Точки, соответствующие стандартному расплаву $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.2\text{WO}_3$ ($\Delta E(\nu = 0.2) = 0$), обозначены пустыми символами.

Таблица 2.1 – Константы равновесия реакций (2.18)–(2.21)

| T, K | k_0 | k_1 | k_2 | k_3 |
|---------------|------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|
| 983 | 9.82×10^{-33} | 8.40×10^3 | 3.05×10^1 | 1.77×10^{-13} |
| 1023 | 1.09×10^{-28} | 4.32×10^2 | 1.65×10^0 | 3.45×10^{-11} |
| 1073 | 4.64×10^{-24} | 1.44×10^1 | 5.82×10^{-2} | 1.44×10^{-8} |

На рисунке 2.7 приведены зависимости концентрации ионов WO_2^{2+} , WO_4^{2-} , $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$ и O^{2-} от мольной доли WO_3 при 983, 1023 и 1073 К, соответствующие найденным значениям констант равновесия. Для некоторых значений ν концентрации этих ионов, а также Na^+ представлены в таблице 2.2.

Результаты расчета свидетельствуют о следующем. В расплавленном вольфрамите натрия преобладают ионы Na^+ и WO_4^{2-} , что согласуется с результатами исследования структуры этого расплава [98,100,101]. Доля остальных ионов, учтенных в нашей модели, не превышает 0.008%. Добавление даже незначительных количеств триоксида вольфрама приводит к резкому снижению концентрации ионов O^{2-} , что особенно заметно при более низких температурах (рисунок 2.7е). Концентрация анионов WO_4^{2-} также уменьшается при

увеличении мольной доли WO_3 , причем снижение $c_{\text{WO}_4^{2-}}$ прямо пропорционально ν и почти не зависит от температуры до $\nu \approx 0.3$ (рисунок 2.76).

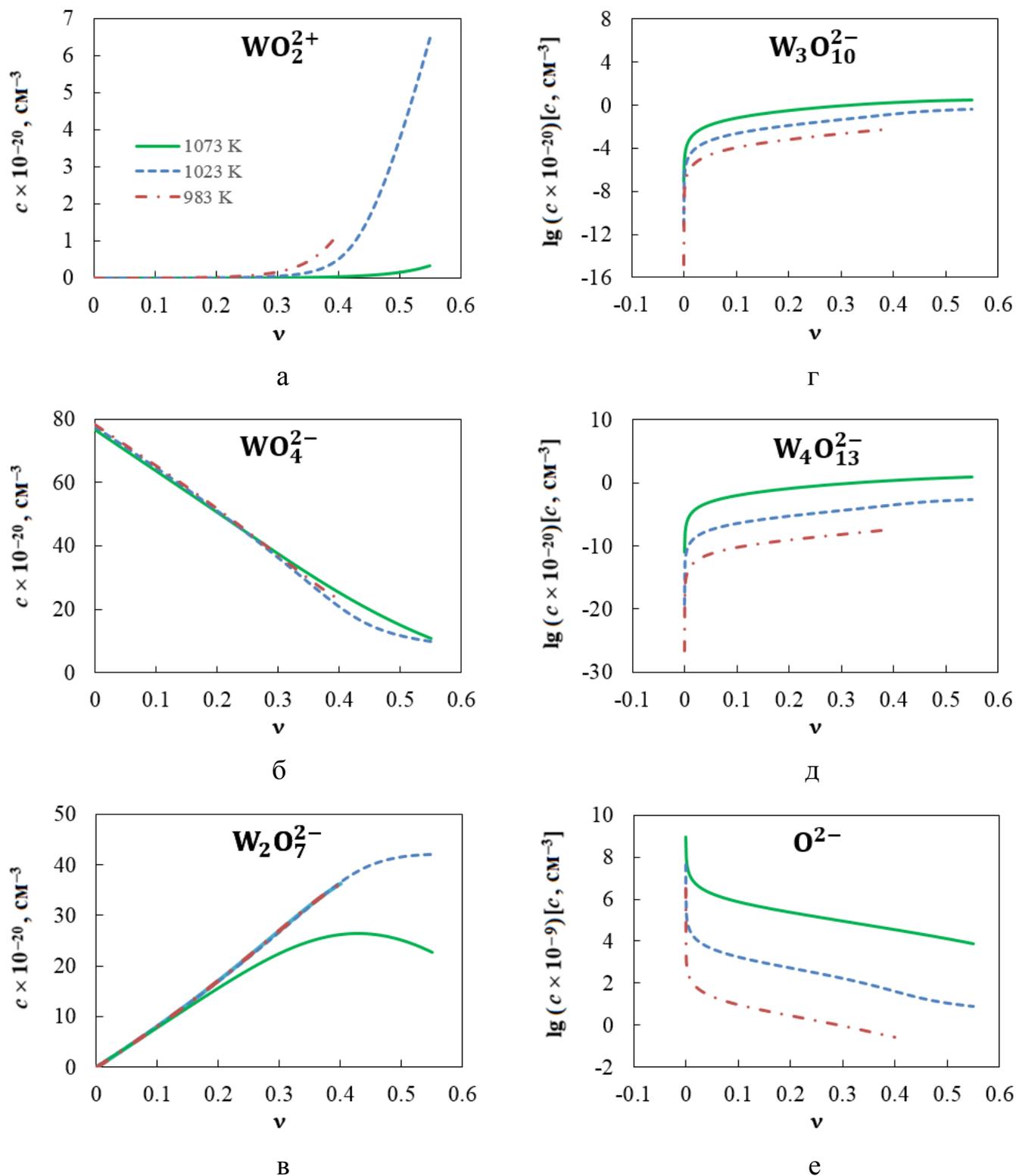


Рисунок 2.7 – Зависимости концентраций различных вольфрамсодержащих ионов и ионов O^{2-} от мольной доли триоксида вольфрама в расплавах Na_2WO_4 – WO_3 при 983, 1023 и 1073 К.

Таблица 2.2 – Результаты расчета концентраций ионов в расплавах $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$

| Мольная доля WO_3 (ν) | Концентрация (см^{-3}) | | | | | | |
|--|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | WO_2^{2+} | WO_4^{2-} | $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ | $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$ | $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$ | O^{2-} | Na^+ |
| 983 К | | | | | | | |
| 0 | 2.57×10^6 | 7.82×10^{21} | 3.29×10^{15} | 1.65×10^5 | 2.71×10^{-7} | 3.29×10^{15} | 1.56×10^{22} |
| 0.1 | 2.72×10^{17} | 6.52×10^{21} | 8.15×10^{20} | 1.21×10^{16} | 5.90×10^9 | 9.25×10^9 | 1.47×10^{22} |
| 0.2 | 2.42×10^{18} | 5.17×10^{21} | 1.72×10^{21} | 6.77×10^{16} | 8.77×10^{10} | 2.76×10^9 | 1.38×10^{22} |
| 0.3 | 1.64×10^{19} | 3.70×10^{21} | 2.70×10^{21} | 2.35×10^{17} | 6.71×10^{11} | 8.96×10^8 | 1.28×10^{22} |
| 0.4 | 1.22×10^{20} | 2.30×10^{21} | 3.62×10^{21} | 6.79×10^{17} | 4.17×10^{12} | 2.59×10^8 | 1.16×10^{22} |
| 1023 К | | | | | | | |
| 0 | 1.47×10^8 | 7.76×10^{21} | 4.55×10^{16} | 6.19×10^8 | 5.11×10^0 | 4.55×10^{16} | 1.55×10^{22} |
| 0.1 | 8.02×10^{16} | 6.46×10^{21} | 8.06×10^{20} | 2.33×10^{17} | 4.10×10^{13} | 1.78×10^{12} | 1.45×10^{22} |
| 0.2 | 7.19×10^{17} | 5.10×10^{21} | 1.69×10^{21} | 1.30×10^{18} | 6.10×10^{14} | 5.29×10^{11} | 1.36×10^{22} |
| 0.3 | 5.04×10^{18} | 3.61×10^{21} | 2.67×10^{21} | 4.59×10^{18} | 4.78×10^{15} | 1.68×10^{11} | 1.26×10^{22} |
| 0.4 | 5.06×10^{19} | 2.06×10^{21} | 3.66×10^{21} | 1.51×10^{19} | 3.76×10^{16} | 4.01×10^{10} | 1.14×10^{22} |
| 0.5 | 3.73×10^{20} | 1.16×10^{21} | 4.17×10^{21} | 3.48×10^{19} | 1.77×10^{17} | 1.1×10^{10} | 9.96×10^{21} |
| 1073 К | | | | | | | |
| 0 | 1.52×10^{10} | 7.68×10^{21} | 9.21×10^{17} | 7.68×10^{12} | 1.10×10^9 | 9.21×10^{17} | 1.54×10^{22} |
| 0.1 | 1.90×10^{16} | 6.37×10^{21} | 7.80×10^{20} | 6.62×10^{18} | 9.65×10^{17} | 7.51×10^{14} | 1.43×10^{22} |
| 0.2 | 1.53×10^{17} | 5.07×10^{21} | 1.57×10^{21} | 3.36×10^{19} | 1.24×10^{19} | 2.36×10^{14} | 1.34×10^{22} |
| 0.3 | 7.77×10^{17} | 3.76×10^{21} | 2.25×10^{21} | 9.38×10^{19} | 6.72×10^{19} | 9.02×10^{13} | 1.23×10^{22} |
| 0.4 | 3.46×10^{18} | 2.53×10^{21} | 2.63×10^{21} | 1.90×10^{20} | 2.35×10^{20} | 3.51×10^{13} | 1.12×10^{22} |
| 0.5 | 1.51×10^{19} | 1.50×10^{21} | 2.52×10^{21} | 2.92×10^{20} | 5.84×10^{20} | 1.30×10^{13} | 9.77×10^{21} |

Концентрация анионов $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ сначала увеличивается почти пропорционально ν (рисунок 2.7в), причем при более низких температурах $dc_{\text{W}_2\text{O}_7^{2-}}/d\nu$ практически одинаковы вплоть до $\nu = 0.4$. Скорость прироста концентрации $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ при 1073 К заметно ниже, кроме того, в этом случае

достигается максимум при $\nu = 0.43$. Наши результаты также показывают, что в расплаве $0.5\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.5\text{WO}_3$ доля $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ среди прочих вольфрамсодержащих ионов составляет только 72.7% при 1023 К и 51.2% при 1073 К. Это противоречит априорным предположениям, сделанным в [99,102–104], что при $\nu = 0.5$ расплав не содержит никаких других анионов, кроме $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$.

Концентрация катионов WO_2^{2+} резко возрастает при добавлении WO_3 (рисунок 2.7а, таблица 2.2). Для $T = 983$ К, например, $c_{\text{WO}_2^{2+}} = 2.57 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$ при $\nu = 0$ и $c_{\text{WO}_2^{2+}} = 2.72 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $\nu = 0.1$. Концентрация WO_2^{2+} , как и $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$, увеличивается медленнее при более высокой температуре. При высокой мольной доле WO_3 , $c_{\text{WO}_2^{2+}}$ только на 1–2 порядка уступает концентрациям WO_4^{2-} и $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$.

Введение триоксида вольфрама в состав расплава приводит к наиболее резкому увеличению концентраций $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$ и $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$ (рисунки 2.7г,д). Концентрации этих ионов увеличиваются с ростом температуры и мольной доли WO_3 . При 1073 К и $\nu \geq 0.4$ концентрация $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$ превышает концентрации $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$ и WO_2^{2+} .

Данные таблицы 2.2 позволяют прогнозировать изменение равновесного состава ОББ при изменении мольной доли триоксида вольфрама, рассчитав его по уравнению

$$x = \chi_{\text{WO}_2^{2+}} + \sum_{n=1}^4 \frac{1}{n} \chi_{\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}}, \quad (2.31)$$

где χ – мольная доля соответствующего иона среди всех вольфрамсодержащих ионов. Найденные таким образом зависимости равновесного содержания натрия в ОББ от мольной доли WO_3 для 1023 и 1073 К приведены на рисунке 2.8. Как видно, значение x слабо зависит от температуры, при $x < 0.25$ ее влияние пренебрежимо мало. Слабая температурная зависимость и характер изменения x с ростом мольной доли WO_3 хорошо согласуются с доступными литературными данными для бронз Na_xWO_3 , полученных в гальваностатических условиях [84]. Расхождение между

рассчитанными $x(v)$ кривыми и экспериментальными точками объясняется неравновесными условиями синтеза ОББ и существенно снижается при понижении плотности тока до $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Вклад катиона WO_2^{2+} в повышение содержания натрия заметен только при 1023 К и $v > 0.4$.

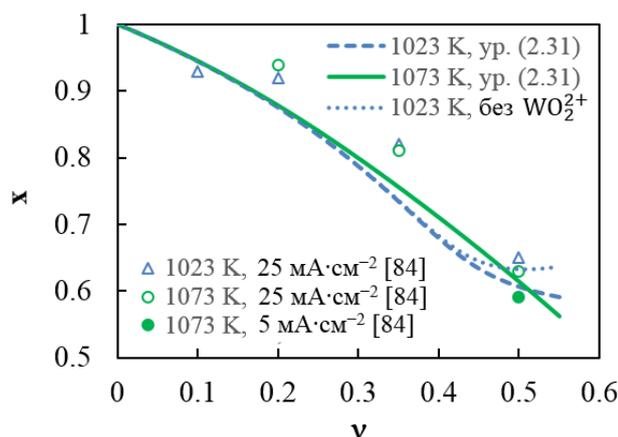


Рисунок 2.8 – Зависимости равновесного содержания натрия (x) в Na_xWO_3 от мольной доли WO_3 (v) в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\text{WO}_3$ при 1023 и 1073 К, рассчитанные по уравнению (2.31) с учетом и без учета иона WO_2^{2+} , в сравнении с экспериментальными значениями из [84].

2.5 Выводы по главе

Исследована проблема определения ионного состава поливольфраматных расплавов в рамках предложенной модели, рассматривающей равновесия между вольфрамсодержащими ионами и O^{2-} . Адекватность подхода подтверждена измерением ЭДС ячейки (1.19), а устойчивость вольфрамсодержащих анионов и катионов при температурах эксперимента – DFT расчетами. Найдены равновесные концентрации ионов O^{2-} , WO_2^{2+} , WO_4^{2-} , $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$ и $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$, соответствующие экспериментальным зависимостям ЭДС, измеренным в концентрационной ячейке (1.17) при мольной доле триоксида вольфрама до 0.55 и температурах 983, 1023 и 1073 К.

Анализ рассчитанных зависимостей концентраций ионов от мольной доли WO_3 с учетом изменения плотности расплавов $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\text{WO}_3$ свидетельствует о более сложном характере изменения ионного состава, чем предполагалось ранее

[65,97–101]. В расплавленном Na_2WO_4 преобладают ионы Na^+ и WO_4^{2-} , доля остальных ионов ниже 0.01%. Добавление малых количеств триоксида вольфрама вызывает резкое снижение концентрации оксид-ионов, незначительное уменьшение концентрации WO_4^{2-} и резкое увеличение концентраций остальных вольфрамсодержащих ионов. Установлено, что $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ не доминирует среди прочих вольфрамсодержащих ионов даже в расплаве $0.5\text{Na}_2\text{WO}_4-0.5\text{WO}_3$, причем его основными конкурентами являются WO_4^{2-} и WO_2^{2+} при 1023 К или WO_4^{2-} , $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$ и $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$ при 1073 К.

Найденные концентрации вольфрамсодержащих ионов позволили рассчитать зависимости равновесного состава ОББ от мольной доли триоксида вольфрама. Результаты расчета хорошо согласуются с литературными данными для натрий-вольфрамовых бронз, полученных в гальваностатических условиях при низкой плотности тока [84], что подтверждает адекватность модели.

Таким образом, предложенная модель позволяет получить количественную информацию об изменении равновесных концентраций ионов при изменении температуры и/или соотношения компонентов в исходной оксидно-солевой смеси посредством достаточно простой процедуры анализа экспериментальных данных. Полученные результаты могут быть использованы при моделировании электроосаждения из поливольфраматных расплавов и прогнозирования состава Na_xWO_3 в условиях, близких к равновесным (при низких плотностях тока или перенапряжениях).

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Анализ литературных данных (см. раздел 1.1.3) показал, что основные гипотезы, касающиеся сложного механизма формирования ОВБ при электроосаждении из расплавленных солей, недостаточно полно описывают процессы в электролите и на границе расплав/индифферентная подложка и, зачастую, противоречат экспериментальным фактам. Это обуславливает необходимость детального экспериментального и теоретического исследования закономерностей процессов, связанных с образованием и ростом ОВБ.

В главе 3 представлены результаты изучения механизма формирования катодного осадка, содержащего ОВБ кубической структуры, и кинетики процессов, протекающих в электролите, на границах электролит/электрод (текстурированная Pt фольга с ориентацией (111)) и электролит/новая фаза при электролизе расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\text{WO}_3$ в рамках экспериментального исследования и компьютерного моделирования вышеуказанных процессов [112]. Составы электролитов ($0.9\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.1\text{WO}_3$ и $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.2\text{WO}_3$) и значения температур (973 и 1023 К) были выбраны в соответствии с диаграммой 1.2, согласно которой при этих условиях возможно формирование ОВБ только кубической структуры.

3.1 Экспериментальные данные, полученные в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\text{WO}_3$

3.1.1 Циклическая развертка потенциала

Типичные серии циклических вольтамперограмм (ЦВА), зарегистрированные в расплаве $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.2\text{WO}_3$ при варьировании потенциала реверса E_λ (В) и скорости развертки ν ($\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$), приведены на рисунках 3.1а и 3.1б соответственно. При $E_\lambda \leq -1.05$ В (рисунок 3.1а) в катодной области формируется петля тока **A**. Подобные петли часто регистрируются при образовании и росте осадка на индифферентном электроде. Характерными особенностями таких нуклеационных

петель являются, во-первых, резкое возрастание катодного тока, связанное с увеличением электроактивной площади вследствие роста сверхкритических зародышей новой фазы или 3D островков осадка, и, во-вторых, более высокое абсолютное значение катодного тока при развертке в обратном направлении чем в прямом при том же значении потенциала, связанное с разрастанием осадка вплоть до перехода в анодную область [113–118].

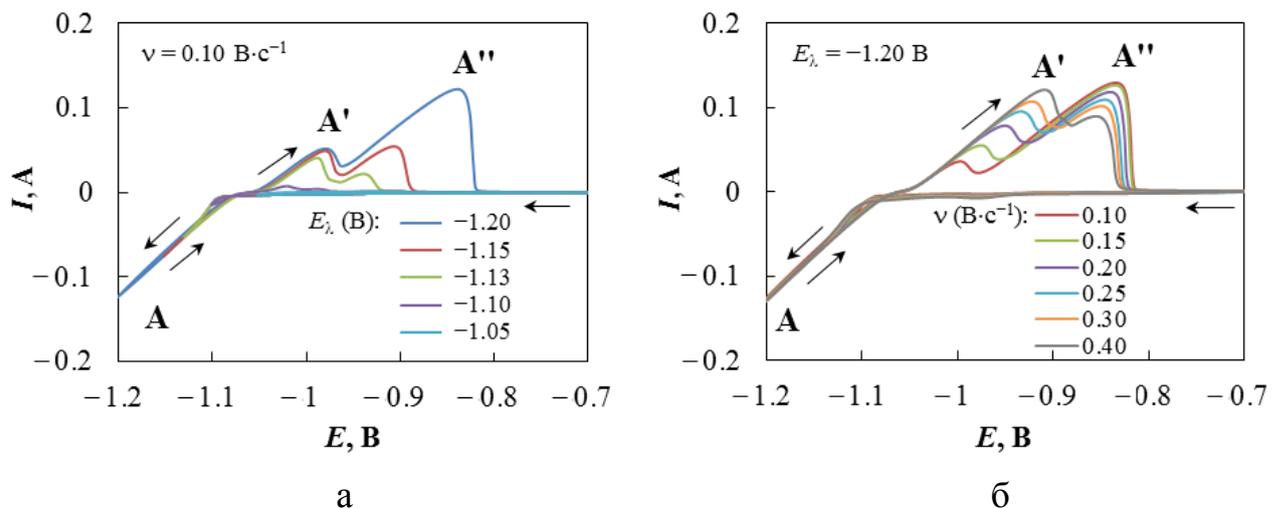


Рисунок 3.1 – Влияние потенциала реверса E_λ (а) и скорости развертки v (б) на ЦВА, зарегистрированные с использованием Pt(111) рабочего электрода в расплаве $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.2\text{WO}_3$ при 1023 К. Параметры развертки указаны на рисунках.

С учетом литературных данных, касающихся перенапряжений, необходимых для образования кристаллов ОББ [65], и квазиравновесных потенциалов ОББ в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\text{WO}_3$ (см. таблицу 1.1), гипотеза о связи петли тока А с электрокристаллизацией Na_xWO_3 представляется правдоподобной. Однако следует отметить следующую особенность петли А. Обычно, дальнейшее смещение потенциала реверса в катодном направлении приводит к постепенной трансформации петли в пик, имеющий диффузионную природу, чего не наблюдается в этой системе даже при $E_\lambda = -2 \text{ В}$ (здесь не приведено). Помимо этого, обращает на себя внимание поведение анодных пиков А' и А''. С ростом $|E_\lambda|$ или v амплитуда пика А' возрастает, а его положение смещается в анодном направлении (см. рисунок 3.1). Анодный пик А'' демонстрирует снижение амплитуды при

увеличении скорости развертки, что свойственно пикам, связанным с растворением осадка [115–118]. Потенциал пика A'' сдвигается в анодном направлении – заметно с увеличением $|E_\lambda|$ и слабо с ростом v . Соотношение амплитуд пиков A' и A'' меняется в пользу A'' с уменьшением v или увеличением $|E_\lambda|$.

Снижение температуры способствует более позднему и медленному возрастанию тока, достижению более низкого максимального значения тока в петле A (рисунок 3.2), что может объясняться уменьшением скорости образования и роста зародышей осадка. Повышение мольной доли триоксида вольфрама в исходной оксидно-солевой смеси сказывается похожим образом, но в гораздо меньшей степени.

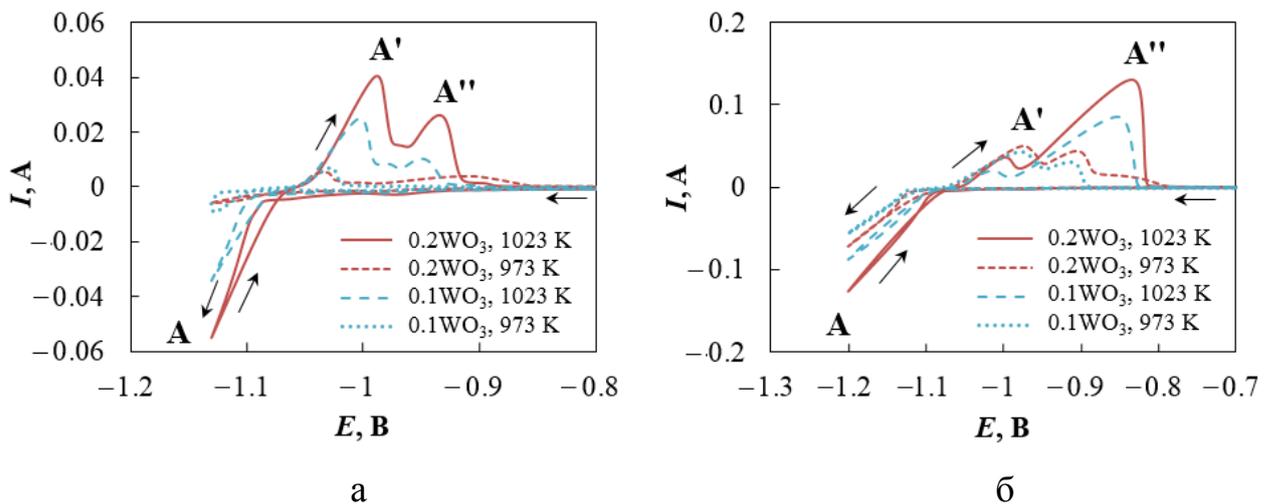


Рисунок 3.2 – Влияние температуры и мольной доли триоксида вольфрама на ЦВА. Скорость развертки $0.10 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Потенциал реверса -1.13 В (а) и -1.20 В (б).

При одинаковой температуре форма, положение и соотношение высот анодных пиков A' и A'' подобно, в то время как снижение мольной доли WO_3 влияет, в основном, на амплитуду этих пиков, но не пропорционально ее двукратному уменьшению. Влияние понижения температуры зависит от потенциала реверса: при меньшем $|E_\lambda|$ (рисунок 3.2а) наблюдается смещение в катодном направлении пика A' и существенное снижение и расширение пика A'' , а при большем $|E_\lambda|$ (рисунок 3.2б) – изменение соотношения амплитуд этих пиков в пользу A' и появление волны после пика A'' .

Вышеперечисленные особенности могут объясняться различными причинами, в том числе не чисто диффузионным характером массопереноса, наличием нескольких последовательных или параллельных электродных процессов, нетривиальным механизмом осаждения/растворения в данной системе, изменением механизма и кинетики процесса при изменении условий электролиза.

3.1.2 Потенциостатические условия

Типичные серии хроноамперограмм, зарегистрированные в расплаве $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$ с использованием Pt (111) рабочего электрода при 1023 К, приведены на рисунке 3.3.

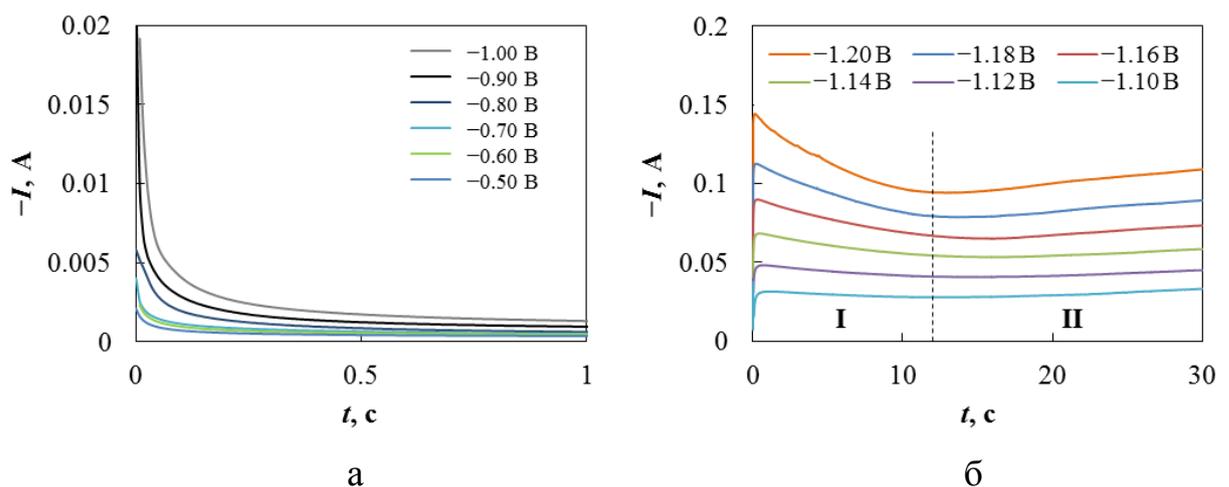


Рисунок 3.3 – Зависимости катодного тока от времени, зарегистрированные при электролизе расплава $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$ в диапазоне потенциалов $-1.00 \leq E \leq -0.50$ В (а) и $-1.20 \leq E \leq -1.00$ В (б).

В диапазоне потенциалов от -0.50 до -1.00 В (рисунок 3.3а) хроноамперограммы демонстрируют поведение, типичное для процесса, контролируемого полубесконечной линейной диффузией [119–121]. На зависимостях, полученных при $E \leq -1.1$ В, можно условно выделить две области (рисунок 3.3б). В области I, после резкого снижения, наблюдается сначала минимум (при $t \leq 0.06$ с), а затем слабовыраженный максимум и спад катодного тока. Увеличение $|E|$ приводит к возрастанию $|I|$, сдвигу экстремумов в область

меньших t . Подобное поведение $I(t)$ характерно для наличия процессов нуклеации/роста и обычно объясняется увеличением плотности зародышей новой фазы на электроде и усилением взаимного влияния соседей на скорость роста при повышении перенапряжения [122–125]. В области **II** вновь наблюдается некоторое возрастание катодного тока, а затем постепенный выход на плато.

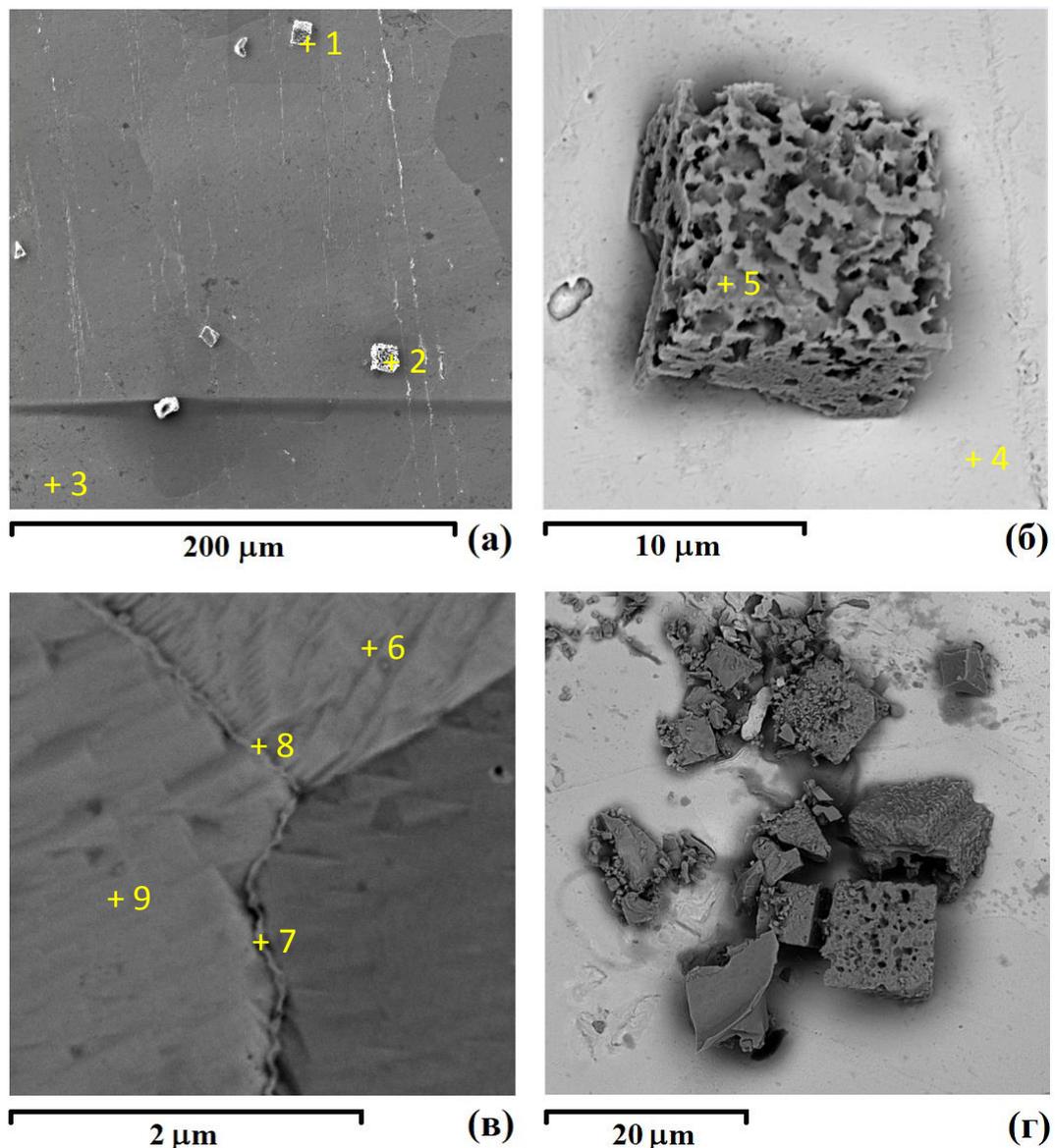


Рисунок 3.4 – СЭМ изображения поверхности электрода с осадком, образовавшимся на Pt(111) в результате электроосаждения из расплава $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$ при 1023 К в течение 5 с. Катодный потенциал, E (В): -1.05 (а–в), -1.20 (г). Данные МРСА в указанных точках приведены в таблице 3.1.

Данные СЭМ-МРСА (рисунок 3.4, таблица 3.1) и РФА (рисунок 3.5) показывают, что изменение формы хроноамперограмм при $E \leq -1.05$ В

действительно связано с образованием катодного осадка, который при времени осаждения порядка 5–10 с состоит преимущественно из ОВБ кубической структуры (рисунки 3.4а,б) с изоструктурной формулой NaWO_3 (рисунок 3.5а).

Таблица 3.1– Результаты МРСА в точках, указанных на рисунке 3.4

| Спектр | Элементный состав (ат.%) | | | |
|--------|--------------------------|-------|-------|-------|
| | O | Na | W | Pt |
| 1 | 62.02 | 17.89 | 20.09 | - |
| 2 | 48.71 | 16.32 | 34.97 | - |
| 3 | 7.50 | - | - | 92.50 |
| 4 | 12.98 | - | 2.35 | 84.67 |
| 5 | 59.34 | 17.61 | 21.69 | 1.36 |
| 6 | 8.76 | - | 0.92 | 90.32 |
| 7 | 12.14 | - | 1.30 | 86.56 |
| 8 | 13.84 | - | 1.96 | 84.20 |
| 9 | 11.38 | - | - | 88.62 |

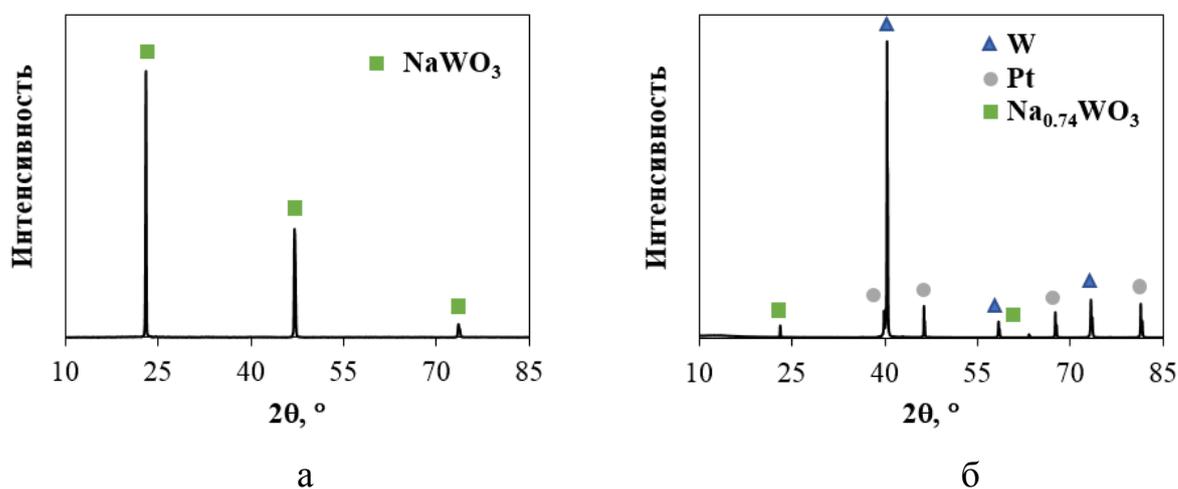


Рисунок 3.5 – РФА кристаллов ОВБ (а) и подложки с осадком (б). Образцы получены при электроосаждении из расплава $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$ при $T = 1023 \text{ K}$ и $E = -1.05 \text{ V}$, $t = 15 \text{ c}$ (а), $E = -1.20 \text{ V}$, $t = 60 \text{ c}$ (б).

На свободной поверхности платиновой подложки при этом также обнаруживаются следовые количества вольфрама (рисунок 3.4в). Увеличение времени электролиза приводит к заметному росту доли металлического вольфрама

в осадке и степени покрытия им электрода (рисунки 3.5б, 3.6г), что может объяснять поведение хроноамперограмм в области II. Из рисунка 3.4 также следует, что увеличение $|E|$ способствует увеличению среднего размера и количества кристаллов ОББ. Вышеперечисленные закономерности качественно соблюдаются для расплавов $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$ и $0.9\text{Na}_2\text{WO}_4-0.1\text{WO}_3$ в интервале температур 973–1023 К (рисунок 3.6, таблица 3.2).

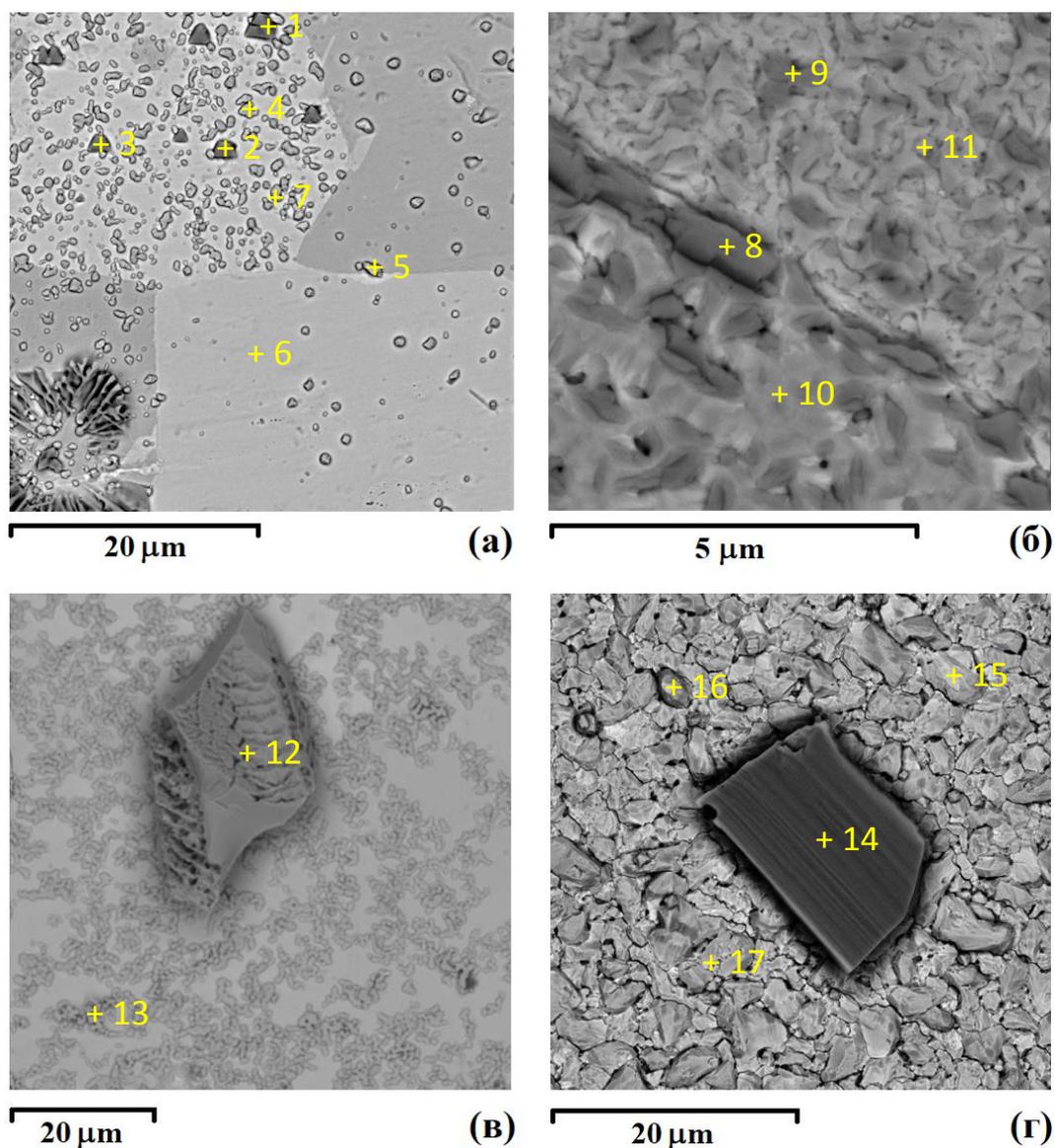


Рисунок 3.6 – СЭМ изображения участка Pt подложки с осадком. Условия электроосаждения: (а) $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$, $T = 973$ К, $E = -1.10$ В, $t = 11$ с; (б) $0.9\text{Na}_2\text{WO}_4-0.1\text{WO}_3$, $T = 1023$ К, $E = -1.10$ В, $t = 60$ с; (в) $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$, $T = 973$ К, $E = -1.18$ В, $t = 30$ с; (г) $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$, $T = 1023$ К, $E = -1.20$ В, $t = 60$ с. Данные МРСА даны в таблице 3.2.

Таблица 3.2– Результаты МРСА в точках, указанных на рисунке 3.6

| Спектр | Элементный состав (ат.%) | | | |
|--------|--------------------------|-------|-------|--------|
| | O | Na | W | Pt |
| 1 | 19.62 | 7.81 | 72.57 | - |
| 2 | 19.17 | 7.32 | 65.38 | 8.13 |
| 3 | 18.12 | 6.81 | 60.16 | 14.91 |
| 4 | 1.29 | - | 82.88 | 15.84 |
| 5 | 0.69 | - | 99.31 | - |
| 6 | - | - | - | 100.00 |
| 7 | 0.92 | - | 94.85 | 4.23 |
| 8 | 65.84 | 11.21 | 20.74 | 2.20 |
| 9 | 48.99 | - | 39.74 | 11.27 |
| 10 | 31.70 | - | 68.30 | - |
| 11 | 37.04 | - | 46.81 | 16.15 |
| 12 | 42.43 | 26.32 | 31.25 | - |
| 13 | - | - | 100 | - |
| 14 | 51.97 | 20.25 | 27.79 | - |
| 15 | 9.51 | - | 90.49 | - |
| 16 | 42.51 | - | 57.49 | - |
| 17 | 36.24 | - | 63.76 | - |

Существует ряд моделей, позволяющих исследовать начальные стадии электрокристаллизации, неосложненной какими-либо еще химическими или электрохимическими процессами, в случае диффузионного [124–128], кинетического [124,129,130] и смешанного (диффузия + разряд) [131,132] контроля роста. Механизм формирования осадка в нашем случае, очевидно, более сложный, поэтому ни одна из этих моделей не может быть использована для количественного анализа хроноамперограмм. Тем не менее, взаимное положение конечных участков кривых на рисунке 3.3б, по-видимому, дает возможность исключить гипотезу о диффузионно-контролируемом росте. Кроме того, малая степень заполнения электрода осадком при t близких к t_m (времени достижения максимума катодного

тока) позволяет не рассматривать гипотезу о росте, контролируемом разрядом, т.к. в этом случае в потенциостатических условиях должен сформироваться сплошной слой осадка за $t = a t_m$, где a – коэффициент, равный 1.43 или 1.24 для мгновенной и прогрессирующей нуклеации соответственно [124,130].

Сравнение наших экспериментальных данных с результатами работ, исследующих влияние различных факторов (многостадийный процесс и смешанный контроль роста [133,134], рост, контролируемый диффузией в слое конечной толщины [135–137], влияние миграции [138–140]) на токовый ответ в потенциостатических или потенциодинамических условиях, указывает на необходимость рассмотрения комбинации этих эффектов. Поэтому мы использовали численное моделирование для детального изучения механизма и кинетики образования, роста и растворения осадка в исследуемой системе.

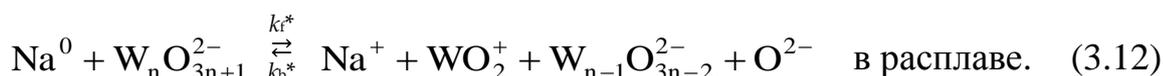
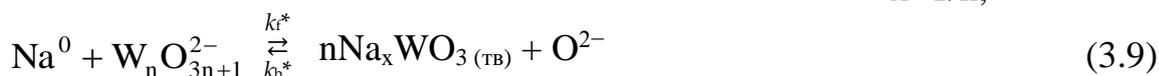
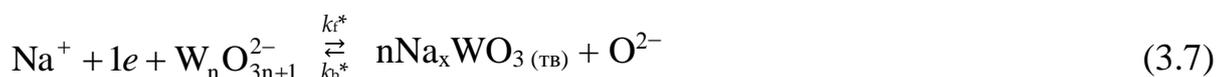
3.2 Математическое моделирование процессов, происходящих при электролизе поливольфраматного расплава

Анализ вышеприведенных экспериментальных данных указывает на сложный механизм формирования осадка на индифферентном электроде в поливольфраматном расплаве. Теоретически исследуем образование, рост и растворение осадков различного фазового состава с учетом наиболее вероятных взаимодействий между присутствующими в расплаве ионами.

3.2.1 Двухфазный осадок (ОВБ+W)

Для выбора возможных вариантов предположим, что образование ОВБ может реализоваться за счет протекания как электрохимических процессов с участием ионов WO_2^{2+} , $W_nO_{3n+1}^{2-}$ и Na^+ , так и химических с участием WO_2^+ , $W_nO_{3n}^-$ и Na^0 , в то время как образование металлического вольфрама происходит в результате электровосстановления WO_2^{2+} и WO_2^+ . С учетом возможных взаимодействий

между этими частицами, а также ионами WO_4^{2-} и WO_2^{2+} (см. главу 2) получим следующий набор реакций:



Совокупность реакций (3.1)–(3.12) представлена на рисунке 3.7. Схема 3.7а была формализована до схемы 3.7б, условные обозначения которой использованы ниже.

В реакциях (3.9), (3.10) и (3.12) одним из участников является Na^0 , хотя существует мнение, что натрий в расплавленных солях может присутствовать в виде субионов Na_2^+ [141]. Мы не учитываем этого в модели, т.к. замена Na^0 на Na_2^+ не повлияет на суть и результаты расчетов. Кроме того, концентрации поливольфраматных анионов и катионов Na^+ значительно выше концентраций вольфрамсодержащих катионов, а оксид-ионы участвуют во многих равновесиях [106], поэтому концентрации А, F, L и O^{2-} (см. схему 3.7б) можно считать постоянными.

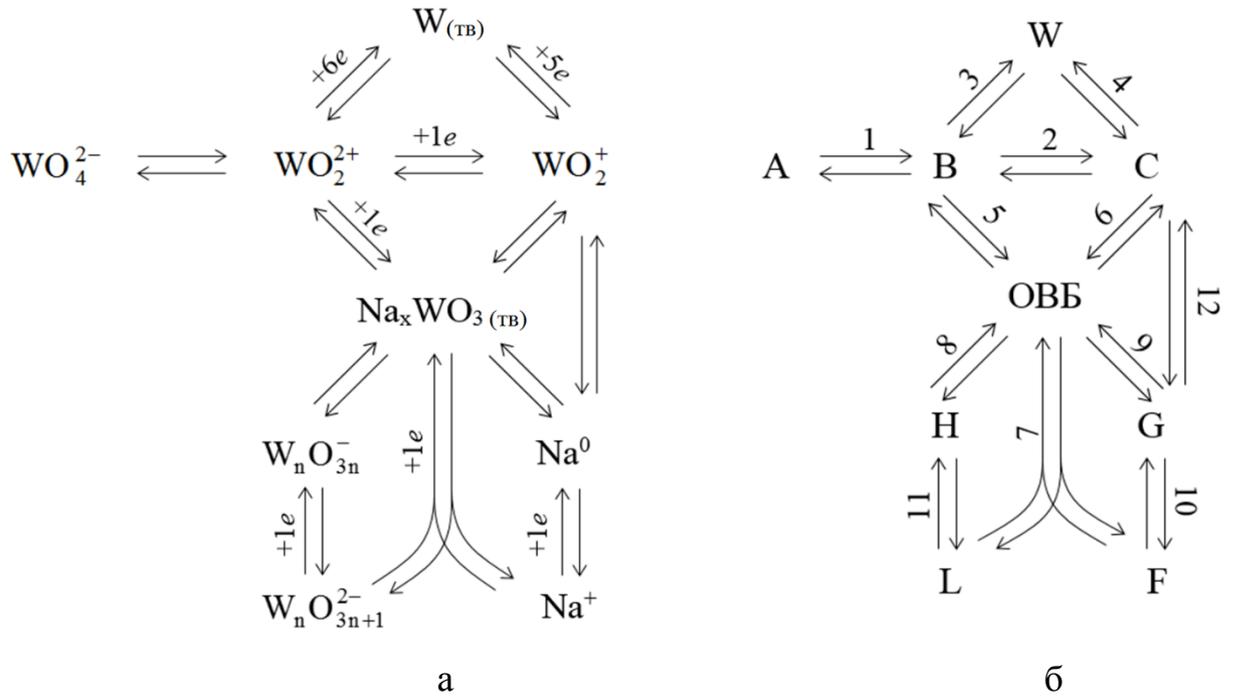


Рисунок 3.7 – Схемы реакций в упрощенной (а) и формализованной (б) записи. Условные обозначения схемы (б) использованы в уравнениях ниже.

В таком случае диффузионная задача для остальных присутствующих в расплаве реагентов (В, С, G и H) описывается следующей системой уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c_B}{\partial t} = k_{f1}c_A - k_{b1}^*c_B + D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial \xi^2} \\ \frac{\partial c_C}{\partial t} = k_{f12}c_G - k_{b12}^*c_C + D_C \frac{\partial^2 c_C}{\partial \xi^2} \\ \frac{\partial c_G}{\partial t} = -k_{f12}c_G + k_{b12}^*c_C + D_G \frac{\partial^2 c_G}{\partial \xi^2} \\ \frac{\partial c_H}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 c_H}{\partial \xi^2} \end{array} \right., \quad (3.13)$$

где $c \equiv c(\xi, t)$ (см^{-3}) и D ($\text{см}^2\text{с}^{-1}$) – концентрация и коэффициент диффузии указанного реагента соответственно, ξ (см) – координата, t (с) – время, k_f и k_b (с^{-1}) – константы скорости прямого и обратного процессов соответственно. Символ * используется для констант скорости, скорректированных по причине того, что не только А, В, С, и G участвуют в прямом и/или обратном процессе:

$$k_{b1}^* = k_{b1}c_{\text{O}^{2-}}^2, \quad k_{f10}^* = k_{f10}c_{\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}}, \quad k_{b10}^* = k_{b10}c_{\text{Na}^+}c_{\text{W}_{n-1}\text{O}_{3n-2}^{2-}}c_{\text{O}^{2-}}. \quad (3.14)$$

Уравнения (3.13) не содержат членов, связанных с миграцией, из-за предположения, что концентрации A и F постоянны. Такой подход позволяет избежать значительных математических и вычислительных затруднений, связанных с решением задачи Нернста–Планка–Пуассона [138–140]. Тем не менее, влияние высокой концентрации ионов, принимающих участие в процессе, будет учтено ниже через омическое падение потенциала. Корректность такого подхода была доказана в [122] для индивидуальных, т.е. не содержащих фонового электролита, солевых расплавов.

При выводе граничных условий для $\xi = 0$ учтем, что для произвольной электрохимической реакции $X + ze \rightleftharpoons Y$ поток $J = -J_X = J_Y$ (с^{-1}) на поверхности площадью S (см^2) можно записать как [142]:

$$J = S(k_f^s c_X^s - k_b^s c_Y^s), \quad (3.15)$$

$$J = I / ze, \quad (3.16)$$

$$k_f^s = K_f \exp(\alpha f \eta), \quad k_b^s = K_b \exp(-\beta f \eta), \quad (3.17)$$

где k_f^s и k_b^s ($\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$) – константы скорости прямого и обратного процессов, протекающих на границе электролит / твердая фаза, c^s (см^{-3}) – поверхностная концентрация, I (А) – ток, z – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции, e (Кл) – элементарный электрический заряд, K_f и K_b – предэкспоненциальные множители, которые удобно записать как $K_f = k_0 / (c_X^s)_0$ и $K_b = k_0 / (c_Y^s)_0$, если X и Y являются компонентами электролита, k_0 ($\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$) – гетерогенная константа скорости, $(c^s)_0$ (см^{-3}) – равновесное (начальное) значение поверхностной концентрации, α и β – коэффициенты переноса заряда, $\alpha + \beta = 1$, $f = ze / kT$, k (Дж·К⁻¹) – постоянная Больцмана, T (К) – абсолютная температура, η (В) – перенапряжение, $\eta = E_0 - E$, E_0 – равновесный потенциал, устанавливающийся при выдержке электрода в электролите без подачи тока или напряжения, E – потенциал электрода. В нашем случае расплав не содержит фонового электролита (т.е. в этом смысле его можно рассматривать как

индивидуальный солевой расплав), поэтому в формуле (3.17) необходимо учитывать омическое падение перенапряжения η_Ω (В) [122]:

$$k_f^s = K_f \exp[\alpha f(\eta - \eta_\Omega)], \quad k_b^s = K_b \exp[\beta f(\eta_\Omega - \eta)], \quad (3.18)$$

$$\eta_\Omega = \begin{cases} IR & \text{для реакции на поверхности электрода,} \\ \frac{I_\Sigma}{2\pi r N \kappa} & \text{для реакции на поверхности осадка,} \end{cases} \quad (3.19)$$

где R (Ом) – сопротивление ячейки, I_Σ (А) – общий ток, связанный с ростом всех зародышей новой фазы, r (см) – радиус зародыша, аппроксимированного полусферой (размеры зародышей одинаковы), N – количество зародышей, κ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) – удельная электропроводность. Уравнения (3.15) и (3.17) применимы также для химической реакции $X \rightleftharpoons Y$, протекающей на границе раздела жидкой и твердой фаз, при условии, что $z = 0$, т.е. $\exp(\alpha f \eta) = \exp(-\beta f \eta) = 1$.

Учитывая, что диффузионный поток реагента на поверхности равен алгебраической сумме потоков, связанных с увеличением или уменьшением поверхностной концентрации данного реагента за счет его участия в реакциях на границе раздела фаз [143], получим следующие граничные условия для В, С, G и H при $\xi = 0$:

$$-D_B \frac{\partial c_B}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} + (k_{f2}^s + pk_{f3}^s + qk_{f5}^{s*})c_B^s - k_{b2}^s c_C^s - pk_{b3}^{s*} - qk_{b5}^s = 0, \quad (3.20)$$

$$-D_C \frac{\partial c_C}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} + (k_{b2}^s + pk_{f4}^s + qk_{f6}^{s*})c_C^s - k_{f2}^s c_B^s - pk_{b4}^{s*} - qk_{b6}^s = 0, \quad (3.21)$$

$$-D_G \frac{\partial c_G}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} + (qk_{f9}^{s*} + k_{b10}^{s*})c_G^s - qk_{b9}^{s*} - k_{f10}^s c_F^s = 0, \quad (3.22)$$

$$-D_H \frac{\partial c_H}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} + (qk_{f8}^{s*} + k_{b11}^s)c_H^s - qk_{b8}^s - k_{f11}^s c_L^s = 0 \quad (3.23)$$

где

$$p = S_W / S_e, \quad q = S_{\text{ОВВ}} / S_e, \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned}
k_{b3}^{s*} &= k_{b3}^s c_{O^{2-}}^2, & k_{b4}^{s*} &= k_{b4}^s c_{O^{2-}}^2, & k_{f5}^{s*} &= k_{f5}^s c_{Na^+} c_{W_n O_{3n+1}^{2-}}, \\
k_{f6}^{s*} &= k_{f6}^s c_{Na^+} c_{W_n O_{3n+1}^{2-}}, & k_{f7}^{s*} &= k_{f7}^s c_{W_n O_{3n+1}^{2-}}, & k_{f8}^{s*} &= k_{f8}^s c_{Na^+}, \\
k_{f9}^{s*} &= k_{f9}^s c_{W_n O_{3n+1}^{2-}}, & k_{b9}^{s*} &= k_{b9}^s c_{O^{2-}}, & k_{b10}^{s*} &= k_{b10}^s c_{O^{2-}}
\end{aligned} \tag{3.25}$$

S_W и $S_{ОВБ}$ (см^2) – электроактивная площадь вольфрама и ОББ соответственно, S_e (см^2) – площадь электрода. При записи уравнений (3.20)–(3.25) учтено, что $c_W^s = c_{ОВБ}^s = 1$.

Условия (3.20)–(3.23) необходимо дополнить вторыми граничными (при $\xi = \delta$, где δ – толщина диффузионного слоя) и начальными (при $t = 0$) условиями. Для В, изначально присутствовавшего в расплаве, имеем

$$c(\delta, t) = c_0, \tag{3.26}$$

$$c(\xi, 0) = c_0, \tag{3.27}$$

где c_0 (см^{-3}) – концентрация реагента в объеме расплава. Для С, G и H примем

$$c(\delta, t) = 0, \tag{3.28}$$

$$c(\xi, 0) = (c^s)_0 - (c^s)_0 \xi / \delta. \tag{3.29}$$

Теперь учтем фазообразование в этой системе. Будем моделировать наиболее простой случай, когда все зародыши одной фазы возникли одновременно, имеют одинаковый размер и не перекрываются. Это широко используемое приближение, которое может описать начальные стадии электрокристаллизации зародышей, образовавшихся на индифферентном электроде, за короткий (по сравнению со всей временной шкалой эксперимента) интервал времени. Образование устойчивых зародышей новых фаз (W и ОББ) на поверхности электрода становится возможным, когда алгебраическая сумма потоков вещества к зародышам положительна:

$$k_{f3}^s c_B^s + k_{f4}^s c_C^s - k_{b3}^{s*} - k_{b4}^{s*} > 0, \tag{3.30}$$

$$k_{f5}^{s*} c_B^s + k_{f6}^{s*} c_C^s + k_{f7}^s c_F c_L^s + k_{f8}^{s*} c_G^s + k_{f9}^{s*} c_H^s - k_{b5}^s - k_{b6}^s - k_{b7}^s - k_{b8}^s - k_{b9}^s > 0. \tag{3.31}$$

При соблюдении этих условий скорость роста превышает скорость растворения и приращение объема зародыша V (см^3) за счет присоединения g частиц новой фазы можно определить следующим образом

$$dV = \upsilon dg, \quad (3.32)$$

$$dg = \left(\sum_m j_m \right) S_{\text{nuc}} dt, \quad (3.33)$$

где υ (см^3) – объем одного атома новой фазы (для W) и усредненный объем одной присоединяющейся частицы (для ОББ), j_m ($\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$) – плотность потока вещества к одному зародышу за счет реакций (3.3) и (3.4) для W и реакций (3.5)–(3.8) для ОББ, S_{nuc} (см^2) – площадь поверхности зародыша,

$$S_{\text{nucW}} = 2\pi r^2 = (18\pi)^{1/3} V^{2/3}, \quad (3.34)$$

$$S_{\text{nucOBB}} = 5a^2 = 5V^{2/3}, \quad (3.35)$$

$$S_{\text{nucW}} = S_W / N_W, \quad S_{\text{nucOBB}} = S_{\text{OBB}} / N_{\text{OBB}}, \quad (3.36)$$

где r и a (см) – радиус полусферы, которой аппроксимируется поверхность зародыша W, и длина ребра куба для зародыша ОББ кубической структуры соответственно, N_W и N_{OBB} – количество зародышей W и ОББ соответственно. Из (3.31)–(3.34) получим уравнение для расчета изменения объема зародыша:

$$\frac{dV}{dt} = b\upsilon V^{2/3} \sum_m j_m, \quad (3.37)$$

где $b = (18\pi)^{1/3}$ для W и $b = 5$ для ОББ.

3.2.2 Двухфазный осадок (две ОББ с различным содержанием натрия)

Экспериментальные данные показывают, что доля вольфрама в осадке незначительна при малом времени осаждения, а содержание натрия в ОББ может меняться при более высоком катодном потенциале. Поэтому мы также рассмотрим случай, когда катодный осадок состоит из двух ОББ, различающихся кинетикой роста/растворения и, следовательно, величиной x . Это приводит к модификации схем на рисунке 3.7 за счет исключения реакций (3.3) и (3.4) и дублирования реакций (3.5)–(3.8) подобными, но характеризующимися другими значениями констант скорости. Соответственно, граничные условия для В, С, G и H при $\xi = 0$ следует заменить следующими:

$$-D_B \frac{\partial c_B}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} + (k_{f2}^s + qk_{f5}^s + q'k_{f5}^{s*'})c_B^s - k_{b2}^s c_C^s - qk_{b5}^{s*} - q'k_{b5}^{s'} = 0, \quad (3.38)$$

$$-D_C \frac{\partial c_C}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} + (k_{b2}^s + qk_{f6}^s + q'k_{f6}^{s*'})c_C^s - k_{f2}^s c_B^s - qk_{b6}^{s*} - q'k_{b6}^{s'} = 0, \quad (3.39)$$

$$-D_G \frac{\partial c_G}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} + (qk_{f9}^{s*} + q'k_{f9}^{s*' } + k_{b10}^{s*})c_G^s - qk_{b9}^{s*} - q'k_{b9}^{s*' } - k_{f10}^s c_F^s = 0, \quad (3.40)$$

$$-D_H \frac{\partial c_H}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} + (qk_{f8}^{s*} + q'k_{f8}^{s*' } + k_{b11}^s)c_H^s - qk_{b8}^s - q'k_{b8}^{s' } - k_{f11}^s c_L^s = 0. \quad (3.41)$$

В этих уравнениях все сомножители, относящиеся ко второй бронзе, отмечены апострофом.

3.2.3 Неоднородное распределение натрия по объему кристалла ОВБ

Структура кристаллов ОВБ определяет способность натрия перемещаться внутри каналов, образованных октаэдрами WO_6 [19]. Это позволяет предположить неоднородность распределения натрия в кристалле, связанную с образованием внутренней области с постоянным значением x , которое отличается от такового в поверхностном слое. В промежуточной области изменение x можно приближенно описать уравнением

$$x = wx^{up} + (1-w)x^{in}, \quad w = 0.5 \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{4(\zeta - \zeta_0)}{\Delta\zeta} \right] + 1 \right\}, \quad (3.42)$$

где w – весовой коэффициент, x^{up} и x^{in} – содержание натрия в верхнем (поверхностном) слое и внутри кристалла соответственно, ζ и ζ_0 (см) – расстояния от центра основания кристалла до заданной точки внутри кристалла и до границы раздела двух областей соответственно, $\Delta\zeta$ – толщина переходного слоя. Уравнение (3.42) представляет собой решение диффузионной задачи о контакте двух растворов с различной концентрацией.

Константы скорости реакций (3.5)–(3.8) связаны с x , поэтому при растворении кристаллов будем использовать аналогичные уравнения:

$$K_f = wK_f^{\text{up}} + (1-w)K_f^{\text{in}}, \quad (3.43)$$

$$K_b = wK_b^{\text{up}} + (1-w)K_b^{\text{in}}. \quad (3.44)$$

Таким образом, разница в x^{up} и x^{in} будет приводить к разнице в скоростях растворения этих областей кристалла Na_xWO_3 .

3.2.4 Параметры и процедура моделирования

Для расчета вольтамперограмм в соответствии с моделью роста двухфазного осадка, состоящего из ОВБ и W, численно решалась система уравнений (3.13)–(3.15), (3.17)–(3.31), (3.36), (3.37) с учетом временной зависимости перенапряжения,

$$\eta = \begin{cases} vt, & 0 \leq t < t_\lambda \\ v(2t_\lambda - t), & t \geq t_\lambda \end{cases}, \quad (3.45)$$

где v ($\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$) – скорость развертки, t_λ (с) – время реверса. При моделировании токового отклика в случае образования, роста и растворения двух ОВБ выражения (3.20)–(3.23) заменялись формулами (3.38)–(3.41). Для моделирования сложного механизма растворения кристаллов ОВБ к этой системе уравнений добавляли уравнения (3.42)–(3.44).

При расчетах использовали следующие значения параметров: $z_3 = 6$, $z_4 = 5$, $z_2 = z_5 = z_7 = z_{10} = z_{11} = 1$, $z_1 = z_6 = z_8 = z_9 = z_{12} = 0$, $\alpha = \beta = 0.5$, $\nu_w = 1.6 \times 10^{-23} \text{ см}^3$, $\nu_{\text{ОВБ}} = 5.7 \times 10^{-23} \text{ см}^3$, $R = 0.35 \text{ Ом}$, $\kappa = 0.9 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, $\delta = 0.02 \text{ см}$, $S_e = 0.88 \text{ см}^2$, $T = 1023 \text{ К}$, $E_0 = 0 \text{ В}$, η_λ от 1.13 до 1.20 В, v от 0.10 до 0.40 $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$. Значение $\nu_{\text{ОВБ}}$ было определено по уравнению Брауна–Бэнкса [7] при x от 0.7 до 0.8. Начальное значение численной плотности зародышей, $n_0 = 1.24 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$, было оценено из экспериментальных данных в потенциостатических условиях. Начальные значения коэффициентов диффузии В, С, G и Н были приняты равными $D_B = D_C = D_G = D_H = 2 \times 10^{-5} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$. Начальные значения концентраций всех ионов,

c_0 (см⁻³) приведены в таблице 2.2. Начальные значения остальных параметров выбирались произвольно.

При моделировании массопереноса использовали обратный метод Эйлера, обеспечивающий устойчивость и сходимость решения. Для расчета объема зародышей по уравнению (3.37) применяли прямой метод Эйлера. Конечно-разностный код был реализован в Excel 2013 с использованием встроенного языка программирования VBA. Подгонку неизвестных параметров проводили по алгоритму Левенберга–Марквардта.

3.3 Результаты компьютерного моделирования. Механизм роста и растворения натрий-вольфрамовой бронзы

Сравнение экспериментальных и рассчитанных циклических вольтамперограмм для формирования/растворения осадков различного фазового состава показано на рисунке 3.8. Для осадка, состоящего из вольфрама и ОВБ (рисунок 3.8а) проверяли две гипотезы (анодный пик **A'** относится к растворению вольфрама, а пик **A''** – к растворению ОВБ, и наоборот). Хорошего согласия эксперимента и фитинга не было достигнуто ни в том, ни в другом случае. В некоторых условиях достаточно хорошее соответствие наблюдалось при моделировании роста и растворения двух бронз (рисунок 3.8б), но оно легко нарушалось при изменении параметров развертки (рисунок 3.8в).

Отличное совпадение анодных ветвей экспериментальной и рассчитанной кривых наблюдалось при моделировании растворения однофазного осадка, состоящего из кристаллов Na_xWO_3 с неравномерным распределением натрия (рисунок 3.8г), когда пики **A'** и **A''** связаны соответственно с растворением поверхностного слоя и внутренней области кристаллов. Однако в этом случае рассчитанная нуклеационная петля всегда была шире экспериментальной, а перегиб при переходе в анодную область не воспроизводился.

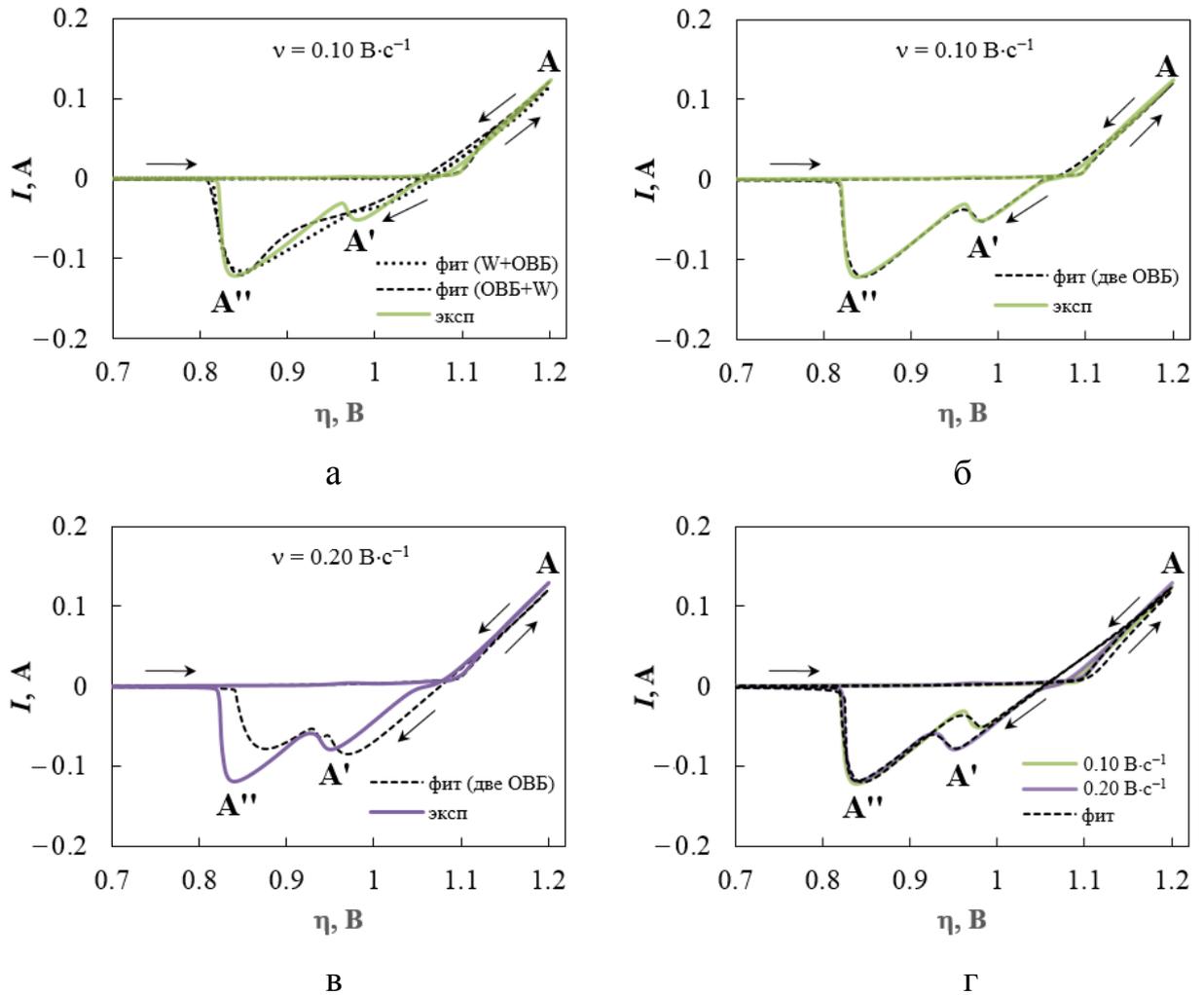


Рисунок 3.8 – Сравнение экспериментальных ЦВА с результатами фитинга для осадков разного фазового состава. Осадок состоит из ОВБ и вольфрама (а), двух ОВБ (б, в), ОВБ с неравномерным распределением натрия в кристалле (г). Для (а): пунктирная линия – пик A' относится к растворению вольфрама, а пик A'' – к растворению ОВБ, штриховая линия – обратный случай.

Наилучшее совпадение как анодной, так и катодной частей ЦВА может быть получено для роста и растворения кристаллов ОВБ с неоднородным распределением натрия (рисунки 3.9а,в) при условии, что предэкспоненциальные множители для обратных реакций плавно изменяются при переходе в анодную область (вблизи перенапряжения η_0 в диапазоне $\Delta\eta$):

$$K_b = wK_b^c + (1-w)K_b^a, \quad w = 0.5 \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{4(\eta - \eta_0)}{\Delta\eta} \right] + 1 \right\}. \quad (3.46)$$

Здесь верхние индексы “с” и “а” относятся к катодной и анодной ветви ЦВА соответственно, $\eta_0 = 1.067$ В и $\Delta\eta = 0.091$ В в нашем случае. На практике такое

изменение констант может быть связано, например, с изменением состава поверхностного слоя ОВБ при уменьшающемся перенапряжении, или с пассивацией поверхности кристалла примесями.

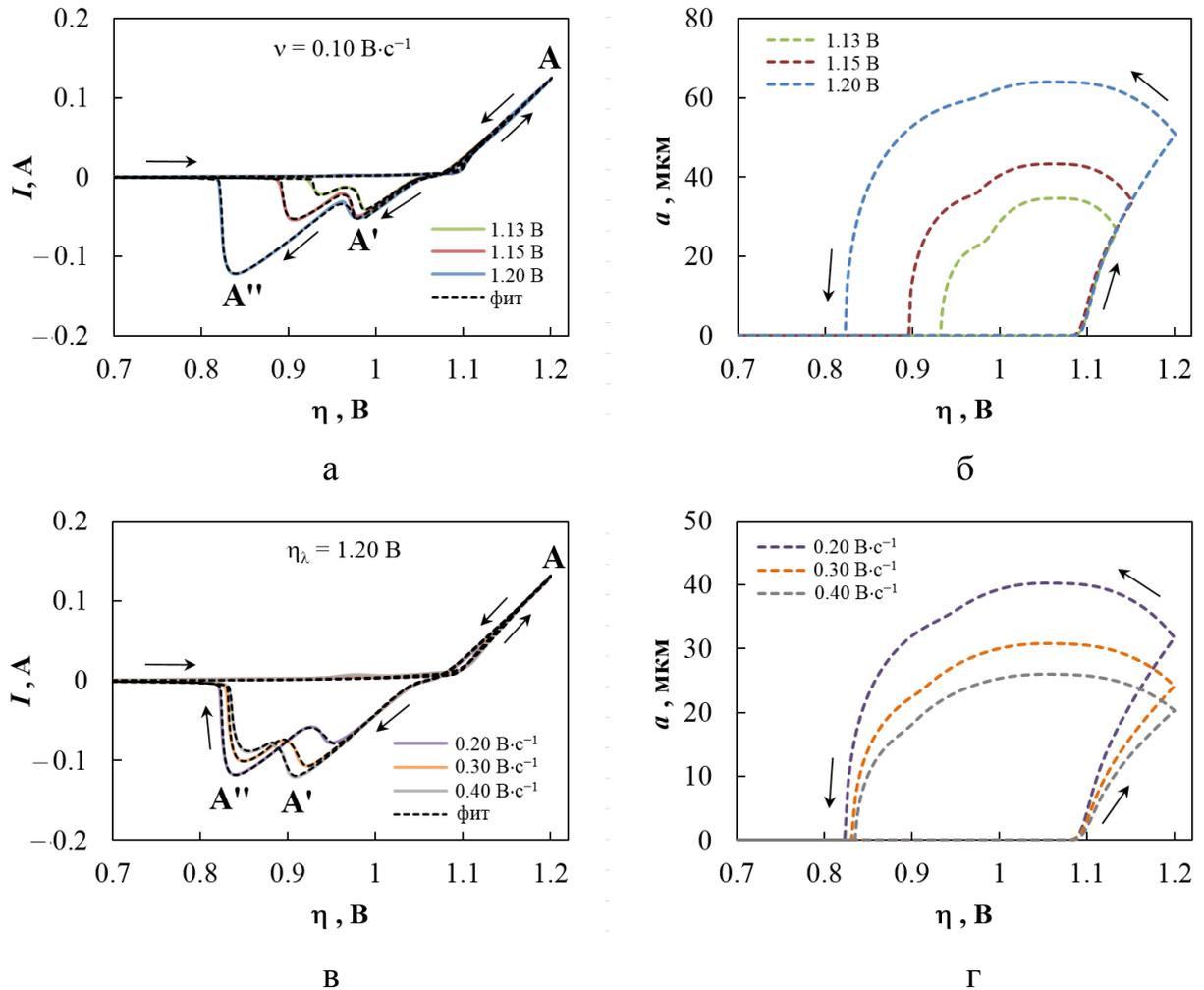


Рисунок 3.9 – Результаты фитинга серий ЦВА при различных перенапряжениях реверса (а) и скоростях развертки (в). Соответствующие рассчитанные зависимости размера кристалла ОВБ от перенапряжения (б, г). Пики А' и А'' относятся к растворению поверхностного слоя и внутренней области кристалла соответственно. Достоверность аппроксимации для всех кривых $R^2 \geq 0.998$.

Фитинг показывает, что помимо реакций (3.3) и (3.4), связанных с образованием вольфрама, в этом случае можно исключить и реакции (3.5), (3.6) и (3.12), вклад которых в токовый отклик пренебрежимо мал. Таким образом, механизм процесса можно представить в виде более простой схемы, включающей реакции (3.7)–(3.11). Схема 3.7 показывает, что ветвь L-H-ОВБ по сути аналогична

ветви F-G-ОВБ, т.к. L и F – окисленные формы с высокой концентрацией, H и G – восстановленные формы, $z = 1$ в реакциях (3.10) и (3.11), $z = 0$ в реакциях (3.8) и (3.9). Поэтому более простая схема, которую можно использовать для фитинга ЦВА, будет объединять реакции (3.10) и (3.11), (3.8) и (3.9) (рисунок 3.10а).

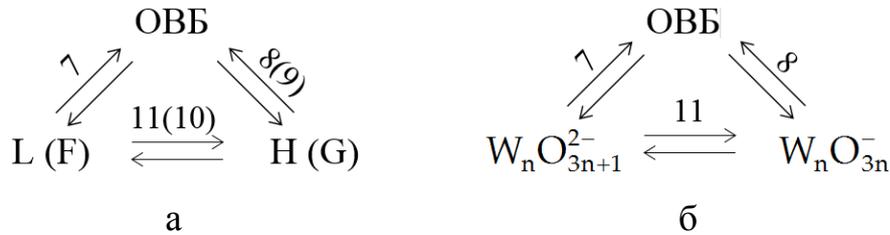


Рисунок 3.10 – Комбинированная (а) и окончательная (б) схемы фитинга

Результаты расчета с использованием схемы 3.10а показывают, что начальное значение равновесной концентрации восстановленных форм составляет $(2.8 \pm 0.1) \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Если ОВБ формируется преимущественно по реакциям (3.7), (3.9) и (3.10), то полагая $(c_{\text{Na}^0}^s)_0 = (2.8 \pm 0.1) \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и учитывая приведенное в таблице 2.2. начальное значение равновесной концентрации ионов натрия, $(c_{\text{Na}^+}^s)_0$, получим, что условный стандартный потенциал реакции (3.10),

$$E^0 = \frac{1}{f} \ln \frac{(c_{\text{Na}^+}^s)_0}{(c_{\text{Na}^0}^s)_0}, \quad (3.47)$$

равен -1.76 В , в то время как стандартный потенциал, рассчитанный для реакции



с использованием программы HSC [144] составляет -3.03 В . Поэтому вкладом реакций (3.9) и (3.10) можно пренебречь. Таким образом, восстановленными формами, участвующими в процессе формирования ОВБ, являются $W_n O_{3n}^-$. Соответственно, далее используем схему 3.10б, предполагающую рост кристаллов $\text{Na}_x \text{WO}_3$ по реакциям (3.7) и (3.8). Значения параметров, обеспечивающих наилучшее согласие между экспериментальными и рассчитанными ЦВА, подобное представленному на рисунках 3.9а,в, приведены в таблице 3.3.

Доли вкладов электрохимической реакции (3.7) и химической реакции (3.8) в процессы роста и растворения кристаллов ОВБ зависят от конкретных условий электроосаждения. Рисунок 3.11 иллюстрирует вклады этих процессов в наших условиях.

Таблица 3.3– Значения параметров, полученных при фитинге ЦВА

| Параметры | $\nu = 0.1 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ | | | $\eta_\lambda = 1.2 \text{ В}$ | | | Среднее значение | Ср.-кв. откл. |
|---|---|----------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | $\eta_\lambda, \text{ В}$ | | | $\nu, \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ | | | | |
| | 1.13 | 1.15 | 1.20 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | | |
| $D_{\text{W}_n\text{O}_{3n}^-}, \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ | $3.99\cdot 10^{-5}$ | $4.59\cdot 10^{-5}$ | $4.59\cdot 10^{-5}$ | $4.50\cdot 10^{-5}$ | $4.51\cdot 10^{-5}$ | $4.39\cdot 10^{-5}$ | $4.43\cdot 10^{-5}$ | $2.28\cdot 10^{-6}$ |
| $(c_{\text{W}_n\text{O}_{3n}^-}^s)_0, \text{ см}^{-3}$ | $1.41\cdot 10^{13}$ | $1.41\cdot 10^{13}$ | $1.41\cdot 10^{13}$ | $1.42\cdot 10^{13}$ | $1.44\cdot 10^{13}$ | $1.54\cdot 10^{13}$ | $1.44\cdot 10^{13}$ | $5.14\cdot 10^{11}$ |
| $K_{b7}^a, \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ | $4.44\cdot 10^{15}$ | $4.45\cdot 10^{15}$ | $4.45\cdot 10^{15}$ | $4.50\cdot 10^{15}$ | $4.44\cdot 10^{15}$ | $4.44\cdot 10^{15}$ | $4.45\cdot 10^{15}$ | $2.30\cdot 10^{13}$ |
| $K_{b7}^c, \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ | $4.07\cdot 10^{20}$ | $4.03\cdot 10^{20}$ | $4.07\cdot 10^{20}$ | $4.06\cdot 10^{20}$ | $4.06\cdot 10^{20}$ | $4.01\cdot 10^{20}$ | $4.05\cdot 10^{20}$ | $2.28\cdot 10^{18}$ |
| $K_{f7}^{\text{up}}, \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ | $1.25\cdot 10^{-11}$ | $1.26\cdot 10^{-11}$ | $1.30\cdot 10^{-11}$ | $1.25\cdot 10^{-11}$ | $1.25\cdot 10^{-11}$ | $1.25\cdot 10^{-11}$ | $1.26\cdot 10^{-11}$ | $2.00\cdot 10^{-13}$ |
| $K_{f7}^{\text{in}}, \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ | $4.88\cdot 10^{-6}$ | $3.70\cdot 10^{-6}$ | $2.08\cdot 10^{-6}$ | $3.66\cdot 10^{-6}$ | $4.66\cdot 10^{-6}$ | $4.63\cdot 10^{-6}$ | $3.93\cdot 10^{-6}$ | $1.05\cdot 10^{-6}$ |
| $K_{b7}^{\text{in}}, \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ | $1.45\cdot 10^{16}$ | $1.46\cdot 10^{16}$ | $1.46\cdot 10^{16}$ | $1.47\cdot 10^{16}$ | $1.45\cdot 10^{16}$ | $1.45\cdot 10^{16}$ | $1.46\cdot 10^{16}$ | $7.54\cdot 10^{13}$ |
| $K_{b8}^a, \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ | $4.29\cdot 10^{20}$ | $4.00\cdot 10^{20}$ | $4.15\cdot 10^{20}$ | $4.17\cdot 10^{20}$ | $4.26\cdot 10^{20}$ | $4.52\cdot 10^{20}$ | $4.23\cdot 10^{20}$ | $1.74\cdot 10^{19}$ |
| $K_{b8}^c, \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ | $5.78\cdot 10^{20}$ | $5.50\cdot 10^{20}$ | $5.75\cdot 10^{20}$ | $5.65\cdot 10^{20}$ | $5.58\cdot 10^{20}$ | $5.92\cdot 10^{20}$ | $5.70\cdot 10^{20}$ | $1.51\cdot 10^{19}$ |
| $K_{f8}^{\text{up}}, \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ | $2.19\cdot 10^2$ | $2.05\cdot 10^2$ | $2.06\cdot 10^2$ | $2.09\cdot 10^2$ | $2.06\cdot 10^2$ | $2.04\cdot 10^2$ | $2.08\cdot 10^2$ | 5.69 |
| $K_{f8}^{\text{in}}, \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ | $3.71\cdot 10^2$ | $3.69\cdot 10^2$ | $3.01\cdot 10^2$ | $3.80\cdot 10^2$ | $3.94\cdot 10^2$ | $3.94\cdot 10^2$ | $3.89\cdot 10^2$ | $3.47\cdot 10^1$ |
| $K_{b8}^{\text{in}}, \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ | $3.96\cdot 10^{20}$ | $4.52\cdot 10^{20}$ | $4.18\cdot 10^{20}$ | $5.07\cdot 10^{20}$ | $5.05\cdot 10^{20}$ | $4.97\cdot 10^{20}$ | $5.03\cdot 10^{20}$ | $4.48\cdot 10^{19}$ |
| $k_{09}, \text{ см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ | $2.16\cdot 10^{15}$ | $2.21\cdot 10^{15}$ | $2.27\cdot 10^{15}$ | $2.38\cdot 10^{15}$ | $2.35\cdot 10^{15}$ | $2.38\cdot 10^{15}$ | $2.29\cdot 10^{15}$ | $9.50\cdot 10^{13}$ |
| $\zeta_0/\zeta_{\text{max}}$ | 0.692 | 0.825 | 0.935 | 0.869 | 0.753 | 0.671 | – | – |
| $\Delta\zeta/\zeta_{\text{max}}$ | 0.223 | 0.102 | 0.070 | 0.125 | 0.164 | 0.194 | – | – |
| $\rho_{\text{ОВБ}}, \text{ см}^{-2}$ | $2.14\cdot 10^2$ | $2.25\cdot 10^2$ | $2.20\cdot 10^2$ | $4.13\cdot 10^2$ | $6.12\cdot 10^2$ | $7.63\cdot 10^2$ | – | – |

При заданных условиях рост кристаллов Na_xWO_3 в катодной области происходит фактически за счет достраивания кристаллической решетки ионами $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$ и Na^+ , в то время как реакция (3.7), предполагающая электрохимический процесс с участием $\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ и Na^+ на ОВБ, приводит к электрорастворению

поверхностного слоя кристаллов (см. рисунок 3.11). В анодной области, напротив, реакция (3.7) препятствует растворению внутренней области кристаллов.

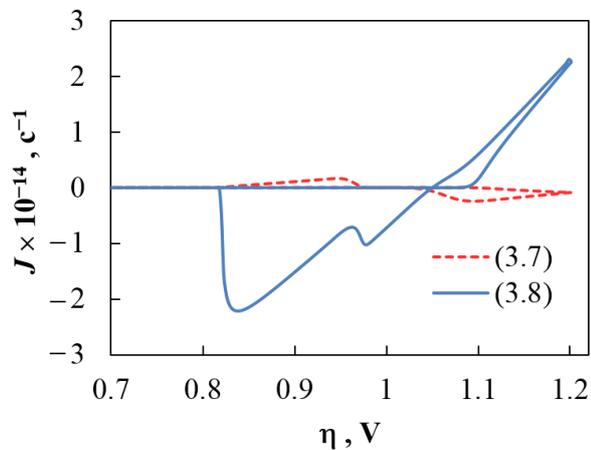


Рисунок 3.11 – Поток $W_nO_{3n+1}^{2-}$ и $W_nO_{3n}^-$ в соответствии с реакциями (3.7) и (3.8), приводящими к росту/растворению ОВБ. Вклады рассчитаны для одного кристалла при $\eta_\lambda = 1.20$ В и $\nu = 0.10$ В·с⁻¹.

Изменение размера (ребра куба) кристалла Na_xWO_3 в ходе развертки потенциала показано на рисунках 3.9б,г. Следует отметить, что перенапряжение, при котором становится возможным формирование стабильных зародышей ОВБ (около 1.08 В) очень хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями. Как и ожидалось, увеличение перенапряжения реверса и уменьшение скорости развертки способствуют увеличению размеров вследствие повышения перенапряжения и длительности пребывания системы в области более высоких перенапряжений (соответственно, увеличения общего пропущенного заряда) [116–118]. При переходе в анодную область размеры кристалла некоторое время почти не меняются. Переход от растворения внешнего слоя кристаллов к растворению их внутренней области проявляется в виде перегиба в диапазоне перенапряжений, соответствующем локальному максимуму тока между пиками A' и A'' . Значения ζ_0/ζ_{\max} и $\Delta\zeta/\zeta_{\max}$ (см. таблицу 3.3) показывают, что толщина поверхностного слоя и доля переходной области, в которой x плавно меняется, уменьшаются при увеличении времени роста кристалла. Среди прочих результатов, представленных

в таблице 3.3, отметим типичное для расплавленных солей среднее значение коэффициента диффузии (около $4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$).

Зависимость поверхностной концентрации $W_n O_{3n}^-$ от перенапряжения и соответствующие профили концентрации в некоторые моменты времени приведены на рисунке 3.12.

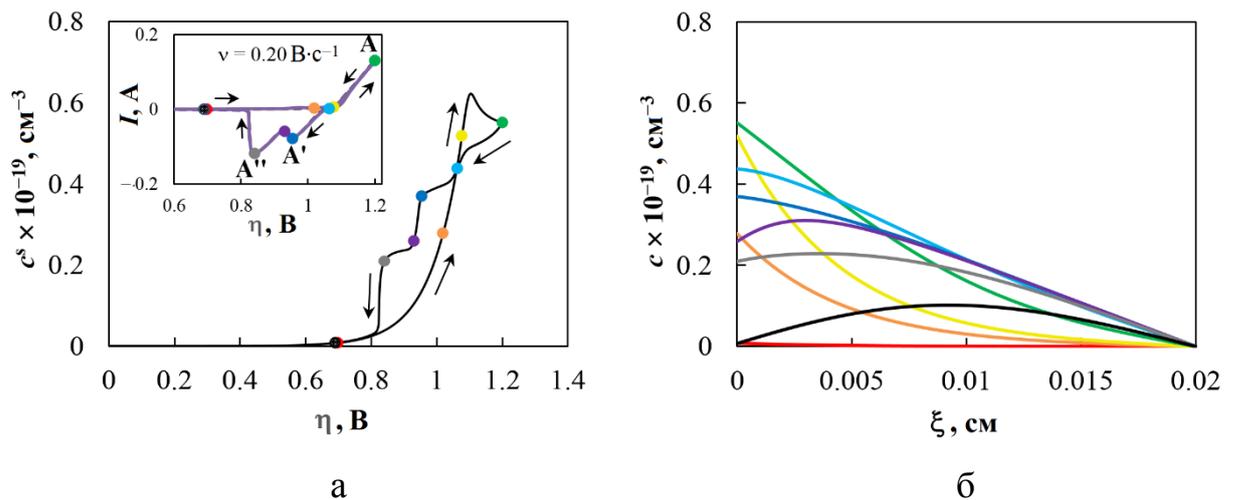


Рисунок 3.12 – Зависимость поверхностной концентрации $W_n O_{3n}^-$, соответствующая ЦВА на вставке (а). Концентрационные профили $W_n O_{3n}^-$ в точках, отмеченных на рисунке слева (б). Цвет профиля соответствует цвету точки.

В ходе сканирования в катодном направлении поверхностная концентрация этих ионов (c^s) сначала экспоненциально возрастает по мере увеличения перенапряжения из-за увеличения скорости прямой и снижения скорости обратной реакции (3.11). Образовавшиеся ионы $W_n O_{3n}^-$ совместно с ионами натрия образуют на поверхности электрода неустойчивые ОВБ-подобные субмикроструктуры, к которым могут присоединяться/отрываться Na^+ , $W_n O_{3n}^-$ и $W_n O_{3n+1}^{2-}$. При этом скорость присоединения $W_n O_{3n}^-$ зависит от концентрации этих ионов, а скорости присоединения и отрыва $W_n O_{3n+1}^{2-}$ – от потенциала. По достижении критической концентрации $W_n O_{3n}^-$ и потенциала электрода формируются стабильные зародыши ОВБ, скорость роста которых превышает скорость растворения. Минимальным устойчивым зародышем, по-видимому, может быть $\text{NaW}_4\text{O}_{12}$, структура которого

наиболее близка к структуре Na_xWO_3 . Активное потребление $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$ растущими кристаллами ОВБ обуславливает пик зависимости $c^s(\eta)$. После реверса (зеленая точка на рисунке 3.12а) скорость образования ионов $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$ снижается, а анодная составляющая электрохимического процесса (3.7) растет, что приводит к снижению скорости роста ОВБ. В анодной области начинается растворение осадка. Ступенчатая форма зависимости $c^s(\eta)$ при этом связана с разными скоростями растворения поверхностного слоя (между голубой и синей точками на рисунке 3.12а), промежуточной зоны (между синей и фиолетовыми точками) и внутренней области кристалла (после фиолетовой точки).

Таким образом, предложенные подходы позволяют детально изучить механизм и кинетические закономерности образования/роста/растворения ОВБ путем моделирования и аппроксимации циклических вольтамперограмм.

Схема 3.10б была применена также для моделирования хроноамперограмм (рисунок 3.13). Можно отметить хорошее соответствие как для начальных участков $I(t)$ зависимостей (рисунок 3.13б), так и для хроноамперограмм, рассчитанных до $t \sim 10$ с (рисунок 3.13а), что подтверждает адекватность предложенного механизма роста ОВБ. Отклонения от экспериментальных кривых при $t > 10$ с связаны с неучтенным в схеме 3.10 ростом вольфрамового осадка.

Значения параметров, обеспечивающих наилучшую аппроксимацию, приведены в таблице 3.4. Отметим, что плотность зародышей ОВБ на электроде меняется экспоненциально по мере увеличения приложенного потенциала (типично для электрокристаллизации в потенциостатических условиях [145]) и описывается уравнением

$$n_{\text{ОВБ}} = 48.14 \exp[42.77(\eta - \eta_0)], \quad (3.49)$$

где $\eta_0 = 1.067$ В.

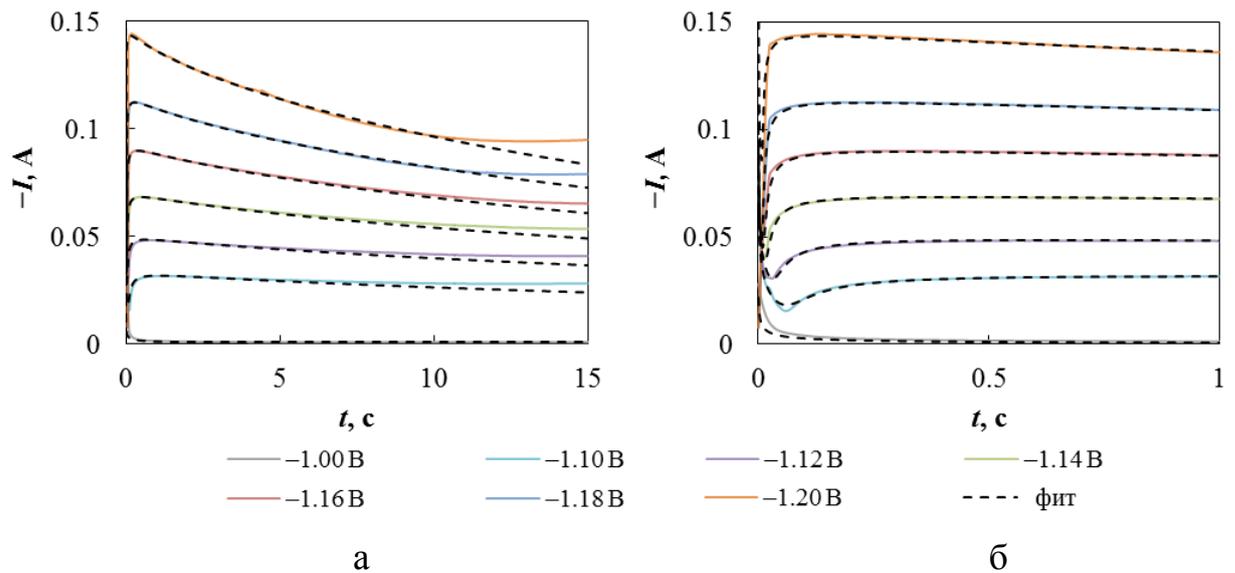


Рисунок 3.13 – Сравнение экспериментальных хроноамперограмм, приведенных на рисунке 3.3б, с рассчитанными до 15 с (а) и до 1 с (б). Процедура фитинга выполнялась до $t = 5$ с. Значения потенциалов указаны под рисунками.

Таблица 3.4 – Значения параметров, полученных при фитинге хроноамперограмм, представленных на рисунке 3.13

| Параметры | Потенциал, В | | | | | | Среднее значение | Ср.-кв. откл. |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 1.10 | 1.12 | 1.14 | 1.16 | 1.18 | 1.20 | | |
| $D_{\text{W}_n\text{O}_{3n}^-}$, cm^2s^{-1} | $4.39 \cdot 10^{-5}$ | $4.49 \cdot 10^{-5}$ | $4.20 \cdot 10^{-5}$ | $4.22 \cdot 10^{-5}$ | $4.29 \cdot 10^{-5}$ | $4.28 \cdot 10^{-5}$ | $4.31 \cdot 10^{-5}$ | $1.11 \cdot 10^{-6}$ |
| $(c_{\text{W}_n\text{O}_{3n}^-}^s)_0$, cm^{-3} | $1.44 \cdot 10^{13}$ | $1.39 \cdot 10^{13}$ | $1.40 \cdot 10^{15}$ | $1.40 \cdot 10^{13}$ | $1.40 \cdot 10^{13}$ | $1.44 \cdot 10^{13}$ | $1.41 \cdot 10^{13}$ | $1.98 \cdot 10^{11}$ |
| K_{b7} , $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ | $4.04 \cdot 10^{20}$ | $4.07 \cdot 10^{20}$ | $4.08 \cdot 10^{20}$ | $4.08 \cdot 10^{20}$ | $4.07 \cdot 10^{20}$ | $4.07 \cdot 10^{20}$ | $4.07 \cdot 10^{20}$ | $1.42 \cdot 10^{18}$ |
| K_{f7} , $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ | $1.25 \cdot 10^{-11}$ | $2.62 \cdot 10^{-18}$ |
| K_{b8} , $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ | $5.74 \cdot 10^{20}$ | $5.77 \cdot 10^{20}$ | $5.84 \cdot 10^{20}$ | $5.84 \cdot 10^{20}$ | $5.81 \cdot 10^{20}$ | $5.68 \cdot 10^{20}$ | $5.78 \cdot 10^{20}$ | $6.38 \cdot 10^{18}$ |
| K_{f8} , $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ | $2.24 \cdot 10^2$ | $2.20 \cdot 10^2$ | $2.18 \cdot 10^2$ | $2.18 \cdot 10^2$ | $2.19 \cdot 10^2$ | $2.24 \cdot 10^2$ | $2.21 \cdot 10^2$ | 2.93 |
| k_{09} , $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ | $2.51 \cdot 10^{15}$ | $2.53 \cdot 10^{15}$ | $2.51 \cdot 10^{15}$ | $2.50 \cdot 10^{15}$ | $2.50 \cdot 10^{15}$ | $2.60 \cdot 10^{15}$ | $2.53 \cdot 10^{15}$ | $3.55 \cdot 10^{13}$ |
| $n_{\text{ОВВ}}$, cm^{-2} | $2.15 \cdot 10^2$ | $4.56 \cdot 10^2$ | $1.05 \cdot 10^3$ | $2.31 \cdot 10^3$ | $5.98 \cdot 10^3$ | $1.56 \cdot 10^4$ | – | – |

Рисунок 3.14 демонстрирует пример аппроксимации хроноамперограмм в соответствии со схемой 3.10б для других условий электроосаждения. Расчеты показывают, что модель хорошо описывает экспериментальные $I(t)$ зависимости,

полученные при понижении температуры до 973 К или мольной доли триоксида вольфрама (ν) до 0.1.

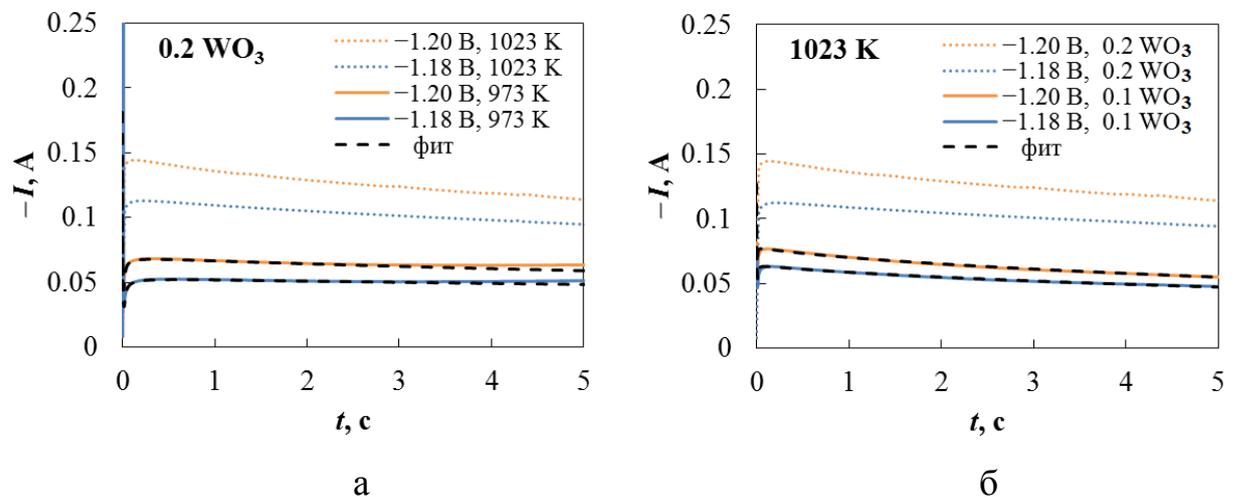


Рисунок 3.14 – Влияние температуры (а) и мольной доли триоксида вольфрама (б) на $I(t)$ зависимости. Пример фитинга хроноамперограмм, полученных в расплаве $0.8Na_2WO_4-0.2WO_3$ при 973 К (а) и $0.9Na_2WO_4-0.1WO_3$ при 1023 К (б). Процедура фитинга выполнялась до 3 с (а) и 5 с (б). Значения потенциалов указаны на рисунке.

Более низкие значения токов по сравнению с экспериментальными данными для выбранных нами стандартных условий ($0.8Na_2WO_4-0.2WO_3$, 1023 К) могут быть объяснены на основании результатов моделирования (рисунок 3.15, таблица 3.5). Образование зародышей ОВБ в стандартных условиях начинается раньше (см. t_0 в табл. 3.5). Снижение температуры или мольной доли триоксида вольфрама слабо влияет на предэкспоненциальные множители K_f , K_b и ток обмена электрохимической реакции (3.7), однако приводит к заметному уменьшению K_f при меньшей T или увеличению K_b при меньшей ν для химической реакции (3.8). Более высокая скорость расходования низших восстановленных форм в реакции (3.8) при 1023 К в расплаве $0.8Na_2WO_4-0.2WO_3$ способствует установлению более низкой равновесной поверхностной концентрации $W_nO_{3n}^-$ (рисунок 3.15в), высокой скорости роста и, как следствие, формированию более крупных кристаллов (рисунки 3.15а,б), увеличению объема осадка ОВБ (рисунок 3.15г). Наименьший суммарный объем кристаллов получен при $T = 973$ К, что связано с низкой плотностью зародышей на электроде (см. табл. 3.5).

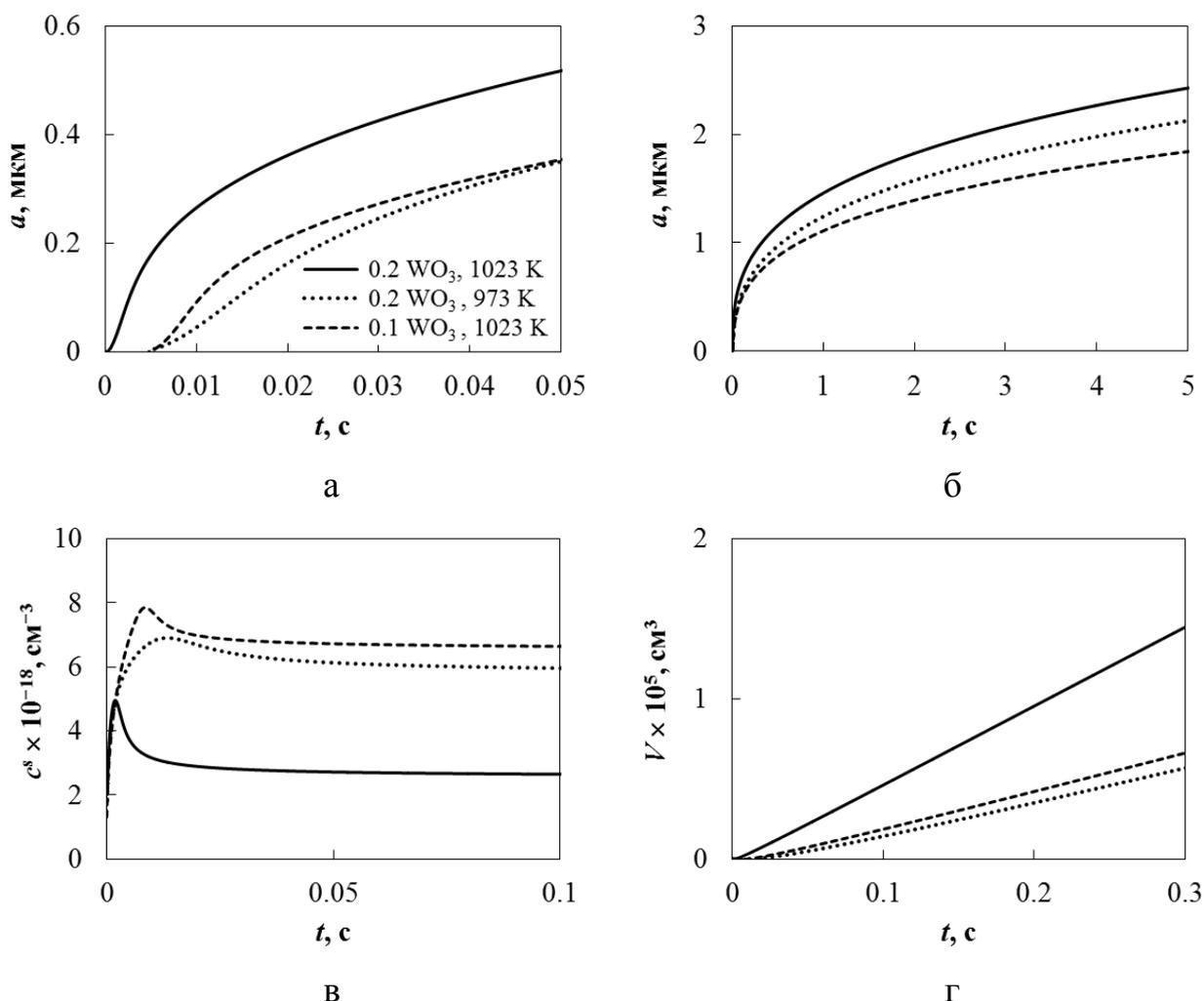


Рисунок 3.15 – Влияние температуры и мольной доли WO_3 на временные зависимости размера зародышей (ребра куба) (а, б), поверхностной концентрации $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$ (в) и суммарного объема осадка (г) в потенциостатических условиях ($E = -1.2 \text{ V}$).

Значения условного стандартного потенциала для реакции (3.7), E_7^0 (В), приведенные в таблице 3.5, рассчитаны по уравнению

$$E_7^0 = \frac{1}{f} \ln \frac{K_{b7}}{K_{f7} c_{\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}}}, \quad (3.50)$$

где $c_{\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}}$ – суммарная концентрация всех ионов с общей формулой $\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ (см.

табл. 2.2). При $|E| = |E_7^0|$ скорости роста и растворения ОВБ по реакции (3.7) равны.

Поскольку в этой работе $|E| < |E_7^0|$, то и при потенциостатическом электролизе

реакция (3.7) всегда приводила лишь к электрохимическому растворению ОББ, в то время как рост ОББ происходил за счет химической реакции (3.8).

Таблица 3.5 – Влияние мольной доли триоксида вольфрама и температуры на рассчитанные значения параметров, связанных с образованием и ростом ОББ в потенциостатических условиях

| Параметры | Условия | | |
|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | 0.2WO ₃ , 973 К | 0.1WO ₃ , 1023 К | 0.2WO ₃ , 1023 К |
| $(c_{W_nO_{3n}}^s)_0, \text{ см}^{-3}$ | $(6.10 \pm 0.19) \cdot 10^{12}$ | $(2.64 \pm 0.02) \cdot 10^{13}$ | $(1.41 \pm 0.02) \cdot 10^{13}$ |
| $i_{011}, \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ | $(3.70 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$ | $(2.03 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$ | $(4.05 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$ |
| $E_7^0, \text{ В}$ | 1.862 | 1.972 | 1.967 |
| $i_{07}, \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ | $(8.73 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$ | $(1.03 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$ | $(9.41 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$ |
| $K_{b7}, \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ | $(3.59 \pm 0.07) \cdot 10^{20}$ | $(4.60 \pm 0.22) \cdot 10^{20}$ | $(4.07 \pm 0.01) \cdot 10^{20}$ |
| $K_{f7}, \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ | $1.22 \cdot 10^{-11}$ | $1.25 \cdot 10^{-11}$ | $1.25 \cdot 10^{-11}$ |
| $K_{b8}, \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ | $(6.46 \pm 0.08) \cdot 10^{20}$ | $(1.16 \pm 0.02) \cdot 10^{21}$ | $(5.78 \pm 0.06) \cdot 10^{20}$ |
| $K_{f8}, \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ | $(1.18 \pm 0.01) \cdot 10^2$ | $(1.80 \pm 0.04) \cdot 10^2$ | $(2.21 \pm 0.03) \cdot 10^2$ |
| $t_0, \text{ с (при } E = -1.2 \text{ В)}$ | $3.7 \cdot 10^{-3}$ | $4.3 \cdot 10^{-3}$ | $1.4 \cdot 10^{-4}$ |
| $n_{\text{ОВБ}}, \text{ см}^{-2} \text{ (при } E = -1.2 \text{ В)}$ | $1.11 \cdot 10^4$ | $1.71 \cdot 10^4$ | $1.56 \cdot 10^4$ |

Таким образом, предложенная модель позволяет по экспериментальным зависимостям проанализировать механизм и кинетику процессов, связанных с образованием и ростом ОББ, рассчитать количество и временные зависимости размера кристаллов, а также, при известных значениях коэффициентов диффузии каждого вольфрамсодержащего иона, определить содержание щелочного металла в ОББ (x) в неравновесных условиях.

Отметим, что введение в алгоритм расчета отрицательной обратной связи между перенапряжением и одним из выходных расчетных параметров (V, S, a, x, i и т.д.) позволит рассчитать временной профиль перенапряжения, требуемый для достижения желаемого значения или временной зависимости этого параметра.

Например, фиксирование значения x даст возможность определить условия роста ОВБ заданного состава, а обратная связь между η и a – управлять размерами кристаллов. Это открывает новые возможности для эффективного управления процессом синтеза ОВБ кубической структуры из расплавов.

3.4 Выводы по главе

Выполнено комплексное исследование механизма и кинетики образования, роста и растворения осадков, содержащих натрий-вольфрамовую бронзу кубической структуры, на Pt (111) при электролизе расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$.

Экспериментальные исследования в расплавах с мольной долей триоксида вольфрама 0.1 и 0.2 при 973 и 1023 К выявили ряд нетипичных признаков, свидетельствующих о нетривиальном механизме процесса, включая сохранение нуклеационной петли в широком диапазоне потенциалов реверса, сложное поведение анодных пиков при изменении параметров развертки, форму хроноамперограмм, изменение фазового состава осадка по мере увеличения катодного потенциала и длительности электроосаждения.

Анализ этих результатов был выполнен с использованием разработанных математических моделей, предназначенных для расчета зависимостей тока от перенапряжения или времени при росте и растворении осадка, состоящего из Na_xWO_3 и металлического вольфрама или двух ОВБ различного состава. Модели учитывают массоперенос в пределах диффузионного слоя к поверхности электрода и к зародышам, наиболее вероятные химические и электрохимические реакции, протекающие в расплаве, на поверхности электрода и новых фаз. Общая схема предполагает, что образование вольфрама может происходить за счет электрохимических процессов с участием WO_2^{2+} и WO_2^+ , а формирование ОВБ – за счет как электрохимических реакций с участием WO_2^{2+} , $\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ и Na^+ , так и химических с участием WO_2^+ , $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$ и Na^0 . Процессы роста/растворения зародышей за счет электрохимических реакций смоделированы для случая

смешанного контроля (диффузия + перенос заряда) с учетом омического падения потенциала.

Предложена модель растворения кристалла Na_xWO_3 с различным содержанием натрия в поверхностном слое и в объеме кристалла. Использование этой модели, дополненное плавным изменением предэкспоненциальных множителей обратных реакций, связанных с растворением кристаллов, обеспечивает наилучшее согласие экспериментальных и рассчитанных циклических вольтамперограмм. Такой подход позволил исключить из общей схемы реакции, слабо влияющие на токовый отклик, и уточнить механизм формирования ОББ.

Результаты моделирования позволили непротиворечиво объяснить экспериментальные факты. Фитинг ЦВА показал, что нуклеационная петля связана с формированием и ростом кристаллов Na_xWO_3 , а анодные пики – с растворением их поверхностного слоя и внутренней области соответственно. Согласно установленному механизму образование кристаллов ОББ невозможно без электрохимического восстановления вольфраматных анионов по реакции (3.11), а закономерности роста ОББ определяются вкладами как электрохимического процесса (3.7) с участием $\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ и Na^+ , так и химической реакции (3.8) между Na^+ и $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$, образующимися при электровосстановлении $\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ на электроде; вклады (3.7) и (3.8) зависят от конкретных условий электролиза. Значения параметров (константы скорости вышеуказанных процессов, начальная концентрация и коэффициент диффузии $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$), найденные для расплава $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$ при 1023 К, свидетельствуют о том, что реакция (3.8) способствует росту ОББ в катодной области и его растворению в анодной, в то время как реакция (3.7) тормозит эти процессы.

Применение разработанной модели роста кристаллов ОББ для анализа хроноамперограмм, полученных в расплавах $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$ и $0.9\text{Na}_2\text{WO}_4-0.1\text{WO}_3$ при 973 и 1023 К, позволило установить, что понижение температуры или мольной доли триоксида вольфрама слабо влияет на кинетику реакции (3.7),

приводящей в исследованных условиях к электрорастворению ОББ, однако способствует заметному уменьшению скорости прямой (при $T = 973$ К) или увеличению скорости обратной (при $\nu = 0.1$) реакции (3.8) и, следовательно, снижению скорости роста ОББ, уменьшению размера и количества кристаллов. Рассчитанные размеры кристаллов Na_xWO_3 и их количество хорошо согласуются с экспериментом.

Разработанные модели и подходы к компьютерному моделированию открывают широкие перспективы для разработки технологии синтеза ОББ кубической структуры в расплавах. Кроме того, они могут быть использованы в других системах для анализа механизма и кинетики электродных процессов, осложненных фазообразованием, параллельными и последовательными химическими и электрохимическими реакциями, а также неоднородностью фазового и/или химического состава осадка.

ГЛАВА 4. ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОВБ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ, НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ

4.1 Формирование ОВБ на Pt (111) в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4-WO_3$

Кратковременный (0.1–15 с) потенциостатический электролиз расплава $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1:1) – $0.35WO_3$ при 973 К и потенциалах от –0.91 до –1.10 В (т.е. перенапряжениях от 10 до 200 мВ, см. таблицу 1.1) приводит к заметному изменению морфологии поверхности рабочего электрода (рисунок 4.1а) и формированию кристаллов ОВБ тетрагональной структуры [146]. Количество кристаллов зависит, в основном, от длительности потенциостатического импульса, а состав и морфология – от его амплитуды (рисунок 4.1). При $-0.97 \leq E \leq -0.91$ В образуются единичные мелкие кристаллики ОВБ, изоструктурной $Na_{0.2}WO_3$, расположенные преимущественно по границам зерен подложки (рисунки 4.1б,д). Увеличение абсолютного значения катодного потенциала способствует росту крупных кристаллов ОВБ, изоструктурных $K_{0.39}Na_{0.27}WO_3$ (рисунки 4.1в,е).

Эллипсометрические измерения образцов, полученных при $E = -0.93$ В и t от 0.1 до 5 с, показали, что на поверхности платины формируются нанопленки. В отличие от гладких нанопленок гексагональной структуры, синтезированных нами ранее при электролизе расплава $0.30K_2WO_4-0.25Li_2WO_4-0.45WO_3$ [147], толщина h (нм) полученных пленок на одном образце могла различаться в несколько раз (таблица 4.1) и не зависела от t . Среднее значение h не превышало 15 нм.

Сопоставление данных СЭМ, РФА и эллипсометрии свидетельствует о том, что пленка может быть неоднородной. Например, поверхность подложки может быть частично покрыта островками PtO_2 , образовавшимися, по-видимому, в результате взаимодействия платины с Na^0 и растворенным в расплаве кислородом, и островками пленки ОВБ, имеющей изоструктурную формулу $Na_{0.2}WO_3$. В таком случае формирование кристаллов, изоструктурных $Na_{0.2}WO_3$, можно объяснить некогерентной стыковкой островков, растущих по поверхности соседних зерен.

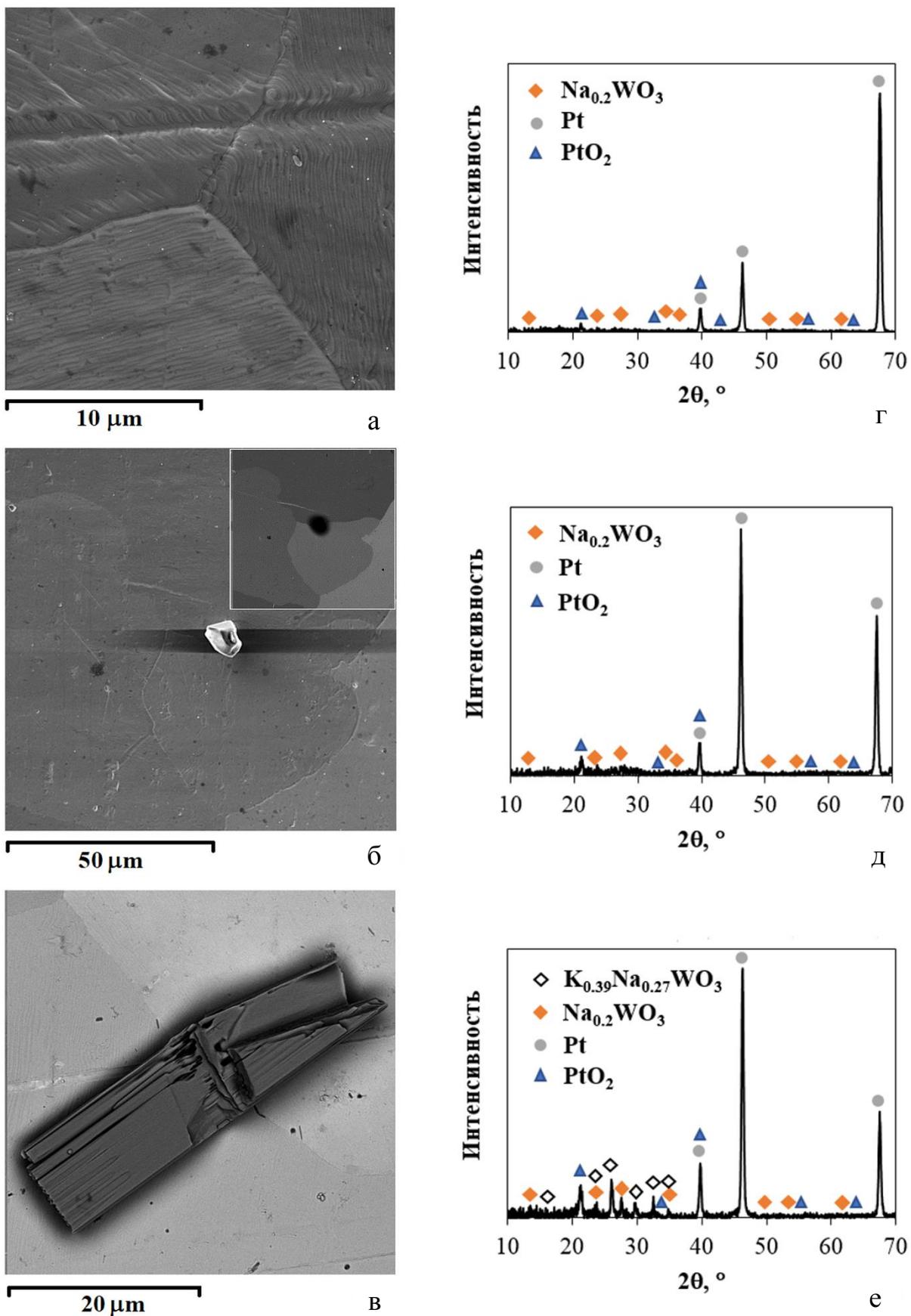
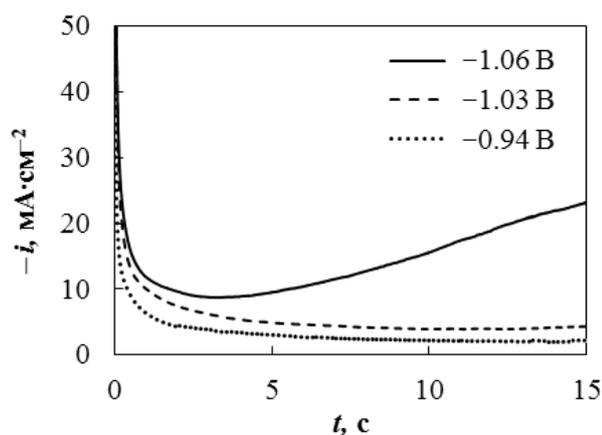


Рисунок 4.1 – СЭМ (а–в) и РФА (γ–е) образцов, полученных на Pt (111) при электролизе расплава $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.35WO_3 в течение 15 с при 973 К и потенциале -0.91 В (а, γ), -0.97 В (б, д) и -1.00 В (в, е).

Таблица 4.1 – Толщина пленки на образце, полученном при $E = -0.93$ В и $t = 0.2$ с

| Номер точки | h , нм | |
|-------------|-----------|-----------|
| | сторона 1 | сторона 2 |
| 1 | 2.5 | 11.2 |
| 2 | 2.3 | 7.0 |
| 3 | 4.7 | 8.3 |
| 4 | 1.8 | 11.6 |
| 5 | 3.7 | 11.8 |

На рисунке 4.2 приведена типичная серия хроноамперограмм в области потенциалов, где возможно образование кристаллов ОВБ тетрагональной структуры. При подаче катодного импульса наблюдается спад тока, характерный для потенциостатического электролиза при диффузионном и смешанном контроле [119,143], вызванный обеднением приэлектродного слоя по осаждаемым ионам. Постепенное увеличение электроактивной площади за счет роста ОВБ приводит к возрастанию катодного тока при больших t , что особенно заметно при высоких катодных потенциалах, способствующих массовому образованию и быстрому росту крупных кристаллов $K_xNa_yWO_3$.

Рисунок 4.2 – Хроноамперограммы, зарегистрированные на Pt (111) фольге в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1:1) – $0.35WO_3$ при 973 К.

Типичная ЦВА, полученная с использованием Pt(111) рабочего электрода в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4 (1:1) - 0.35WO_3$ при 973 К, показана на рисунке 4.3а. При $E \approx +0.1$ В регистрируется анодный ток, связанный с выделением кислорода. В диапазоне потенциалов от 0 до -0.71 В ток близок к нулю. При $-1.10 \leq E \leq -0.71$ В на ЦВА можно условно выделить три характерных участка [148].

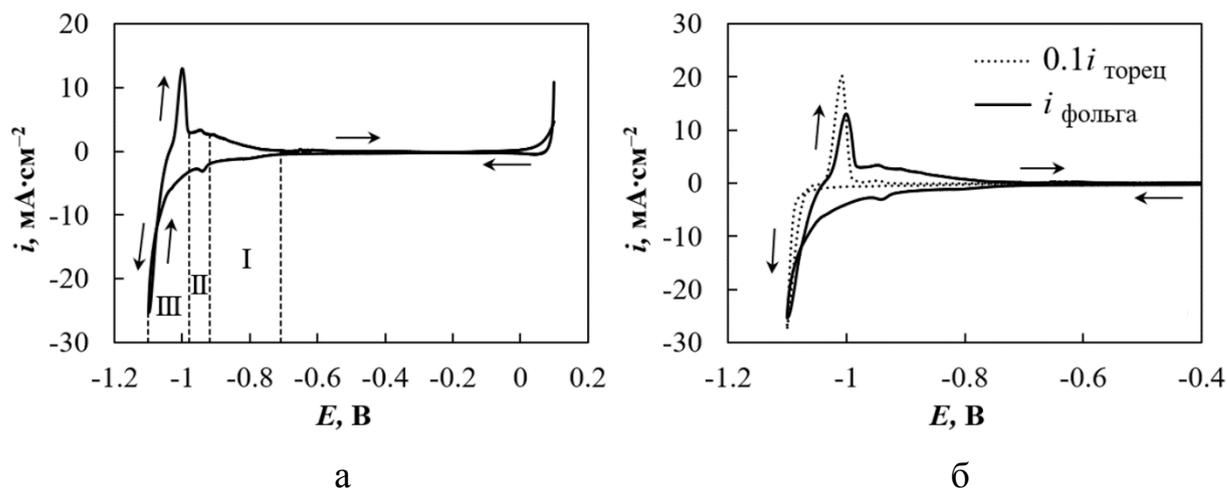


Рисунок 4.3 – Типичная ЦВА, зарегистрированная на Pt (111) фольге в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4 (1:1) - 0.35WO_3$ при 973 К (а). Сравнение ЦВА на Pt (111) фольге ($S_e = 0.48$ см²) и Pt торцевом электроде ($\varnothing 0.5$ мм²) (б). Плотность тока на торцевом электроде масштабирована ($\times 0.1$). Скорость развертки 20 мВ·с⁻¹.

На участке I (от -0.71 до -0.92 В) наблюдается увеличение тока примерно до -2 мА, которое, учитывая вышеприведенные результаты РФА и СЭМ, наиболее вероятно связано с образованием нанопленки тетрагональной ОВБ, изоструктурной $Na_{0.2}WO_3$, и оксида PtO_2 . На участке II (от -0.92 до -0.98 В) регистрируется небольшой пик тока, наличие которого может быть объяснено формированием небольшого количества мелких кристалликов ОВБ, изоструктурной $Na_{0.2}WO_3$ в местах некогерентной стыковки слоев пленки на границах соседних зерен подложки. На участке III (от -0.98 до -1.1 В) наблюдается резкий рост тока, обусловленный, по-видимому, образованием и ростом крупных тетрагональных кристаллов, изоструктурных ОВБ $K_{0.39}Na_{0.27}WO_3$. По этой же причине при изменении направления развертки потенциала на ЦВА формируется

нуклеационная петля. В ходе дальнейшей развертки в анодном направлении при достижении потенциала -1.04 В начинается растворение катодных продуктов.

При скоростях развертки 40 и 60 $\text{мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ форма ЦВА не претерпевает существенных изменений, границы участков I–III незначительно смещаются в катодном направлении, токи слабо возрастают, положение петли тока не меняется.

Замена катода из Pt(111) фольги на торцевой платиновый рабочий электрод способствует упрощению формы ЦВА (рисунок 4.3б). Рост катодного тока начинается при значительно более отрицательном потенциале (≈ -1.03 В). После реверса формируется четкая нуклеационная петля, связанная с выделением только тетрагональной ОББ, изоструктурной $\text{K}_{0.39}\text{Na}_{0.27}\text{WO}_3$.

Переход к расплаву, содержащему 50 мол.% WO_3 , при прочих равных условиях приводит к достижению на порядок более высоких значений максимального и минимального токов, заметному уширению нуклеационной петли (рисунок 4.4). Это связано с образованием большего количества кристаллов ОББ, изоструктурной $\text{K}_{0.39}\text{Na}_{0.27}\text{WO}_3$ (рисунок 4.5), формирование которой в этом электролите происходит уже при $E \approx -0.90$ В.

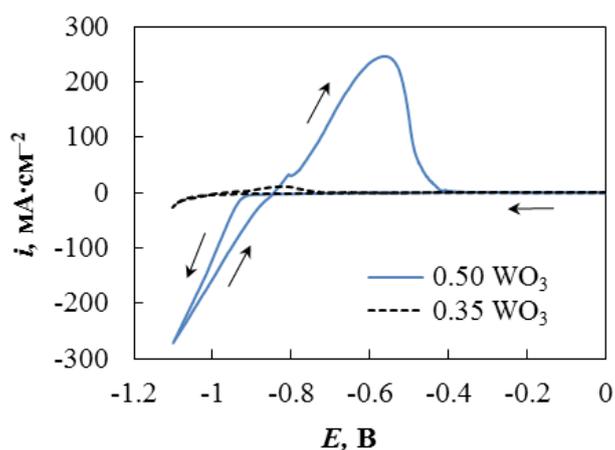


Рисунок 4.4 – Сравнение типичных ЦВА, зарегистрированных на Pt (111) в расплавах $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – WO_3 с мольной долей триоксида вольфрама 0.50 и 0.35 при 973 К. Скорость развертки 20 $\text{мВ}\cdot\text{с}^{-1}$.

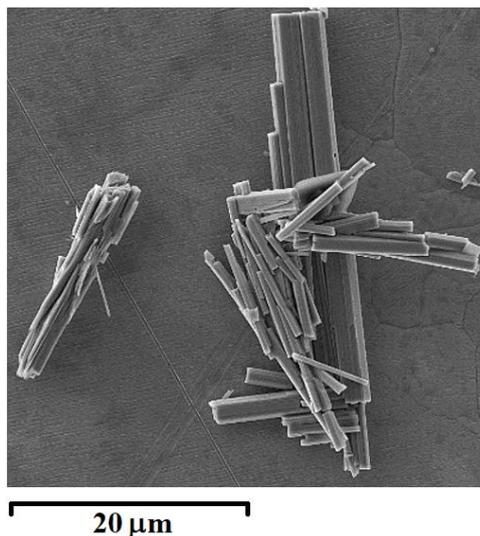


Рисунок 4.5 – СЭМ изображение поверхности образца, полученного на Pt (111) в процессе электролиза расплава $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.50WO_3 при 973 К и потенциале -0.96 В в течение 1 с.

Для вычленения тока, обусловленного только ростом и растворением ОББ, экспериментальные ЦВА, зарегистрированные в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.5WO_3 , подвергали предварительной коррекции, заключающейся в вычитании фонового тока (рисунок 4.6). Фоновую кривую получали при высокой скорости развертки ($0.64 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$), обеспечивающей отсутствие анодных пиков, связанных с растворением осадка; при вычитании фоновый ток умножали на коэффициент $(v/v_{\text{фон}})^{0.5}$, где v и $v_{\text{фон}}$ – скорости развертки корректируемой и фоновой ЦВА соответственно.

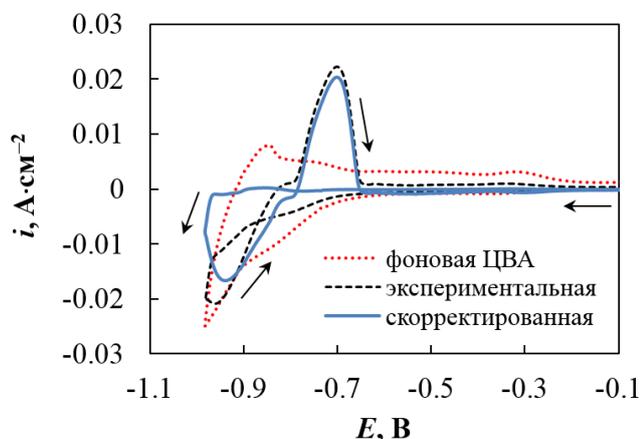


Рисунок 4.6 – Пример коррекции ЦВА, полученной при потенциале реверса -0.98 В и скорости развертки $0.16 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$. Детали процедуры указаны в тексте.

Серии скорректированных ЦВА, представленные на рисунках 4.7а,в, демонстрируют, что снижение скорости развертки сопровождается увеличением максимальных значений анодной и катодной плотности тока (i_p), характерным для наличия процессов нуклеации/роста [117,118].

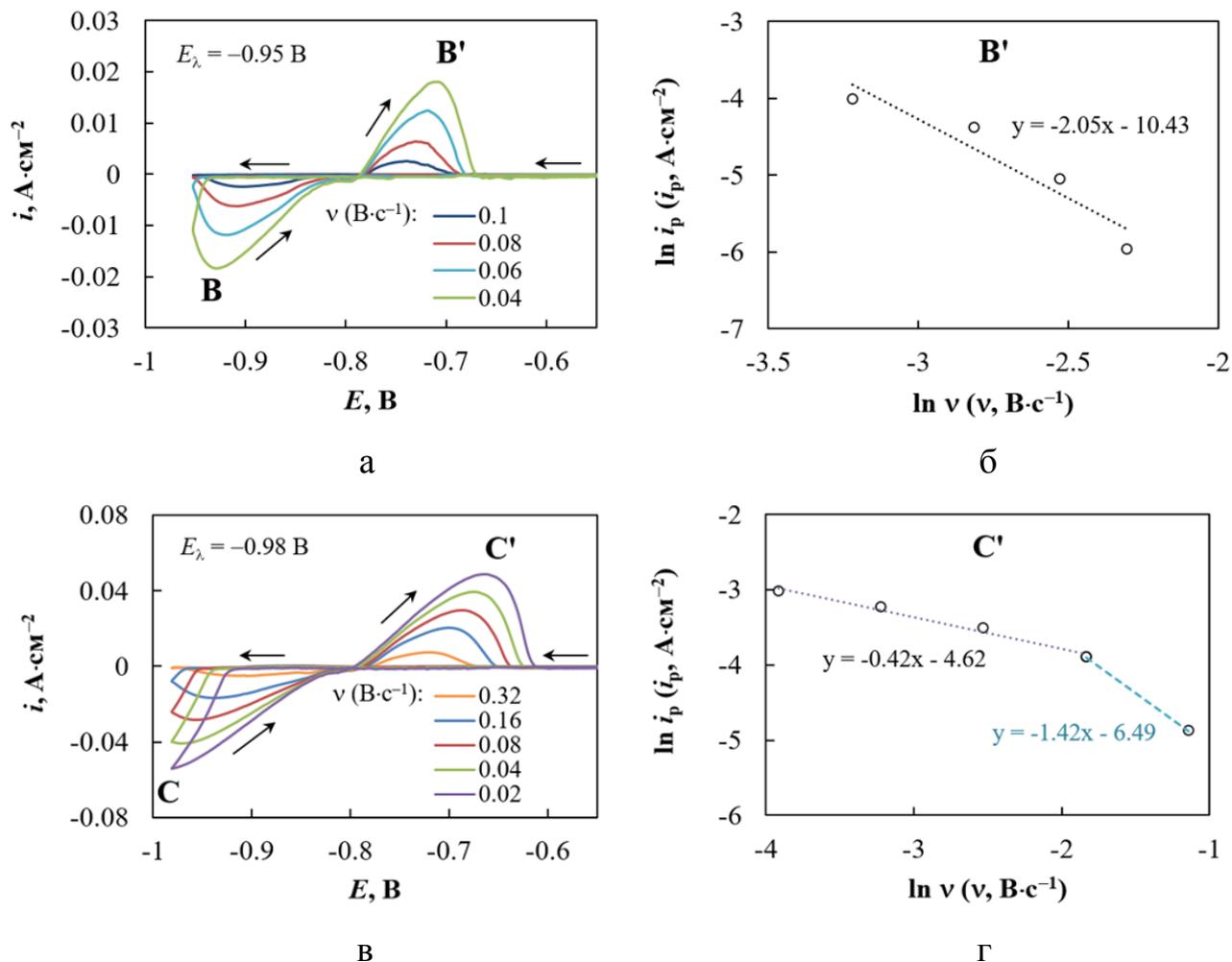


Рисунок 4.7 – Скорректированные серии ЦВА при потенциалах реверса -0.95 В (а) и -0.98 В (в), полученные в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1:1) – $0.5WO_3$ при 973 К, и логарифмические зависимости плотностей тока анодных пиков **В'** (б) и **С'** (г) от скорости развертки.

В работе [117] было установлено, что в качестве критерия, пригодного для определения механизмов нуклеации и роста невзаимодействующих зародышей новой фазы, может использоваться значение тангенса угла наклона зависимости $\ln |i_p|$ от $\ln v$, которое составляет -0.5 для мгновенной нуклеации и диффузионного контроля роста (скорость роста контролируется диффузией осаждаемых ионов в

электролите к поверхности зародыша), -1.5 для прогрессирующей нуклеации и диффузионного контроля роста, -2 для мгновенной нуклеации и кинетического контроля роста (скорость роста контролирует замедленный разряд), -3 для прогрессирующей нуклеации и кинетического контроля роста.

Зависимости $\ln i_p - \ln v$ для анодных пиков ЦВА (см. рисунки 4.7а,в) приведены на рисунках 4.7б,г соответственно. Наклоны этих зависимостей близки к -2 при $E_\lambda = -0.95$ В или -0.5 при $E_\lambda = -0.98$ В и $0.02 \leq v \leq 0.16$ В·с $^{-1}$. Это указывает на мгновенный характер нуклеации (зародыши образуются в узком временном интервале, малом по сравнению с временной шкалой эксперимента) и изменение лимитирующей стадии роста со временем. Учитывая результаты моделирования в главе 3, это можно объяснить следующим образом. Скорость роста ОБВ определяется концентрацией $W_n O_{3n}^-$ вблизи поверхности зародышей, $(c_{W_n O_{3n}^-}^s)_0$. При малом времени роста $(c_{W_n O_{3n}^-}^s)_0$ контролируется разрядом ионов $W_n O_{3n+1}^{2-}$ на поверхности электрода, что обуславливает кинетический контроль роста ОБВ. По мере роста ОБВ поверхностная концентрация $W_n O_{3n}^-$ резко падает (см. рисунок 3.12), что приводит к появлению диффузионных затруднений. Излом на рисунке 4.7г, по-видимому, связан с переходом к прогрессирующему зарождению при достаточно высокой скорости развертки, что можно объяснить сокращением длительности эксперимента и периода роста осадка.

4.2 Изменение состава катодных продуктов на никелевой подложке при циклической развертке потенциала

Для определения условий формирования гибридных систем, содержащих Ni и ОБВ тетрагональной структуры, были проанализированы процессы, протекающие на никелевой подложке в расплавах $K_2WO_4 - Na_2WO_4$ (1:1) с добавками 35 и 50 мол.% WO_3 при 973 К в ходе регистрации ЦВА [149]. Типичные кривые, полученные в этих расплавах приведены на рисунках 4.8а и 4.8б соответственно, а их сопоставление – на рисунке 4.9.

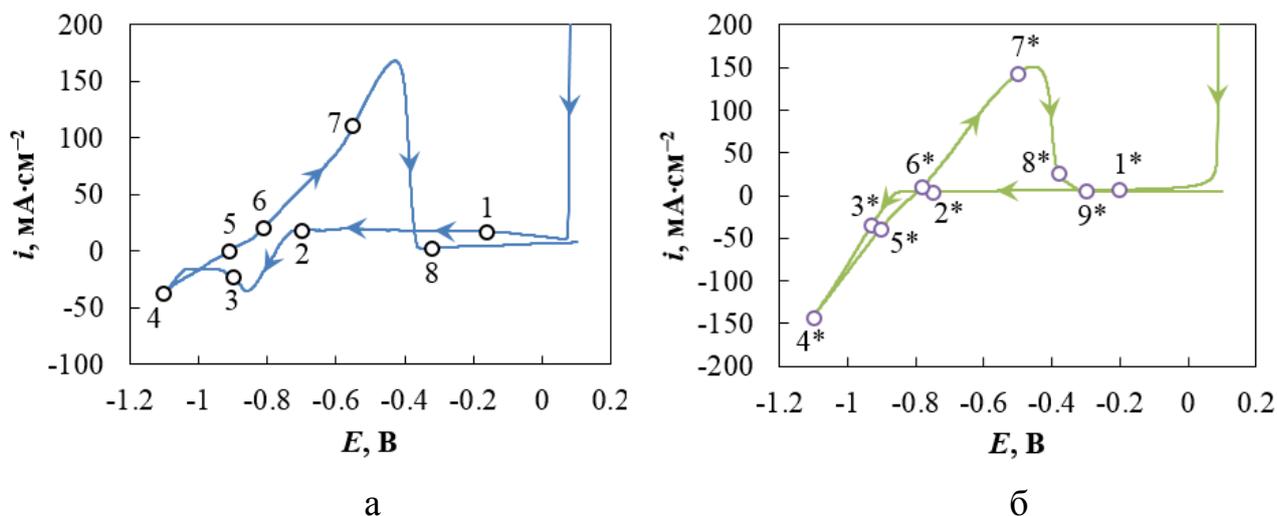


Рисунок 4.8 – ЦВА, полученные на Ni подложке в расплавах $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.35WO_3 (а) и $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.50WO_3 (б) при 973 К. Скорость развертки 20 мВ с^{-1} . В указанных на кривых точках 1–8 и 1*–9* образцы вынимали для РФА и СЭМ исследований.

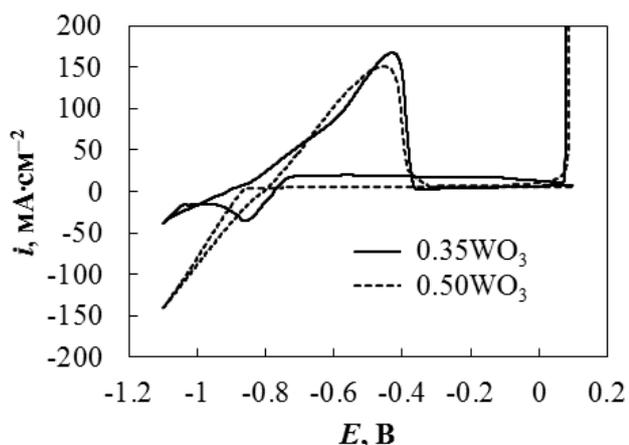


Рисунок 4.9 – Сравнение кривых, представленных на рисунке 4.8.

Форма этих ЦВА заметно отличается. На кривой, полученной в расплаве с более низким содержанием триоксида вольфрама, фиксируется небольшой анодный ток вплоть до потенциала около -0.75 В , затем наблюдается формирование катодного пика с максимумом при потенциале около -0.9 В , выход на плато и повторное возрастание катодного тока при $E \approx -1.03 \text{ В}$; после реверса потенциала регистрируется небольшая нуклеационная петля и экстремум тока при $E \approx -0.4 \text{ В}$. На ЦВА кривой, зарегистрированной в расплаве с большим

содержанием WO_3 , ток близок к нулю вплоть до $E \approx -0.83$ В, катодный пик отсутствует, формируется хорошо выраженная нуклеационная петля в катодной области; максимальное значение анодного тока достигается при $E \approx -0.45$ В.

Сравнение с кривыми, полученными при прочих равных условиях на индифферентном Pt электроде (см. рисунок 4.5), показывает следующие основные различия. В электролите с 35 мол.% WO_3 амплитуды катодной и анодной плотности тока примерно на порядок выше на Ni чем на Pt, а потенциалы пиков смещены в направлении менее отрицательных потенциалов (разница составляет до 0.1 В при прямой развертке и около 0.6 В при обратной). В электролите с 50 мол.% WO_3 максимальные значения катодной и анодной плотности тока на Ni, напротив, примерно в 2 раза ниже, рост катодного тока перед нуклеационной петлей происходит медленнее и асимметрия анодного пика выражена в большей степени.

Для объяснения этих отличий и сопоставления характерных участков ЦВА с составом, морфологией и структурой электродного осадка исследовали образцы, отобранные в точках, отмеченных на рисунке 4.8.

СЭМ изображения образцов, отобранных в точках 1–8 ЦВА, зарегистрированной в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.35WO_3 (см. рисунок 4.8а), приведены на рисунке 4.10. Данные РФА свидетельствуют о том, что в точках 1, 2, 7 и 8 (нумерация точек соответствует нумерации образцов) на никелевой подложке образуется вольфрамат никеля.

Морфология этих осадков, однако, несколько различается (см. рисунок 4.10). Образцы 1 и 2 покрыты сплошным слоем кристалликов NiWO_4 неправильной формы. На образце 7 кристаллы имеют огранку и расположены группами. Осадок на образце 8 состоит из более крупных ограненных кристаллов, покрывающих подложку почти сплошным слоем. На СЭМ образцов 3 и 4 видна только никелевая подложка с развитой поверхностью. СЭМ-МРСА образцов 5 и 6 показал наличие губчатого осадка WO_3 (рисунок 4.11) и микрокристаллов ОББ (рисунок 4.12). Анализ ОББ, полученных в ходе потенциостатического электролиза при

потенциале -1 В, позволил установить, что образуется тетрагональная бронза, изоструктурная $K_{0.475}WO_3$.

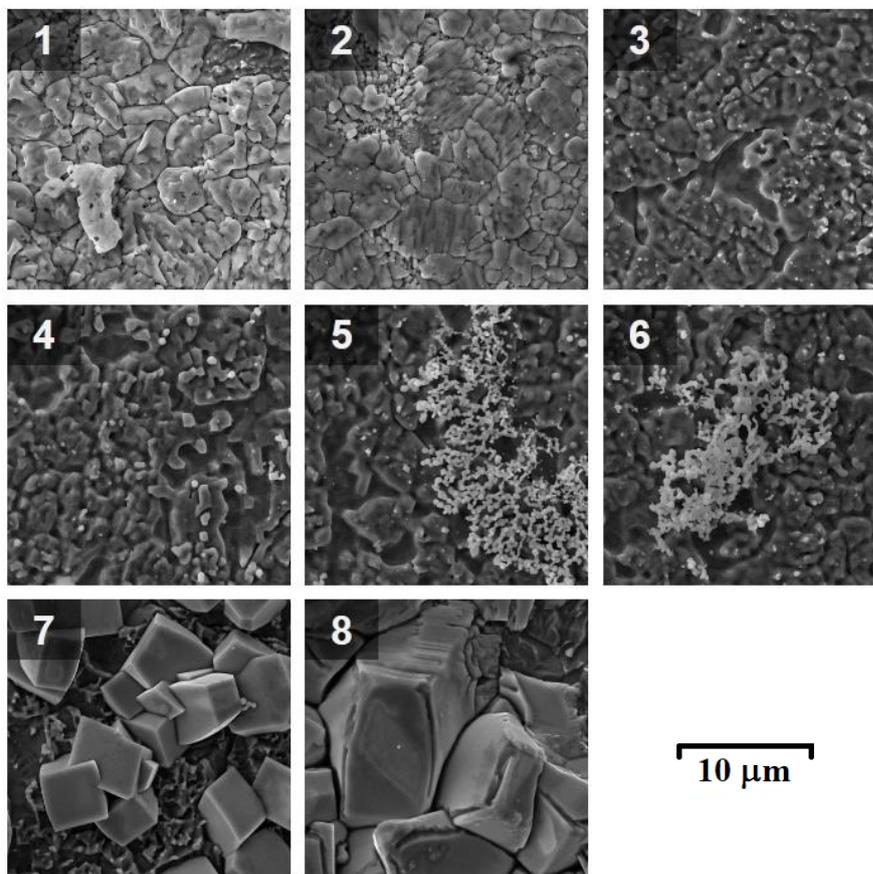


Рисунок 4.10 – СЭМ изображения ($\times 10000$) осадков, полученных в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1:1) – $0.35WO_3$ на Ni подложке. Номера образцов соответствуют точкам на ЦВА кривой, представленной на рисунке 4.8а. Фазовый состав осадков: 1, 2, 7, 8 – Ni, $NiWO_4$; 3–6 – Ni.

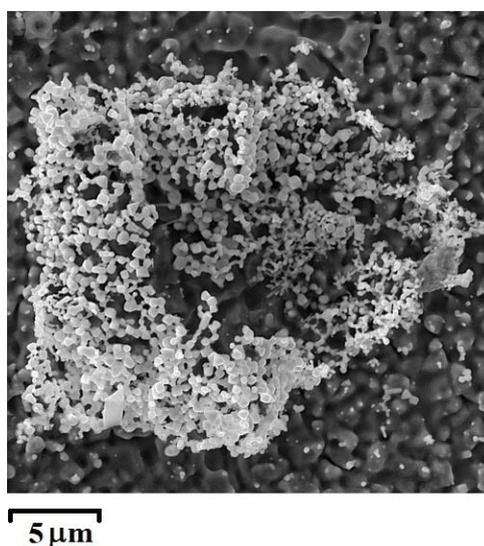


Рисунок 4.11 – СЭМ изображение губчатого WO_3 на Ni подложке (образец 5).

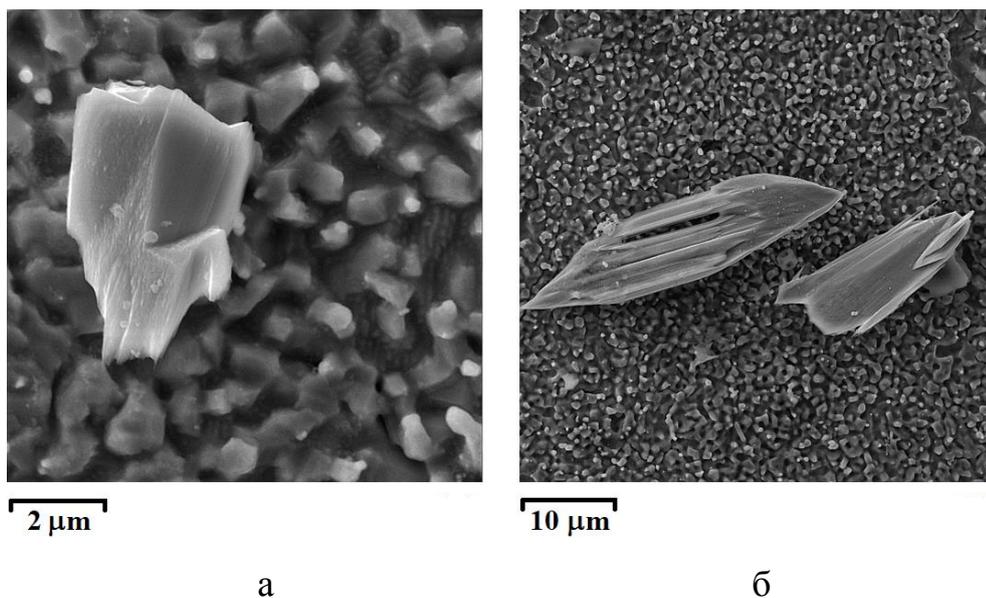


Рисунок 4.12 – СЭМ изображения кристалликов ОВБ на никелевой подложке. Образцы 5 (а) и 6 (б).

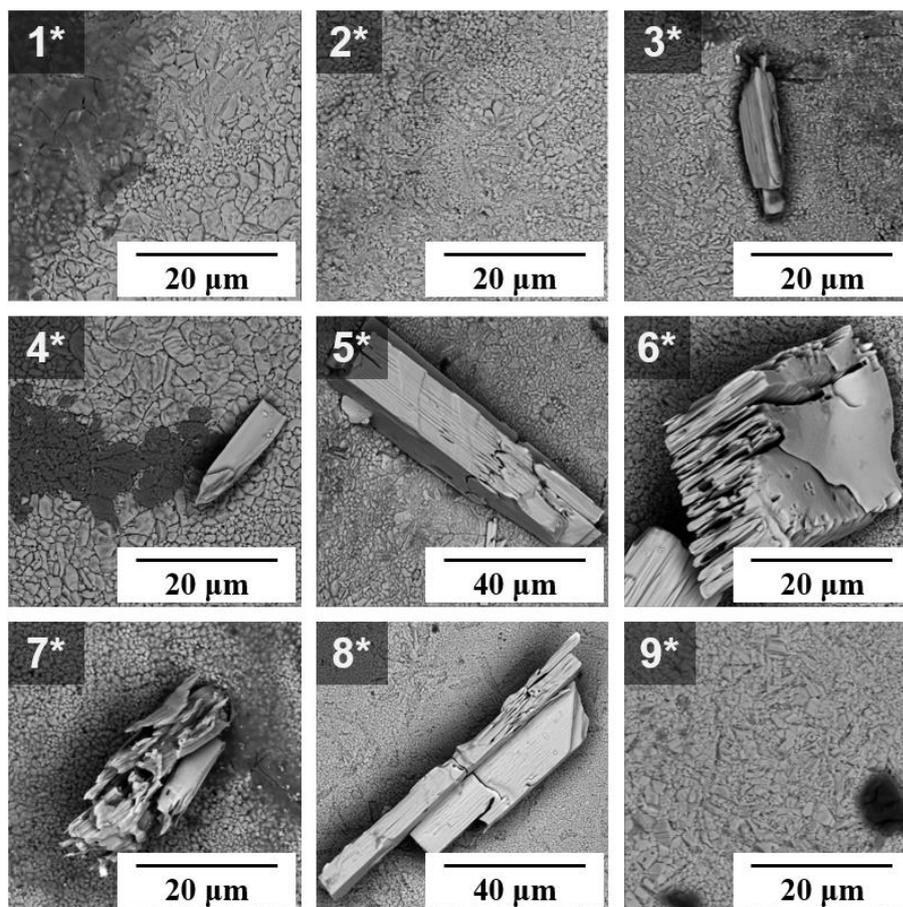


Рисунок 4.13 – СЭМ изображения осадков, полученных в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1:1) – $0.50WO_3$ на никелевой подложке. Номера образцов соответствуют точкам на рисунке 4.8б. Фазовый состав всех образцов – Ni, $NiWO_4$.

На образцах 1*, 2*, 9*, изъятых из расплава $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1:1) – $0.50WO_3$ в соответствующих точках ЦВА, представленной на рисунке 4.8б, поверхность никелевого электрода покрыта только вольфрамом никеля (рисунок 4.13). В осадках 3*–8* поверх слоя $NiWO_4$ расположены кристаллы $K_xNa_yWO_3$. Самое большое количество ОББ, как и ожидалось, обнаружено на образце 5*; при отмывке большая часть этих кристаллов осыпалась (рисунок 4.14).

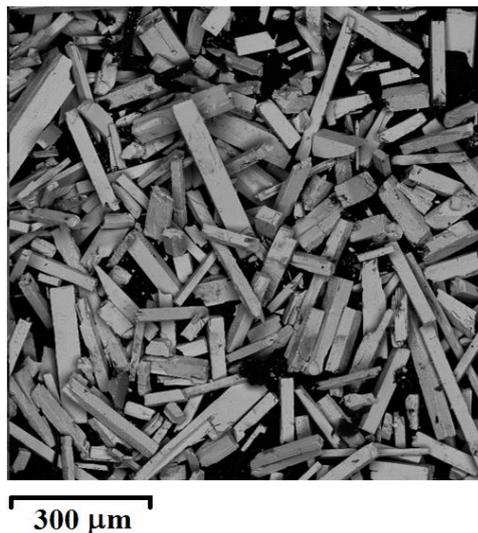
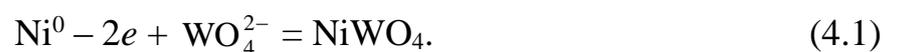


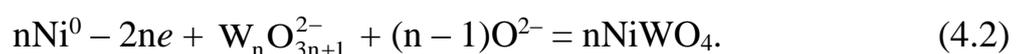
Рисунок 4.14 – СЭМ изображение порошка ОББ, осыпавшегося с образца 5*.

В осадках 6* и 7* кристаллы ОББ имеют признаки анодного растворения, однако, этого не наблюдается на образце 8*. РФА бронз, полученных в ходе потенциостатического электролиза при потенциалах -0.9 и -1.1 В, позволил установить, что образуется тетрагональная бронза, изоструктурная $Na_{0.28}WO_3$.

Совокупность полученных данных позволяет объяснить ход ЦВА кривых, связав его с процессами, протекающими на никелевом электроде. В анодной области в обоих расплавах на Ni подложке образуется вольфрамат никеля по реакции

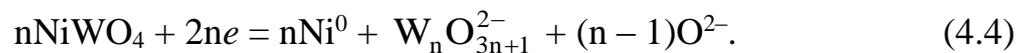


Учитывая существование в расплаве полимерных анионных форм $W_nO_{3n+1}^{2-}$, уравнение (4.1) можно записать в общем виде:



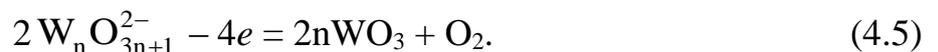
Пассивация подложки продуктом реакции (4.2) вызывает резкий спад тока в самом начале ЦВА кривой. Образовавшийся сплошной слой вольфрамата никеля замедляет доставку анионов $W_nO_{3n+1}^{2-}$ к электроду, скорость реакции (4.2) заметно снижается и на кривых наблюдается плато (см. участки 1–2, 1*–2* на рисунке 4.8).

В расплаве, содержащем 35 мол.% триоксида вольфрама, при переходе в катодную область (участок 2–3) вольфрамат никеля начинает растворяться по реакциям



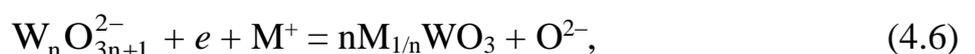
Осаждение никеля на подложку приводит к формированию развитой поверхности электрода. Точка 3 соответствует максимальной скорости растворения вольфрамата никеля. Спад тока после катодного пика (участок 3–4) обусловлен уменьшением количества растворяющегося вещества. Нуклеационная петля (окрестность точки 4) связана с образованием и ростом микрокристаллов ОББ.

Последующее снижение катодного тока вызвано уменьшением скорости роста кристаллов после реверса потенциала (участок 4–5) и их растворением в анодной области (участок 5–6). Образование губчатого осадка WO_3 на участке 5–6, по-видимому, объясняется разрядом поливольфраматных ионов на подложке:



После точки 6, потенциал которой соответствует равновесному потенциалу $NiWO_4$, формируется вольфрамат никеля по реакции (4.2). Анодный пик (после точки 7) обусловлен пассивацией электрода кристаллами $NiWO_4$, практически полностью покрывающими поверхность электрода.

В электролите, содержащем 50 мол.% триоксида вольфрама, переход в катодную область (участок 2*–3*) обусловлен формированием ОББ по механизму нуклеации/роста. Реакцию в общем виде можно представить следующим образом:



где М – Na или K. Изменения тока на участках 2*–6* (нуклеационная петля) и 6*–9* (анодный пик) связаны с образованием/ростом ОББ и ее растворением соответственно. Таким образом, природа анодных пиков в двух исследованных расплавах существенно отличается. Стабильность слоя вольфрамата никеля в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1:1) – $0.50WO_3$ в течение всего цикла позволяет получить тройную гибридную систему Ni/NiWO₄/ОВБ тетрагональной структуры.

4.3 Гибридная система медь / оксид меди (I) / ОББ

Закономерности процессов, происходящих на медной подложке в расплавах $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1:1) с 35 и 50 мол.% WO_3 при 973 и 1023 К, исследовали методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии, РФА и СЭМ [150].

РФА образцов, полученных после погружения медной пластины в исследуемые расплавы на 30 с (рисунок 4.15), показал, что на поверхности подложки образуются оксиды меди и, в расплаве с 50 мол.% WO_3 , ОББ с изоструктурной формулой $K_{0.37}WO_3$.

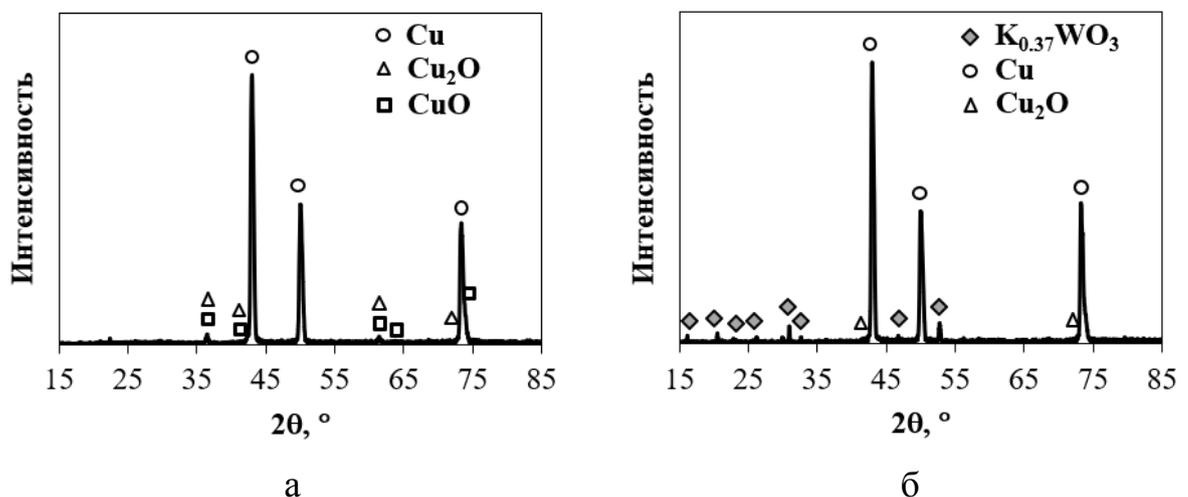


Рисунок 4.15 – РФА медных пластинок, выдержанных в расплавах $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1:1) – $0.35WO_3$ (а) и $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1:1) – $0.50WO_3$ (б) при 973 К в течение 30 с.

Образовавшиеся кристаллы ОББ легко осыпались с подложки, а их количество заметно уменьшалось при снижении мольной доли триоксида вольфрама, поэтому

фаза ОББ не была обнаружена на образцах, выдержанных в расплаве с 35 мол.% WO_3 (рисунок 4.15а).

Результаты РФА указывают на протекание нескольких параллельных химических процессов на меди. В частности, можно предположить, что при взаимодействии медной подложки с кислородсодержащим расплавом появляются ионы Cu^+ и Cu^{2+} (о накоплении последних свидетельствует в том числе зеленый цвет застывшего плава). Вследствие частичного восстановления W^{6+} до W^{5+} образуются кристаллы ОББ, например, по реакции



Кроме того, может происходить и растворение ОББ при взаимодействии с Cu^{2+} и растворенным в расплаве молекулярным кислородом. Сложные химические взаимодействия в исследуемых системах позволяют измерить лишь квазиравновесные потенциалы E^* . Измеренные относительно Pt значения E^* составляют -0.88 ± 0.02 В в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.35WO_3 и -0.77 ± 0.01 В при 973 К, -0.82 ± 0.01 В при 1023 К в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.50WO_3 . Эти значения применяли для определения перенапряжения ($\eta = E^* - E$) с целью сравнения результатов, полученных при разных условиях.

На рисунке 4.16 представлены типичные хроноамперограммы, зарегистрированные при электролизе исследуемых расплавов с использованием медного рабочего электрода в диапазоне η от 100 до 300 мВ.

Резкий спад тока при малых t и его последующее увеличение связаны, как уже упоминалось ранее, с обеднением приэлектродного слоя по осаждаемым ионам и увеличением электроактивной площади за счет разрастания осадка, соответственно. Рост перенапряжения способствует интенсификации вышеуказанных процессов, что приводит к возрастанию катодной плотности тока, формированию минимума и его смещению в область меньших t . Повышение температуры до 1023 К при прочих равных условиях, как и увеличение содержания триоксида вольфрама в исходной оксидно-солевой смеси способствует достижению более высокой плотности тока. При 1023 К в расплаве, содержащем

35 мол.% WO_3 , после минимума формируется слабовыраженный пик (рисунок 4.16в), подобный описанному в разделе 3.1.2 (см. рисунок 3.3б).

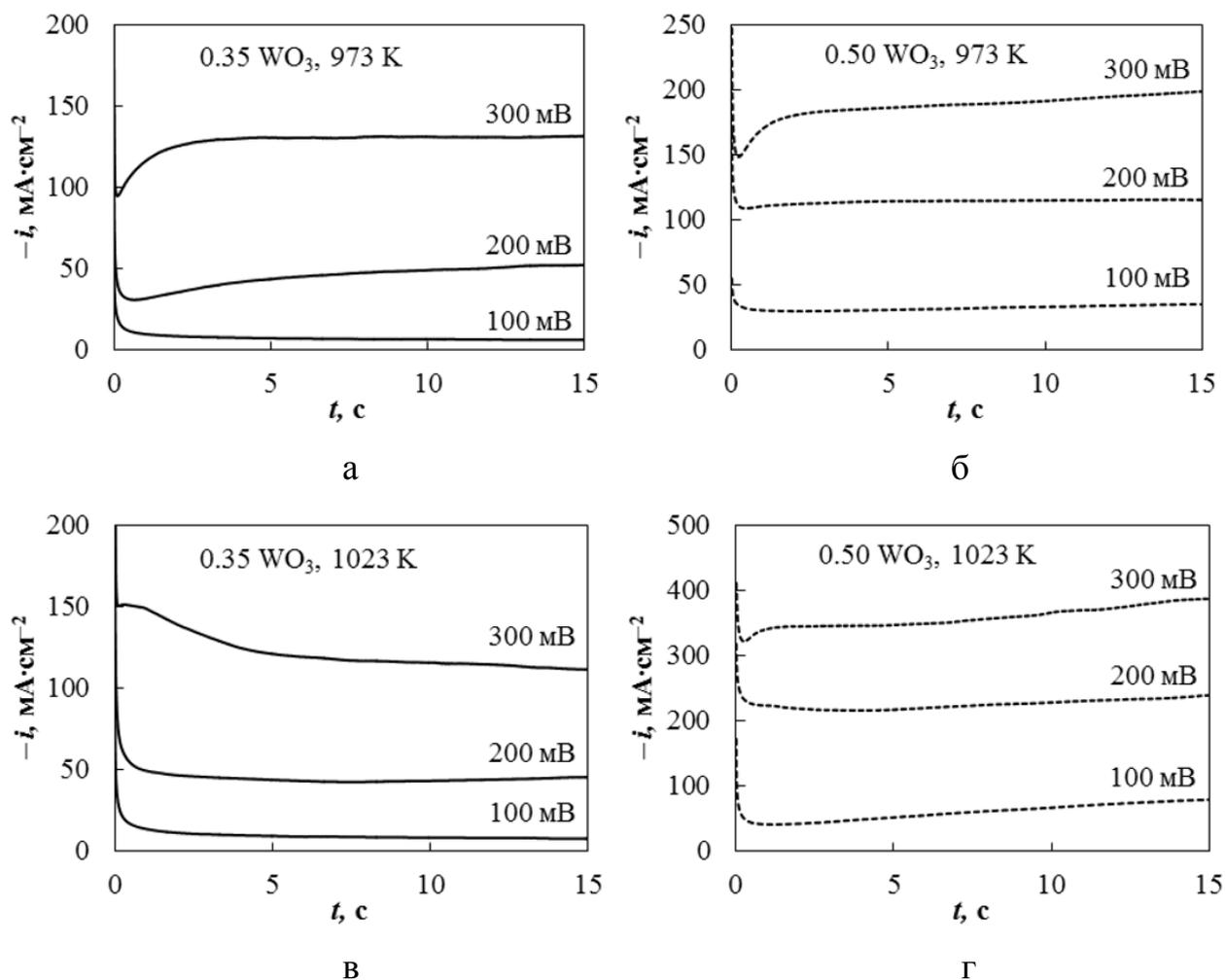


Рисунок 4.16 – Типичные серии хроноамперограмм в расплавах $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.35WO_3 (а, в) и $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.50WO_3 (б, г) на меди при 973 К (а, б) и 1023 К (в, г).

Типичные ЦВА, зарегистрированные в исследуемых расплавах с использованием медного рабочего электрода, приведены на рисунке 4.17. После начала развертки потенциала возникает анодный ток, связанный с дальнейшим окислением металлической меди, превращением Cu^+ в Cu^{2+} и растворением химически образованных кристаллов ОББ. В катодной области сначала регистрируется ток, обусловленный восстановлением ионов Cu^{2+} и Cu^+ , амплитуда которого остается практически постоянной вплоть до резкого возрастания тока при достижении перенапряжения 50 – 120 мВ. Изменение направления развертки при

потенциале -1.10 В приводит к формированию нуклеационной петли, форма которой и максимальное значение катодного тока зависят от температуры и мольной доли WO_3 . После перехода в анодную область формируется пик, связанный с растворением ОВБ, который накладывается на ток, обусловленный окислением Cu и Cu^+ .

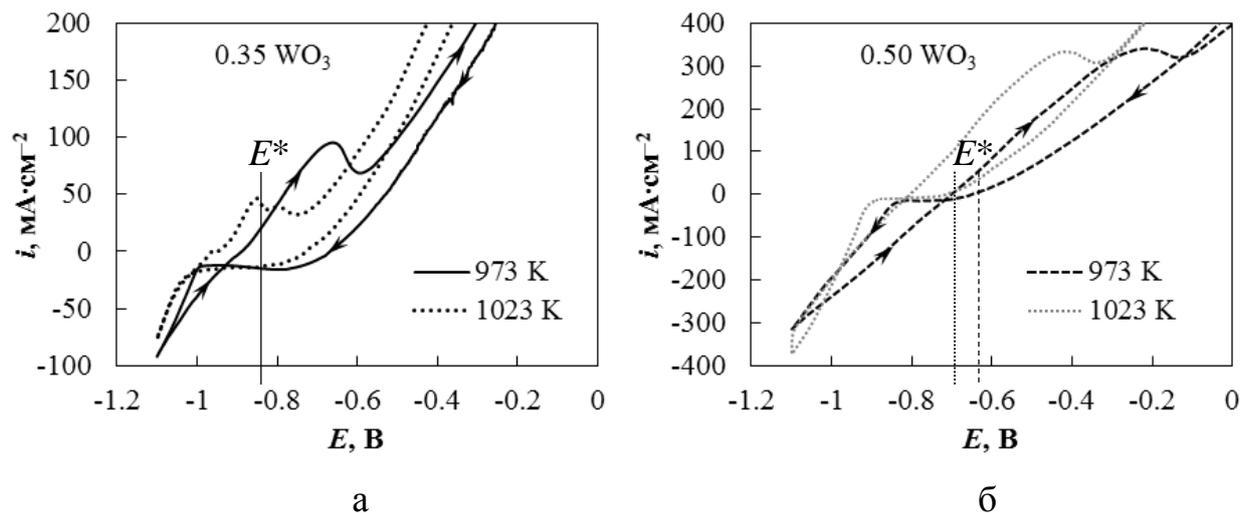


Рисунок 4.17 – ЦВА, зарегистрированные в расплавах $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.35WO_3 (а) и $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.50WO_3 (б). Развертку начинали с потенциала $+0.1$ В. Скорость развертки 20 мВ·с $^{-1}$.

Было обнаружено, что фазовый состав и морфология осадков, образующихся на медной подложке в расплаве, содержащем 35 мол.% WO_3 , при 1023 К существенно зависят от потенциала. При $E = -0.95$ В формируются поликристаллический осадок Cu_2O , при $E = -1.00$ В – вис커сы CuO и кристаллы Cu_2O (рисунок 4.18а), при $E = -1.00$ В – Cu_2O и NaCuO (рисунок 4.19а). Наконец, при $E = -1.10$ В осадок состоит из ОВБ тетрагональной структуры с изоструктурной формулой $\text{K}_{0.39}\text{Na}_{0.27}\text{WO}_3$, Cu_2O и металлического вольфрама (рисунки 4.18б, 4.19б).

В ходе кратковременного потенциостатического электролиза этого расплава при 973 К и $E \leq -0.97$ В медная пластинка практически полностью покрывается слоем Cu_2O , поверх которого располагаются нановис커сы CuO [151] и тетрагональные кристаллы ОВБ, изоструктурные $\text{K}_{0.39}\text{Na}_{0.27}\text{WO}_3$ (рисунки 4.20 и 4.21).

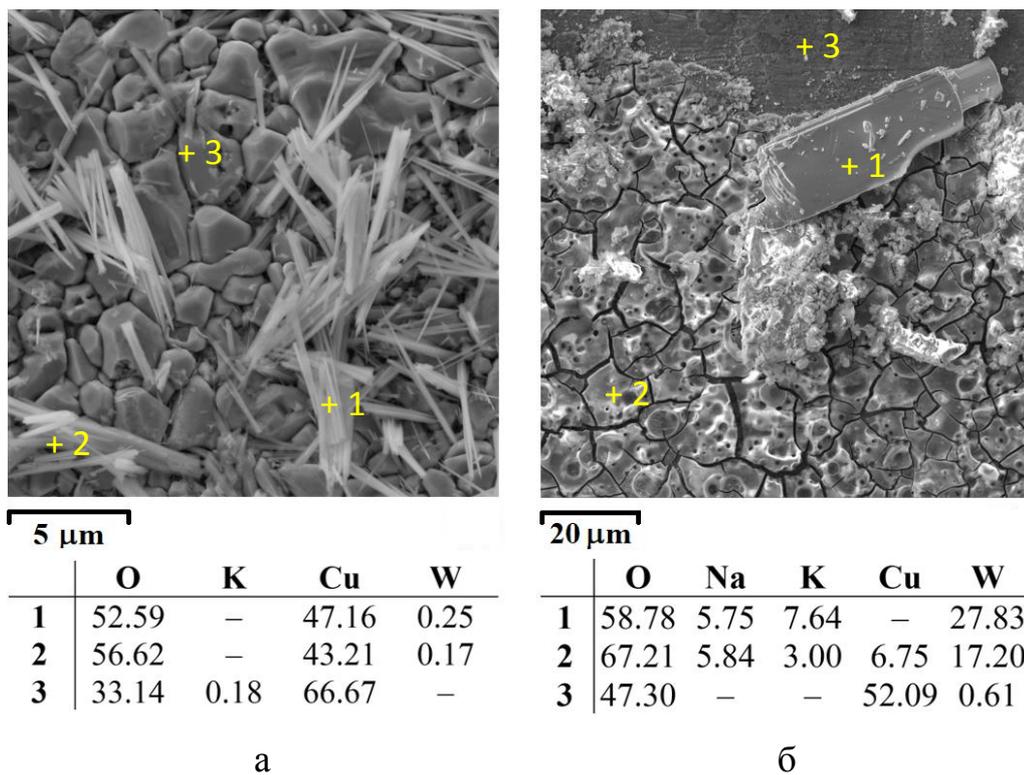


Рисунок 4.18 – СЭМ изображения осадков, полученных в расплаве K_2WO_4 – Na_2WO_4 (1:1) – 0.35WO_3 на медной пластинке при 1023 К и $E = -1.00$ В, $t = 0.1$ с (а), $E = -1.10$ В, $t = 30$ с (б). Внизу приведены результаты элементного анализа (ат.%).

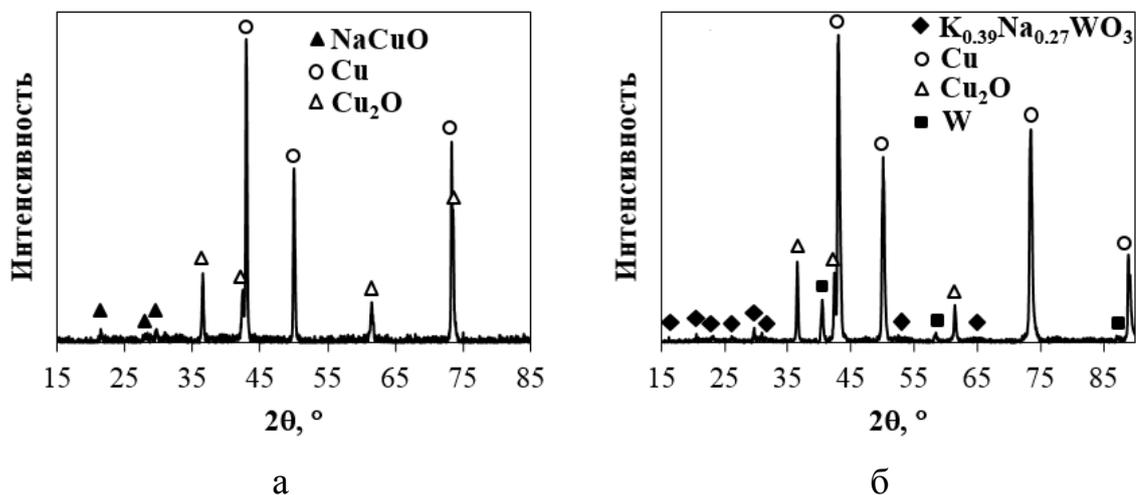


Рисунок 4.19 – РФА осадков, полученных в расплаве K_2WO_4 – Na_2WO_4 (1:1) – 0.35WO_3 на Cu при 1023 К и $E = -1.05$ В, $t = 0.1$ с (а), $E = -1.10$ В, $t = 30$ с (б).

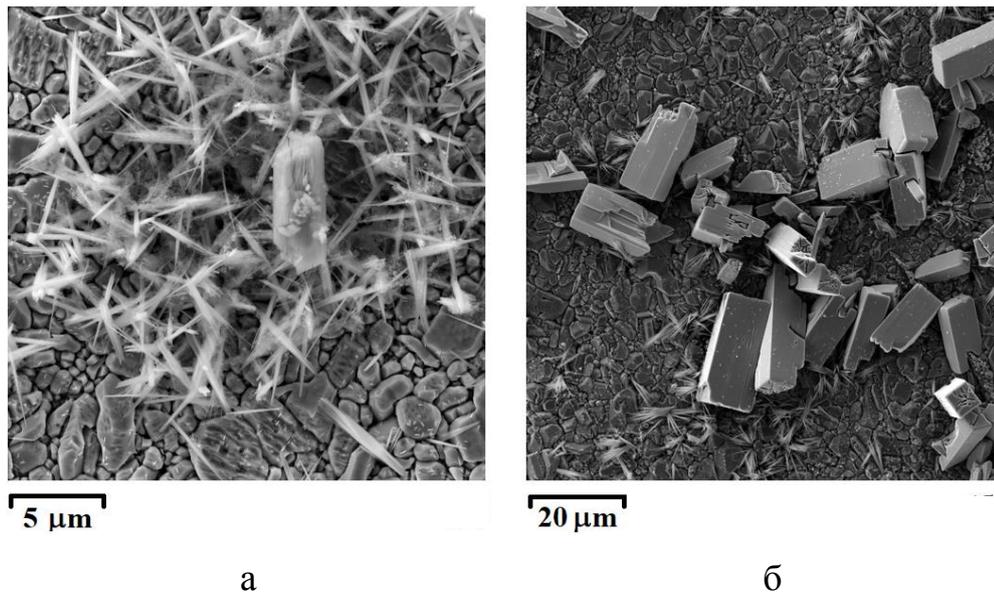


Рисунок 4.20 – СЭМ изображения кристаллов ОВБ и нановискеров CuO , образовавшихся в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.35WO_3 на медной пластинке, покрытой Cu_2O при 973 K и $E = -0.97\text{ В}$, $t = 0.1\text{ с}$ (а), $E = -1.01\text{ В}$, $t = 0.2\text{ с}$ (б).

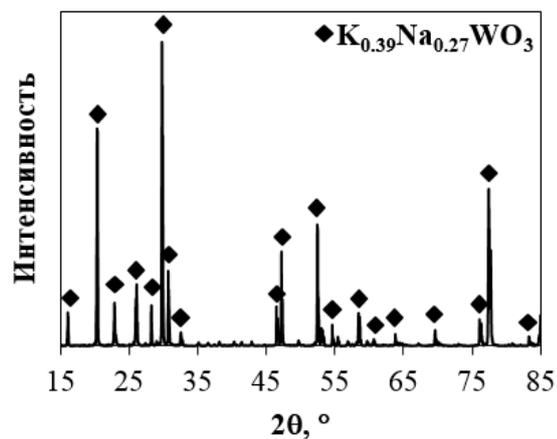


Рисунок 4.21 – РФА порошка ОВБ, полученного в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.35WO_3 при 973 K , $E = -1.01\text{ В}$, $t = 60\text{ с}$.

По данным СЭМ и РФА в расплаве с 50 мол.% WO_3 при прочих равных условиях для формирования ОВБ требуется более низкое перенапряжение ($\sim 70\text{ мВ}$), что хорошо согласуется с ЦВА (массовое образование ОВБ соответствует участку резкого возрастания катодной плотности тока на рисунке 4.17). Изменяется и фазовый состав осадков, синтезированных в этом расплаве на меди: помимо Cu_2O формируется ОВБ с изоструктурной формулой $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3$ (рисунки 4.22 и 4.23).

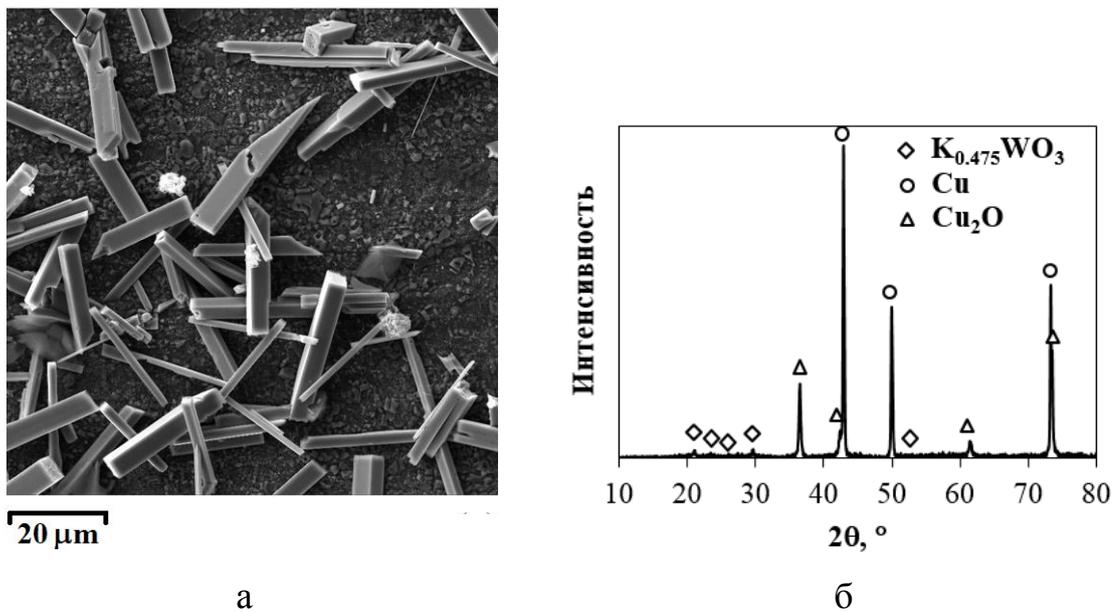


Рисунок 4.22 – Данные СЭМ (а) и РФА (б) осадка, полученного в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.50WO_3 при 1023 К, $E = -0.90$ В. Время осаждения: 0.1 с (а), 0.2 с (б).

Кристаллы ОБВ состоят из нановискеров (вставка на 4.23а), толщина которых не превышает 100 нм; гладкие боковые грани отдельных кристаллов образуются за счет срастания этих нановискеров [152]. Снижение температуры с 1023 до 973 К способствует заметному увеличению доли ОБВ в осадке.

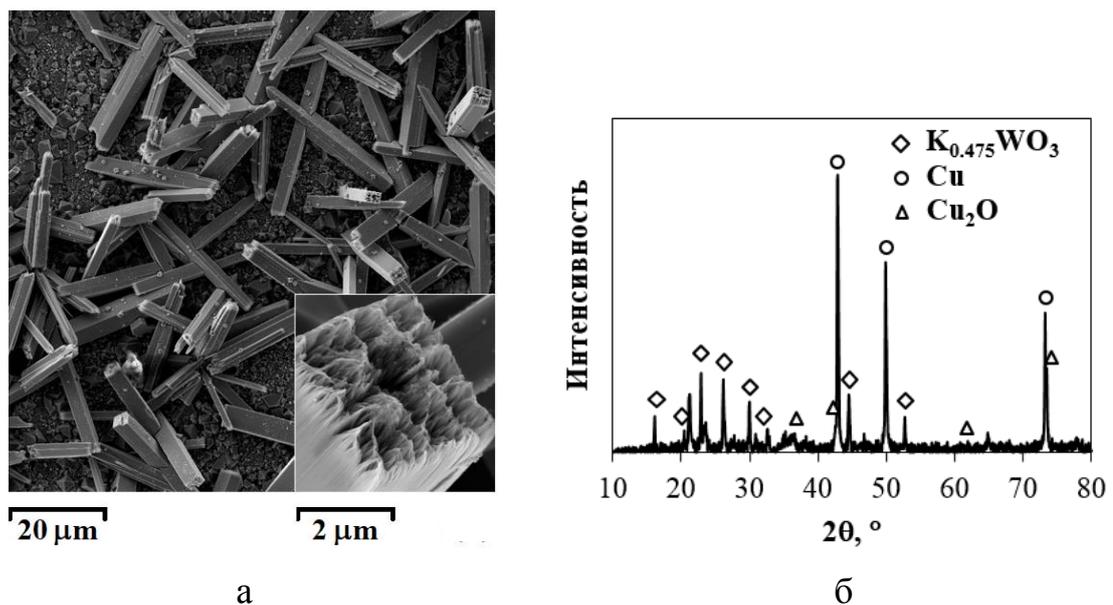


Рисунок 4.23 – Данные СЭМ (а) и РФА (б) осадка, полученного в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.50WO_3 при 973 К, $E = -0.85$ В, $t = 1$ с. Вставка – увеличенное изображение верхней части одного из кристаллов ОБВ.

ОВБ-содержащие гибридные системы и Cu_2O могут применяться в качестве катализаторов (см., например, [50–54,153,154]). Для оценки каталитических свойств использовали модельную реакцию разложения пероксида водорода – тест, характеризующий участие материалов в окислительно-восстановительных процессах, удобный для скрининга потенциально эффективных каталитических систем перекисного окисления органических субстратов – ароматических, карбонильных, гетероциклических и других соединений [155,156].

Учитывая вышеприведенные результаты, для определения каталазной активности были выбраны образцы, полученные в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.50WO_3 при 973 К. Кроме того, в качестве подложки в этом случае использовали медную сетку для увеличения площади поверхности и уменьшения потерь ОВБ из-за осыпания при отмывке. Значения измеренной методом БЭТ площади поверхности и конверсии пероксида водорода в присутствии образцов Cu (сетка)/ Cu_2O /ОВБ в сравнении с данными для медной сетки приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Площадь поверхности и каталазная активность образцов

| Образец | ^a Условия синтеза | | ^b $S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$ | ^c Удельная конверсия H_2O_2 , $\text{ммоль} \text{г}^{-1}$ |
|---|------------------------------|---------|--|---|
| | E , В | t , с | | |
| Медная сетка | – | – | <0.1 | 6.4 |
| Cu (сетка)/ Cu_2O /ОВБ | –0.85 | 1 | 0.4 | 16.4 |
| Cu (сетка)/ Cu_2O /ОВБ | –0.90 | 0.5 | 0.5 | 19.7 |

^aГибридные системы синтезированы в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.50WO_3 при 973 К

^b $\pm 0.1 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$

^c $\pm 0.1 \text{ ммоль} \text{ г}^{-1}$

Варьирование параметров электролиза дает возможность управлять составом и морфологией осадка. В частности, повышение абсолютного значения катодного потенциала способствует экспоненциальному возрастанию количества кристаллов ОВБ, что сказывается на увеличении площади поверхности и показателя

каталазной активности образца. Это позволяет сократить длительность импульса потенциала. Таким образом, для синтеза гибридной системы Cu (сетка)/Cu₂O/ОВБ, обеспечивающей повышение удельной конверсии H₂O₂ более чем в три раза по сравнению с подложкой, достаточной является катодная обработка медной сетки в поливольфраматном расплаве однократным импульсом потенциала амплитудой –0.90 В и продолжительностью 0.5 с.

4.4 Текстурирование кремниевых пластин в расплаве K₂WO₄–Na₂WO₄–WO₃

Расплавы K₂WO₄–Na₂WO₄ (1:1)– WO₃ с мольной долей триоксида вольфрама 0.35 и 0.50 также были использованы при изучении образования ОВБ на монокристаллической n-Si пластине и взаимодействия подложки с кристаллами ОВБ и расплавами при 973 К [157,158].

На рисунке 4.24 показаны изменения морфологии исходной кремниевой пластины (рисунок 4.24а) в результате ее погружения в расплав K₂WO₄–Na₂WO₄ (1:1) – 0.50WO₃ на 2 мин (рисунки 4.24б,в) и на 30 мин (рисунки 4.24г–е).

Выдержка в расплаве в течение 2 мин без потенциала приводит к самопроизвольному осаждению кристаллов ОВБ тетрагональной структуры (рисунок 4.24б), поскольку их квазиравновесный потенциал в этом расплаве (–0.825 В) несколько положительнее квазиравновесного потенциала кремниевой пластины (–0.85±0.02 В). Кроме того, происходит изотропное травление поверхности подложки (рисунок 4.24в) и ее частичное покрытие оксидным слоем (таблица 4.3).

РФА (рисунок 4.25а) подтверждает наличие нескольких фаз, в т.ч. кремния, диоксида кремния и ОВБ с изоструктурной формулой K_{0.57}WO₃; на не отмытом от остатков электролита образце обнаруживаются также силикаты кремния (рисунок 4.25б). Более длительная выдержка в расплаве (30 мин) приводит к радикальному изменению морфологии Si пластины: хорошо видимые на поверхности исходного образца плоскости (210) и (111) практически скрываются под коркой диоксида кремния с почти круглыми нанопорами (рисунки 4.24г,д).

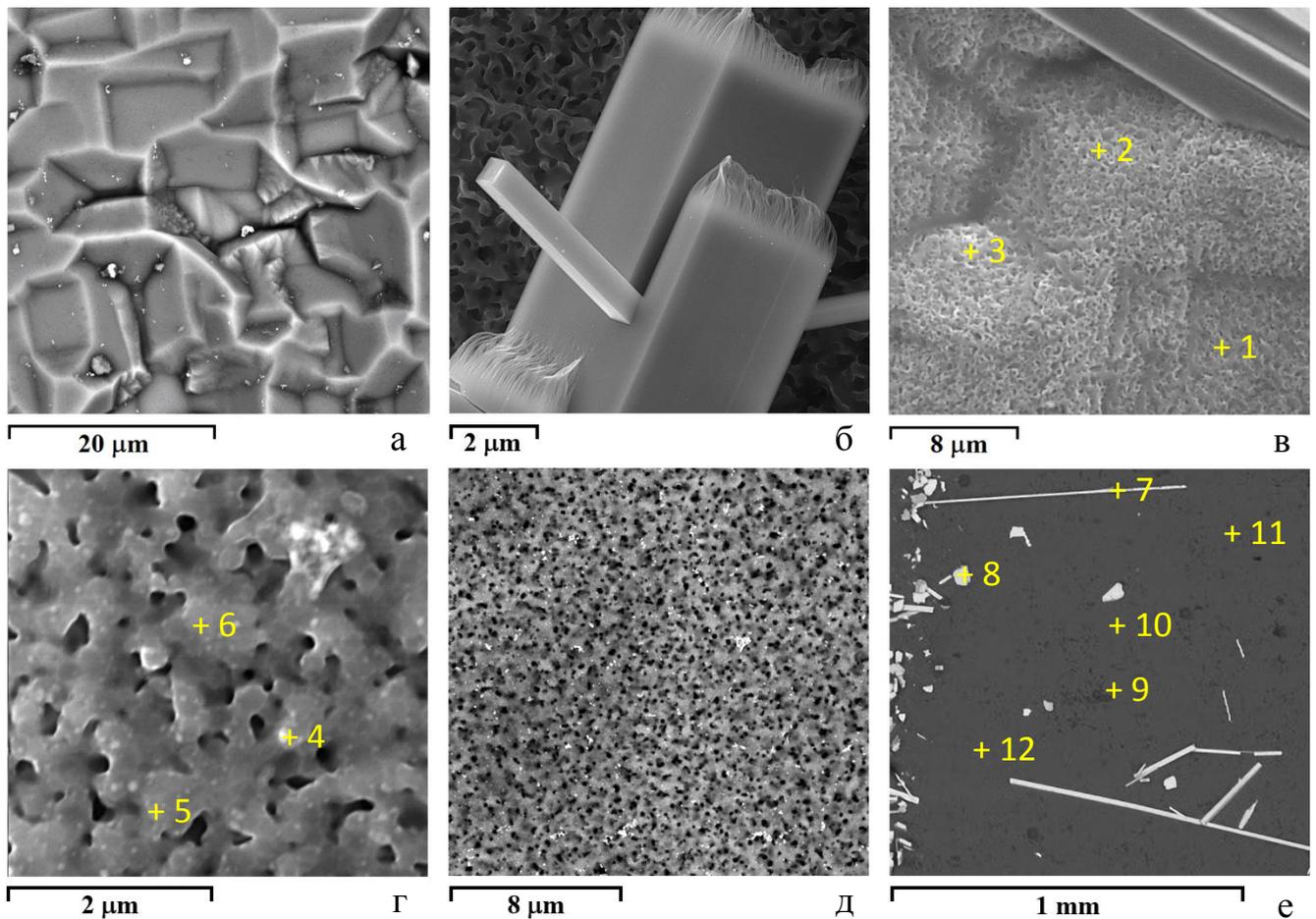


Рисунок 4.24 – СЭМ изображения Si пластины до погружения в расплав K_2WO_4 – Na_2WO_4 (1:1) – $0.50WO_3$ (а) и после выдержки в этом расплаве при 973 К в течение 2 мин (б, в) и 30 мин (г–е). Образец на рисунке (д) не отмыт. Данные МРСА для рисунков (в)–(д) приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты МРСА в точках, указанных на рисунке 4.24

| Спектр | Элементный состав (ат.%) | | | | |
|--------|--------------------------|-------|-------|-------|------|
| | O | Si | K | W | Na |
| 1 | 21.58 | 78.42 | | | |
| 2 | 25.55 | 74.45 | | | |
| 3 | 30.74 | 69.26 | | | |
| 4 | 26.74 | 72.34 | 0.47 | 0.45 | |
| 5 | 21.83 | 76.84 | 0.84 | 0.50 | |
| 6 | 17.02 | 82.98 | | | |
| 7 | 51.22 | | 11.62 | 33.66 | 3.50 |
| 8 | 64.50 | | 8.29 | 27.21 | |
| 9 | 60.38 | 39.11 | 0.50 | | |
| 10 | 58.30 | 40.76 | 0.53 | 0.42 | |
| 11 | 16.87 | 83.00 | 0.13 | | |
| 12 | 19.44 | 80.56 | | | |

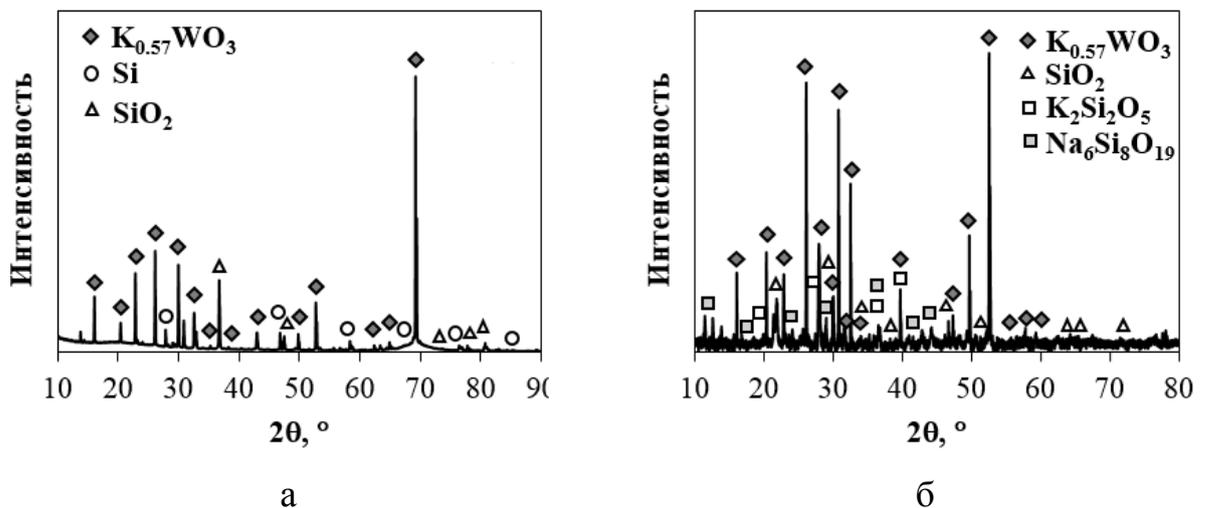


Рисунок 4.25 – Типичные данные РФА после выдержки Si пластины в расплаве K_2WO_4 – Na_2WO_4 (1:1) – $0.50WO_3$ при 973 К в течение 2 мин (а) и 30 мин (б). Образец (а) был отмыт, а образец (б) – нет (содержал остатки застывшего электролита).

При выборе потенциалов катодной обработки кремниевой пластины учитывали типичные ЦВА, полученные в каждом из исследуемых расплавах (рисунок 4.26).

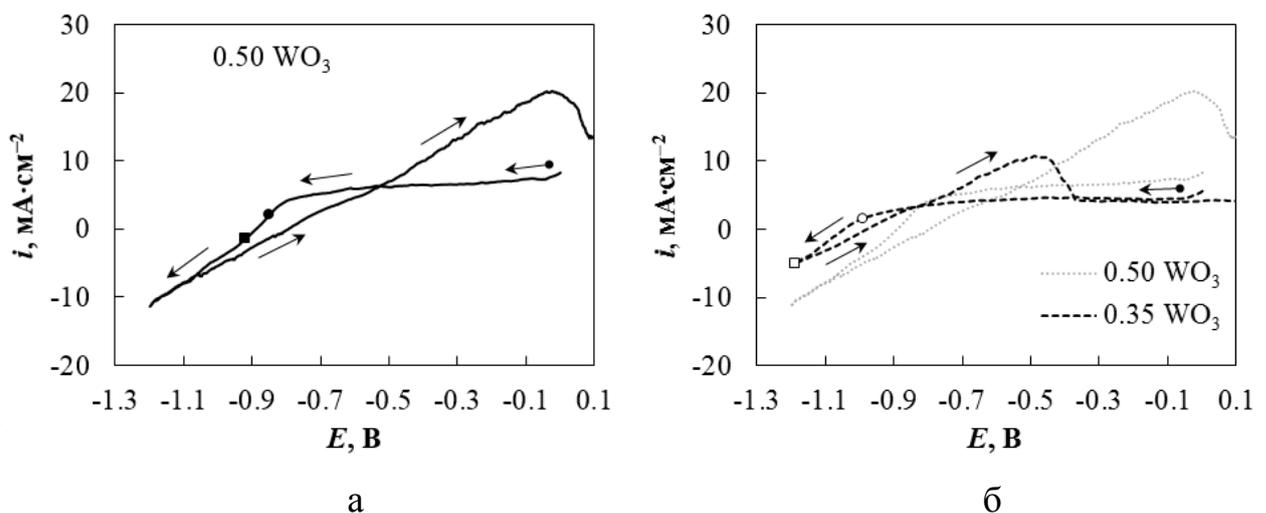


Рисунок 4.26 – Типичные ЦВА в исследуемых расплавах. Скорость развертки $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Символами отмечены квазиравновесные потенциалы Si пластины (●, ○) и потенциалы катодной обработки (■, □).

Общий вид ЦВА в обоих расплавах схож: сначала регистрируется небольшой анодный ток, связанный с окислением Si, который постепенно снижается по мере развертки потенциала в отрицательном направлении; при потенциалах ниже

потенциала разомкнутой цепи системы Si/OВБ наблюдается рост катодного тока; после точки реверса формируется нуклеационная петля, обусловленная образованием и ростом кристаллов ОВБ; в анодной области имеется один пик, характерный для растворения осадка. Формирование ОВБ в расплаве с 50 мол.% ожидаемо начинается при более низких $|E|$, что объясняет заметно более высокие значения максимального и минимального токов при одинаковом потенциале реверса.

Морфология кремниевых образцов после катодной обработки в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1:1) – $0.50WO_3$ при $E = -0.92$ В представлена на рисунках 4.27а–д. Если катодный потенциал включали спустя несколько секунд после опускания Si пластины в расплав, то бóльшая часть поверхности катода успевала покрыться нанопористой пленкой диоксида кремния, препятствующей взаимодействию кремния с расплавом. Кроме того, формировались кристаллы тетрагональной ОВБ и вертикальные пирамиды разного размера (рисунок 4.27а,б). Пирамиды были огранены плоскостями (111), т.е. текстура кремниевой пластины становилась подобной формирующейся при травлении в горячем щелочном растворе, содержащем изопропанол [159,160]. Подобная модификация поверхности кремния (текстурирование) снижает отражательную способность и улучшает светопоглощение кремниевых солнечных элементов, что может значительно повысить их эффективность, поскольку $>32\%$ солнечной энергии в видимом спектре отражается от лицевой поверхности кремниевого фотоэлектрического преобразователя [161].

На рисунке 4.27в видно, что в тех местах, которые ранее были заняты кристаллами ОВБ (они имеют плохую адгезию к Si подложке и легко осыпаются при отмывке) появляются перевернутые пирамиды (пирамидальные ямки). Следует отметить, что формирование текстуры с пирамидальными ямками в еще большей степени способствует минимизации отражения света [162]. Обычно подобное текстурирование осуществляют путем химического травления с использованием металлических наночастиц (metal assisted chemical etching, MACE) [162–164].

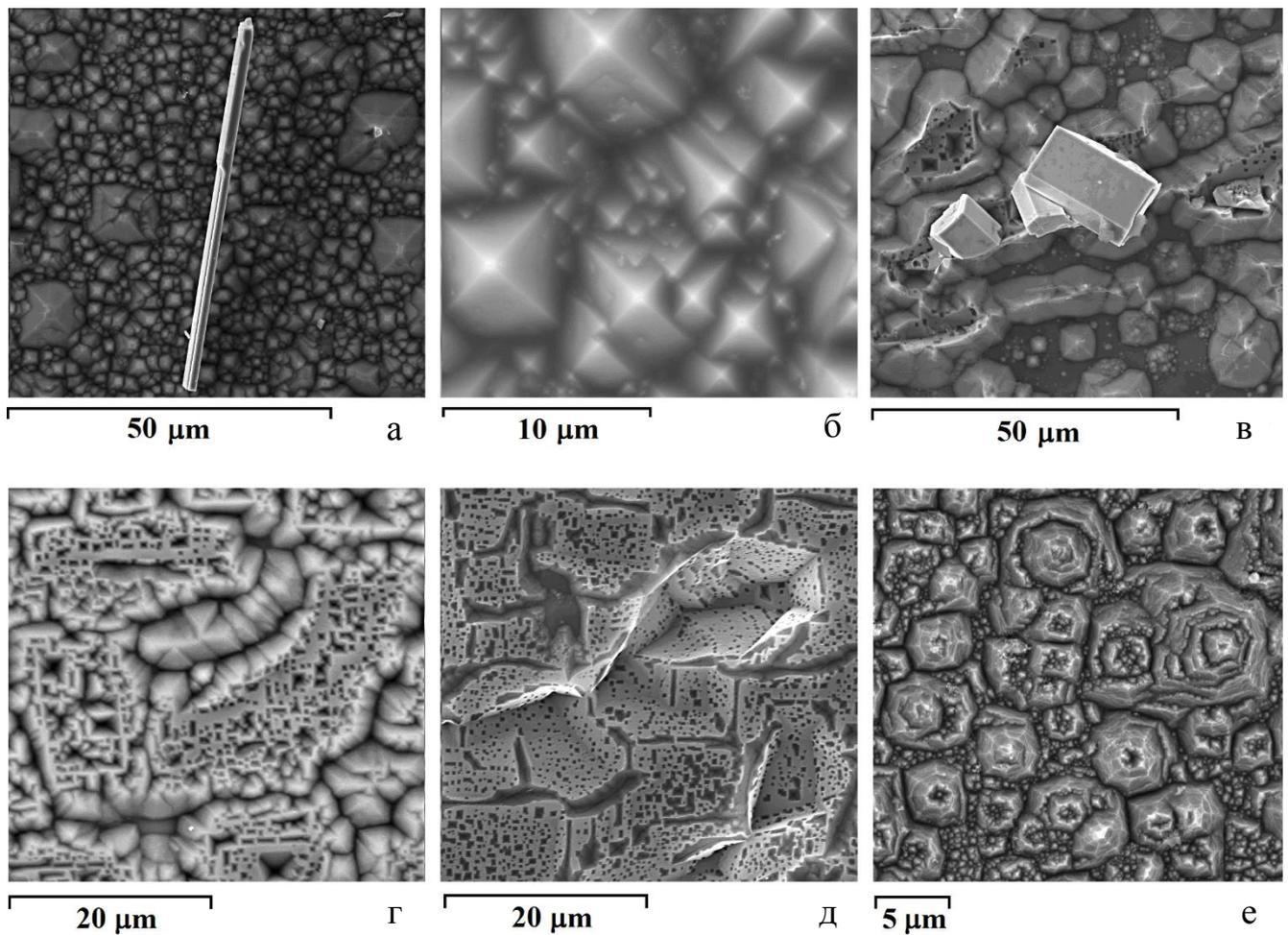
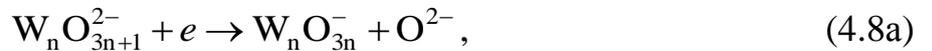


Рисунок 4.27 – СЭМ изображения Si пластин после катодной обработки в расплавах $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.50WO_3 (а–д) и $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.35WO_3 (е) в течение 15 с при 973 К и катодном потенциале -0.92 В (а–д), -1.19 В (е). Образцы (г) и (д) были погружены в расплав после включения потенциала.

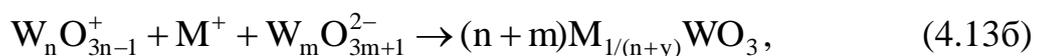
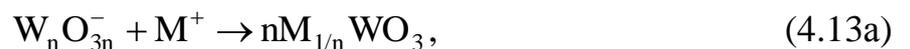
Таким образом, в отличие от других известных способов травления, на образцах, полученных при катодной обработке в поливольфраматном расплаве, могут сосуществовать участки как с пирамидами, так и с ямками и их скоплениями (рисунок 4.27г). Включение потенциала до погружения Si пластины препятствовало формированию слоя диоксида кремния и способствовало образованию большого количества кристаллов ОВБ, что приводило к почти полному покрытию поверхности перевернутыми пирамидами (рисунок 4.27д). В результате слияния соседних перевернутых пирамид возникали также поры разной формы. При замыкании катода на тигель количество кристаллов ОВБ резко уменьшалось и число перевернутых пирамид пропорционально снижалось.

В расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4$ (1:1) – $0.35WO_3$ значение квазиравновесного потенциала ОББ (-0.90 В) также было несколько положительнее, чем кремниевой пластины, погруженной в этот расплав (-0.99 ± 0.02 В). Если обработка кремниевых пластин проводилась при $-1.15 \text{ В} \leq E \leq -1.00 \text{ В}$, то результаты были аналогичны показанным на рисунке 4.24. Однако при $E \leq -1.19$ В на поверхности кремния формировались восьмиугольные пирамиды с неровными гранями, окруженные маленькими (со стороной не более 300 нм) пирамидками (рисунок 4.27е). Похожая морфология наблюдалась при травлении кремниевой пластины в водном растворе NaOH, содержащем полиэтиленгликоль с высокой молярной массой, однако боковые грани полученных таким способом октаэдрических усеченных микропирамид были гладкими [165].

На основании полученных результатов и литературных данных [166] можно предположить протекание следующих процессов. Погружение кремниевой пластины в поливольфраматный расплав приводит к взаимодействию вольфрамсодержащих ионов и растворенного кислорода с кремнием:



В результате происходит образование ОББ на участках, вблизи которых имеется локальное пересыщение по восстановленным вольфраматным ионам,



и травление кремния. Уравнения (4.11) и (4.12) были предложены на основании данных РФА, указывающих на наличие SiO_2 , а также силикатных фаз в

затвердевшем электролите (см. рисунок 4.25б). Обнаружение последних можно объяснить существованием ионов SiO_3^{2-} в расплаве:



На свободных от ОББ участках дырки инжектируются в валентную зону кремния, и он растворяется по реакции (4.10). Взаимодействие высвобожденных катионов Si^{4+} с O^{2-} способствует образованию пленки диоксида кремния, появлению в расплаве анионов SiO_3^{2-} и установлению равновесия



Высокая скорость изотропного травления приводит к формированию развитой поверхности с извилистыми структурами, частично покрытыми пористой пленкой SiO_2 (рисунок 4.24б–д).

При наложении катодного перенапряжения глубина инжектирования дырок и скорость травления во всех направлениях снижаются. Однако, энергия активации отрыва атома Si с плоскости $\langle 100 \rangle$ минимальна, поэтому скорость травления в направлении $\langle 100 \rangle$ становится выше чем в остальных. В результате на свободной от ОББ поверхности кремния формируются прямые пирамиды (рисунок 4.27а–в).

Протекание реакций (4.8) и (4.13) на поверхности кристаллов ОББ приводит к их быстрому росту. В местах контакта кремния с ОББ происходит интенсивная инжекция дырок в подложку из-за того, что бронза имеет большее сродство к электрону, чем кремний (Si окисляется, а W^{6+} восстанавливается до W^{5+} по реакциям (4.8)). Массоперенос образующихся под ОББ катионов Si^{4+} может осуществляться по двум маршрутам: по границе ОББ/Si или через каналы ОББ, формирующиеся в результате соединения в кольцо четырех или пяти октаэдров WO_6 [167]. По сути, этот механизм травления подобен механизму MACE [162], с той разницей, что роль наночастиц серебра или меди играют кристаллы ОББ, а окислителями являются поливольфраматные анионы и растворенный кислород, а не пероксид водорода. При наличии катодного перенапряжения скорость реакции

(4.10) замедляется и кремний под ОВБ вытравливается медленнее, в основном, в направлении $\langle 100 \rangle$, в результате чего формируются перевернутые пирамиды (рисунок 4.27г,д). В случае замыкания кремниевой пластины на тигель, реакция (4.8) начинает преимущественно протекать на поверхности тигля, что приводит к снижению количества ОВБ на кремнии и, следовательно, к уменьшению доли перевернутых пирамид. В отсутствие перенапряжения, из-за высокой скорости травления кристаллы ОВБ могут слегка утапливаться в кремнии, что косвенно подтверждается хорошей адгезией кристаллов ОВБ на образцах, полученных в этих условиях.

Как уже отмечалось, характеристики фотоэлектрических элементов можно улучшить за счет текстурирования, которое увеличивает отношение площади поверхности к объему и снижает отражательную способность поверхности кремниевых пластин. Неоднородная морфология пластин, подвергшихся катодной обработке в поливольфраматных расплавах, не позволяет предсказать, насколько изменились их геометрические и фотоэлектрические характеристики, поэтому мы дополнительно исследовали эти аспекты.

Таблица 4.4 демонстрирует влияние параметров обработки кремниевых пластин на изменение их морфологии и удельной поверхности, а также плотность фототока. Значения плотности фототока, приведенные в таблице 4.4, были определены из экспериментальных $i(E)$ зависимостей (рисунок 4.28) как разница максимальных значений плотности тока при освещении и без освещения при том же самом потенциале. При построении $i(E)$ зависимостей учитывали только геометрическую площадь кремниевых пластин.

Как следует из данных таблицы 4.4, наилучшие показатели плотности фототока имеет образец 8, покрытый преимущественно перевернутыми пирамидами размером от 0.1 до 2 мкм. Фотоэлектрический отклик образцов 6 и 7, на поверхности которых в результате катодной обработки образовались как перевернутые, так и прямые пирамиды, немного уступает образцу 8.

Таблица 4.4 – Влияние условий обработки на характеристики кремниевых образцов

| Номер образца | Условия обработки | Морфология | | Размер пирамид, мкм | Удельная поверхность, м ² г ⁻¹ | Плотность фототока, мкА см ⁻² |
|----------------|---|---------------|---------------------------------------|---------------------------|--|--|
| | | Номер рисунка | Описание | | | |
| 1 | Без обработки | 4.24а | – | – | 5.2±0.6 | 255 |
| 2 | Травление в 5М р-ре NaOH, T = 353 К, t = 20 мин | – | Прямые пирамиды | 0.5-5 | 9.3±0.7 | 353 |
| 3 | Травление в расплаве с 50 мол.% WO ₃ , T = 973 К, t = 2 мин, E = 0 В | 4.24б | Эродированная поверхность без пирамид | – | – | 110 |
| 4 | Образец 3 после отмывки в 5М р-ре HF в течение 1 мин | – | То же | – | 10.9±0.8 | 532 |
| ^a 5 | Катодная обработка в расплаве с 50 мол.% WO ₃ , T = 973 К, t = 15 с, E = -0.92 В | 4.27б | В основном прямые пирамиды | 1-10 | 14.9±0.7 | 1190 |
| 6 | | 4.27в | Прямые и перевернутые пирамиды | 1-10 (прям.) <1 (перев.) | 10.4±0.8 | 1215 |
| ^b 7 | | 4.27г | То же | 1-4 (прям.) <1.5 (перев.) | 13.8 ± 1.1 | 1367 |
| ^b 8 | | 4.27д | В основном перевернутые пирамиды | 0.1-2 | 15.9±0.6 | 1493 |
| 9 | Катодная обработка в расплаве с 35 мол.% WO ₃ , T = 973 К, t = 15 с, E = -1.19 В | 4.27е | Восьмигранные пирамиды | 1-40 | 17.6±0.5 | 340 |

^a Катод соприкасался с тиглем

^b Образец погружен после включения потенциала

^c Длина ребра основания

^d Разность значений плотности тока с освещением и в темноте при потенциале, соответствующем максимальному абсолютному значению плотности тока при освещении. Значения этого потенциала для образцов 1–9: -0.921 В (1), -0.921 В (2), -0.928 В (3), -0.978 В (4), -0.862 В (5), -0.938 В (6), -0.913 В (7), -0.964 В (8), -0.926 В (9).

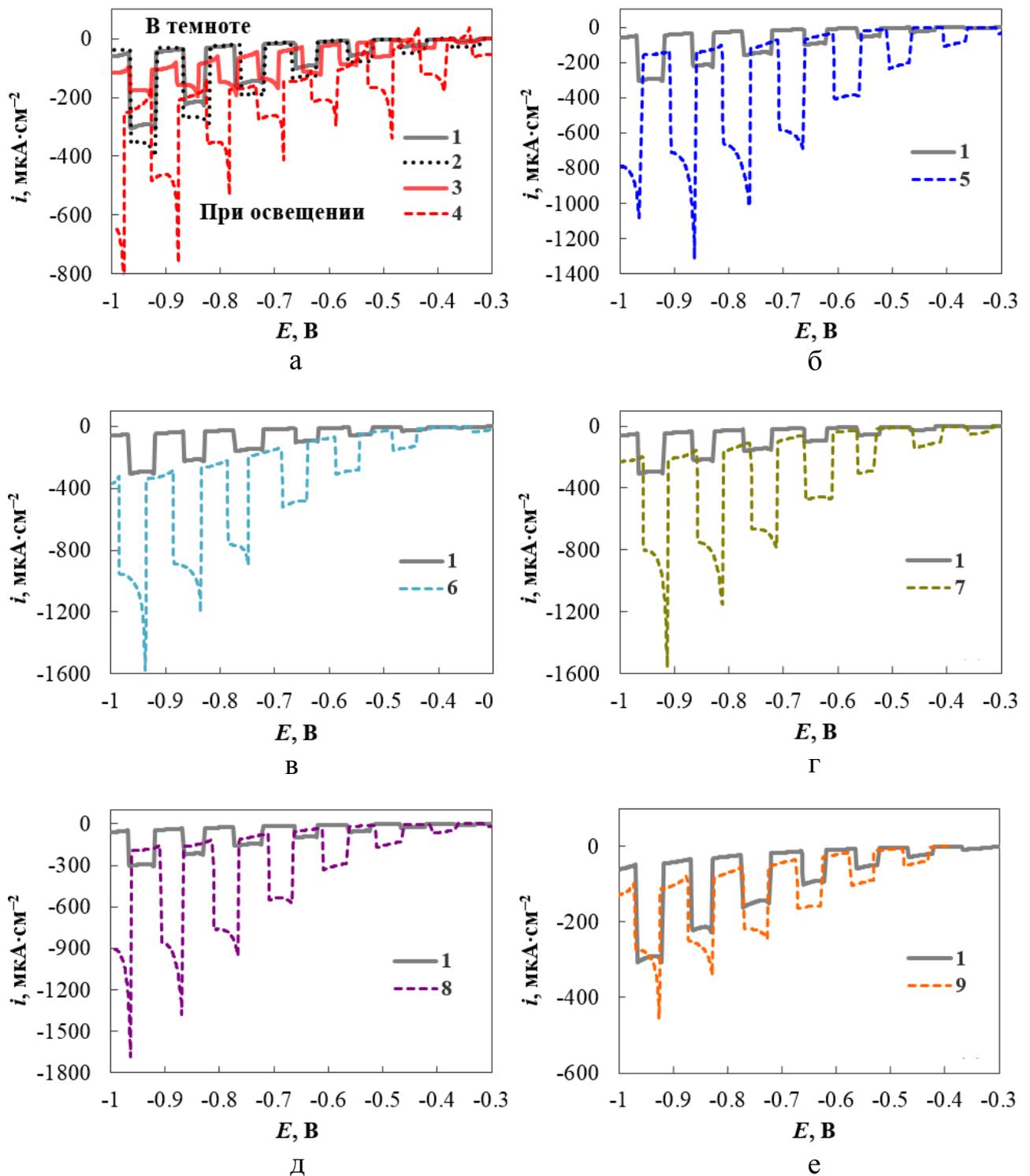


Рисунок 4.28 – Зависимости плотности фототока (фототока, отнесенного к геометрической площади кремниевых пластин) от потенциала в условиях переменного освещения для образцов, охарактеризованных в таблице 4.4. Нумерация кривых соответствует нумерации этих образцов.

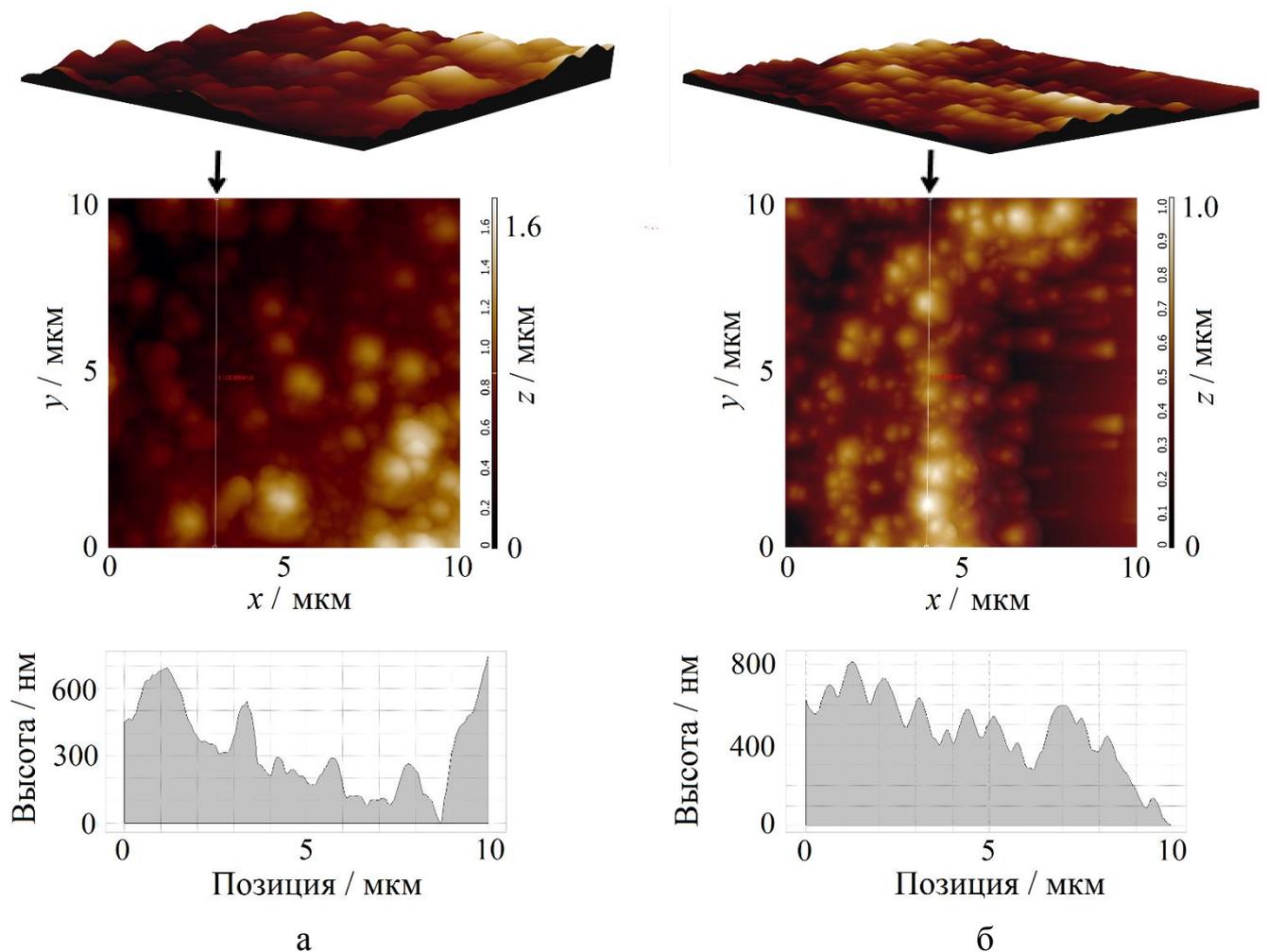


Рисунок 4.29 – АСМ изображения и профили сечения (по линии, указанной стрелкой) образцов 6 (а) и 2 (б). Условия текстурирования приведены в соответствующих строках таблицы 4.4. Средняя шероховатость 116.43 нм (а) и 87.86 (б). Истинная поверхность превышает геометрическую на 21.3% (а) и 12.7% (б).

Образец 5 с преимущественно прямыми пирамидами, появившимися при катодной обработке в расплаве, содержащем 50 мол.% WO_3 , также имеет хорошую фотоэлектрическую активность. Отметим, что плотность фототока образца 6 значительно выше, чем образца 2, подвергнутого травлению в щелочном растворе, несмотря на подобие их морфологии. По-видимому, это связано с более развитой поверхностью и большей шероховатостью образца 6 (рисунок 4.29), несмотря на короткое время его обработки (всего 15 с).

Образец 3 показал наименьший фототок (меньше, чем фототок исходного образца 1) вследствие того, что его поверхность после травления в расплаве

частично покрылась пленкой SiO_2 . Растворение этой пленки в 5М растворе HF (образец 4) привело к увеличению фототока. Фототок образца 9 с восьмигранными пирамидами, несмотря на наиболее развитую поверхность, примерно сопоставим с фототоком образца 2, текстурированного в щелочном растворе. По всей видимости, низкие показатели образца 9 связаны с высокой плотностью поверхностных дефектов и высокой скоростью рекомбинации зарядов на них [168].

4.5 Выводы по главе

Исследованы закономерности образования и роста ОББ тетрагональной структуры на индифферентной (Pt) и взаимодействующих (Ni, Cu, Si) подложках в расплавах $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.35WO_3 и $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – 0.50WO_3 .

Анализ экспериментальных результатов, полученных с использованием методов циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии, эллипсометрии, СЭМ и РФА в расплаве с 35 мол.% WO_3 при 973 К, показывает, что на поверхности Pt(111) электрода при низких перенапряжениях могут формироваться нанопленки смешанного состава ($\text{PtO}_2 + \text{Na}_{0.2}\text{WO}_3$) и мелкие кристаллики ОББ, изоструктурные $\text{Na}_{0.2}\text{WO}_3$; увеличение перенапряжения способствует росту крупных кристаллов с изоструктурной формулой $\text{K}_{0.39}\text{Na}_{0.27}\text{WO}_3$. Повышение мольной доли WO_3 приводит к значительному увеличению количества ОББ, изоструктурной $\text{K}_{0.39}\text{Na}_{0.27}\text{WO}_3$. Установлено, что процесс нуклеации ОББ можно охарактеризовать как мгновенный при скоростях развертки до $0.16 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$, в то время как лимитирующая стадия роста меняется по мере увеличения размера кристаллов ОББ: рост зародышей контролирует разряд ионов $\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$, а рост крупных кристаллов – диффузия $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$ в расплаве.

Определение условий формирования гибридных систем, содержащих Ni, NiWO_4 и ОББ тетрагональной структуры, было выполнено с применением оригинального экспериментального подхода, сочетающего извлечение образцов с повторной регистрацией ЦВА. Совокупность полученных данных позволила

объяснить ход ЦВА, связав его с процессами, протекающими на никелевом электроде. Установлена различная природа анодного пика в расплавах с 35 и 50 мол.% WO_3 , обусловленного пассивацией электрода кристаллами NiWO_4 в первом случае и растворением кристаллов ОББ, изоструктурных $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3$, во втором. Показано, что электролиз расплава, содержащего 50 мол.% WO_3 , при 973 К позволяет получить тройную гибридную систему $\text{Ni}/\text{NiWO}_4/\text{ОББ}$.

Впервые изучены закономерности процессов формирования ОББ на медной подложке без тока и в ходе электролиза вышеуказанных расплавов при 973 и 1023 К. Обнаружено, что фазовый состав и морфология осадков, образующихся на Cu в расплаве с 35 мол.% WO_3 при 1023 К существенно зависят от катодного потенциала, увеличение которого приводит к последовательному переходу: поликристаллический осадок $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow$ вискеры $\text{CuO} +$ кристаллы $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{NaCuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{W} + \text{ОББ}$ с изоструктурной формулой $\text{K}_{0.39}\text{Na}_{0.27}\text{WO}_3$. В расплаве с 50 мол.% WO_3 при прочих равных условиях для формирования ОББ требуется более низкое перенапряжение (~ 70 мВ), изменяется и фазовый состав осадков ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{K}_{0.475}\text{WO}_3$). Снижение температуры до 973 К способствует заметному увеличению доли ОББ в осадке. Установлено, что кристаллы ОББ состоят из нановискеров, толщиной не более 100 нм. Измерена катализаторная активность гибридной системы Cu (сетка)/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ОББ}$. Показано, что катодная обработка медной сетки в поливольфраматном расплаве однократным импульсом потенциала амплитудой -0.90 В и продолжительностью 0.5 с, приводящая к образованию на ее поверхности кристаллов Cu_2O и ОББ, обеспечивает повышение удельной конверсии H_2O_2 более чем в три раза по сравнению с подложкой.

Впервые исследовано текстурирование поверхности кремниевых пластин в расплавах $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) с 35 или 50 мол. % WO_3 при 973 К. Показано, что кратковременное погружение Si пластины в эти расплавы приводит к самопроизвольному осаждению кристаллов ОББ тетрагональной структуры ($\text{K}_{0.57}\text{WO}_3$), изотропному травлению поверхности Si и частичному покрытию ее слоем SiO_2 , в то время как катодная обработка позволяет существенно

модифицировать поверхность Si пластины. Исследовано влияние условий катодной обработки (потенциала, времени электролиза, состава расплава и температуры) на текстуру и плотность фототока Si образцов. Установлено, что в расплаве, содержащем 50 мол.% WO_3 , на поверхности кремниевой подложки формируются пирамиды и пирамидальные ямки. Показано, что механизм образования ямок подобен механизму MACE, но кристаллы ОВБ играют роль наночастиц металла, а поливольфраматные анионы и растворенный кислород являются окислителями. Формирование пирамидок на поверхности подложки, не контактирующей с ОВБ, связано с преимущественным травлением в направлении $\langle 100 \rangle$ за счет уменьшения глубины инжекции дырок при наложении катодного потенциала. Продемонстрировано, что плотность фототока образцов, подвергнутых катодной обработке в течение 15 с в этом расплаве, в несколько раз выше, чем у исходной Si пластины или пластины, протравленной в 5 М растворе NaOH при 353 К в течение 20 мин, что объясняется существенной разницей удельной поверхности и шероховатости образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложена оригинальная модель ионных равновесий в расплавах $(1-\nu)\text{Na}_2\text{WO}_4-\nu\text{WO}_3$ с ν от 0 до 0.55, которая в отличие от ранее существовавших моделей учитывает присутствие в этих расплавах не только ионов O^{2-} , WO_4^{2-} , $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$, но и $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$ и WO_2^{2+} .

2. Найдены зависимости равновесных концентраций кислородсодержащих ионов посредством аппроксимации экспериментальных зависимостей ЭДС концентрационных ячеек с расплавами $(1-\nu)\text{Na}_2\text{WO}_4-\nu\text{WO}_3$ при 983, 1023 и 1073 К в рамках предложенной модели. Полученные данные позволили определить содержание щелочного металла в натрий-вольфрамовой бронзе кубической структуры в условиях, близких к равновесным (при низких плотностях тока или перенапряжениях).

3. Впервые разработаны математические модели для расчета зависимостей тока от перенапряжения или времени при росте и растворении осадка, содержащего ОВБ кубической структуры. Модели учитывают массоперенос к электроду и зародышам, химические и электрохимические реакции, приводящие к формированию электродного осадка, смешанный (диффузия + перенос заряда) контроль роста и омическое падение потенциала. Предложена модель растворения кристалла Na_xWO_3 с различным содержанием натрия в поверхностном слое и в объеме кристалла.

4. На основании аппроксимации экспериментальных циклических вольтамперограмм с использованием разработанных моделей установлен механизм формирования кристаллов Na_xWO_3 на Pt(111) в расплаве $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$ при 1023 К, включающий электрохимическое восстановление поливольфраматных анионов $\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ на поверхности электрода с образованием $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$, электрохимическую и химическую реакции на поверхности ОВБ с участием $\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ и Na^+ или Na^+ и $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$ соответственно.

5. Применение предложенной модели формирования ОВБ для анализа

экспериментальных хроноамперограмм, зарегистрированных в расплавах $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$ и $0.9\text{Na}_2\text{WO}_4-0.1\text{WO}_3$ при 973 и 1023 К, позволило установить, что при катодных потенциалах менее 1.9 В электрохимический процесс на ОББ приводит к растворению кристаллов, растущих за счет химического взаимодействия между ионами Na^+ и $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$.

6. Константы скорости вышеуказанных процессов, концентрация и коэффициент диффузии $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$, временные зависимости размеров кристаллов Na_xWO_3 и их количество были рассчитаны посредством численного моделирования. Возможность определения механизма и кинетических параметров обуславливает перспективность предложенных математических и компьютерных моделей для разработки теоретических основ технологии синтеза ОББ кубической структуры в расплавах.

7. Экспериментально исследованы условия и закономерности формирования гибридных систем, содержащих ОББ тетрагональной структуры, на никелевой и медной подложках при электролизе расплава $\text{K}_2\text{WO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4(1:1)-\text{WO}_3$. Показано, что электроосаждение из расплава $\text{K}_2\text{WO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4(1:1)-0.5\text{WO}_3$ при 973 К позволяет получить тройные гибридные системы $\text{Ni}/\text{NiWO}_4/\text{ОББ}$ и $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ОББ}$, содержащие бронзу с изоструктурной формулой $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3$.

8. Продемонстрировано, что катодная обработка медной сетки в поливольфраматном расплаве однократным импульсом потенциала амплитудой 0.90 В и продолжительностью 0.5 с, приводящая к образованию гибридной системы $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ОББ}$, обеспечивает повышение удельной конверсии H_2O_2 более чем в три раза по сравнению с исходной подложкой.

9. Определены механизмы и оптимальные параметры текстурирования поверхности монокристаллических кремниевых пластин в поливольфраматном расплаве. Установлено, что плотность фототока образцов, подвергнутых катодной обработке в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4(1:1)-0.5\text{WO}_3$ при 973 К в течение 15 с, более чем в пять раз выше, чем у исходной Si пластины или пластины, подвергнутой традиционному щелочному травлению в течение 20 мин.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- МРСА – микрорентгеноспектральный анализ
- ОВБ – оксидная вольфрамовая бронза
- РФА – рентгенофазовый анализ
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ЦВА – циклическая вольтамперограмма
- ЭДС – электродвижущая сила
- DFT – density-functional theory
- MACE – metal assisted chemical etching
- $a-f$ – коэффициенты (гл. 2)
- a – длина ребра куба для зародыша ОВБ кубической структуры, см (гл. 3)
- c – концентрация, см⁻³
- c_0 – концентрация реагента в объеме расплава, см⁻³
- c^s – поверхностная концентрация реагента, см⁻³
- $(c^s)_0$ – начальное значение поверхностной концентрации, см⁻³
- D – коэффициент диффузии, см²с⁻¹
- e – элементарный электрический заряд, , $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл
- E – потенциал электрода, В
- E_0 – равновесный потенциал, В
- E^* – квазиравновесный потенциал ОВБ
- E_b – энергия связи W–O, эВ
- E_b^{Na} – энергия связи между Na⁺ и [W_nO_{3n+1}]²⁻, эВ
- E_{Na} – энергия для натриевой подсистемы, эВ
- E_{tot} – полная энергия для соединения, эВ
- E_1 – энергия иона
- E_{WO} – энергия системы без учета Na⁺, эВ
- E_λ – потенциал реверса, В
- ΔE – разность потенциалов, В

| | |
|-----------------------|---|
| f | – коэффициент, $f = ze/kT$ (гл. 3) |
| g | – количество вещества оксид-ионов в расплаве, моль (гл. 2) |
| g | – количество частиц в зародыше (гл. 3) |
| i | – плотность тока, $A \cdot cm^{-2}$ |
| i_p | – плотность тока пика, $A \cdot cm^{-2}$ |
| I | – ток, А |
| I_{Σ} | – общий ток, связанный с ростом всех зародышей новой фазы, А |
| j_m | – плотность потока вещества к одному зародышу, $cm^{-2} \cdot s^{-1}$ |
| k | – постоянная Больцмана, $k = 1.381 \cdot 10^{-23}$ Дж·К ⁻¹ |
| k_0 | – гетерогенная константа скорости, $cm^{-2} \cdot s^{-1}$ |
| k_f, k_b | – константы скорости прямого и обратного процесса соответственно, s^{-1} |
| k_f^s, k_b^s | – константы скорости прямого и обратного процессов, протекающих на границе электролит/твердая фаза, $cm \cdot s^{-1}$ |
| k_i | – константы скорости (гл. 2) |
| K_f, K_b | – предэкспоненциальные множители |
| M | – молярная масса, г·моль ⁻¹ |
| n | – количество атомов вольфрама в вольфрамсодержащем соединении |
| n | – плотность зародышей на электроде, cm^{-2} |
| N | – количество зародышей |
| N_b | – количество связей W–O в соединении |
| N_W, N_O | – количество W^{6+} и O^{2-} в системе соответственно |
| $p_{O_2 \text{ air}}$ | – парциальное давление кислорода в воздухе, кПа |
| S | – площадь, cm^2 |
| S_e | – площадь электрода, cm^2 |
| S_{nuc} | – площадь поверхности зародыша, cm^2 |
| r | – радиус зародыша, аппроксимированного полусферой, см |
| R | – сопротивление ячейки, Ом |
| t | – время, с |
| T | – температура, К |

| | |
|------------------|--|
| v | – мольная доля WO_3 в исходной оксидно-солевой смеси |
| V | – объем зародыша, $см^3$ |
| V_m | – мольный объем расплава, $см^3 \cdot моль^{-1}$ |
| w | – весовой коэффициент |
| W_{air} | – объемная доля воздуха в газовой смеси, об. % |
| x, y | – доли щелочных металлов в ОББ |
| x^{up}, x^{in} | – содержание натрия в поверхностном слое и внутри кристалла соответственно |
| z | – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции |
| α, β | – коэффициенты переноса заряда ($\alpha + \beta = 1$) |
| δ | – толщина диффузионного слоя, см |
| ζ, ζ_0 | – расстояния от центра основания кристалла до точки внутри кристалла и до границы раздела двух областей соответственно, см |
| $\Delta\zeta$ | – толщина переходного слоя внутри кристалла ОББ, см |
| θ | – мольное отношение $M_2O:WO_3$ |
| η | – перенапряжение, В |
| η_λ | – перенапряжение, соответствующее потенциалу реверса, В |
| η_Ω | – омическое падение перенапряжения, В |
| κ | – удельная электропроводность электролита, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ |
| v | – скорость развертки, $В \cdot с^{-1}$ |
| ξ | – координата, см |
| ρ | – плотность расплава, $г \cdot см^{-3}$ |
| τ | – время импульса, с |
| v | – объем одного атома (частицы) новой фазы, $см^{-3}$ |
| χ | – мольная доля вольфрамсодержащего иона |

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hagemuller, P. Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and Related Compound / P. Hagemuller. – Pergamon Texts in Inorganic Chemistry. – V.1. – Ch. 50. – Oxford: Pergamon, 1973. – P. 541–547.
2. Wöhler, F. Ueber das Wolfram / F. Wöhler // Ann. Phys. – 1824. – V. 78. – S. 345–358. – <https://doi.org/10.1002/andp.18240781202>
3. Hagemuller, P. Les bronzes oxygénés / P. Hagemuller // Progress in Solid State Chemistry. – 1971. – V. 5. – P. 71–144.
4. Zettnow, E. Beiträge zur Kenntniss des Wolframs und seiner Verbindungen / E. Zettnow // Pogg. Ann. – 1867. – B. 130. – S. 240–264. – <https://doi.org/10.1002/andp.18672060105>
5. Hägg, G. The Spinels and the Cubic Sodium-Tungsten Bronzes as New Examples of Structures with Vacant Lattice Points / G. Hägg // Nature. – 1935. – V. 135. – P. 874.
6. Hägg, G. Zur Kenntnis der kubischen Natrium-Wolfram-Bronzen / G. Hägg // Z. Phys. Chem. – 1935. – 29B. – P. 192–204.
7. Brown, B.W. The Sodium Tungsten Bronzes / B.W. Brown, E. Banks // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – V. 76(4). – P. 963–966.
8. Wechter, M.A. Relations between lattice parameter and x value for some cubic tungsten bronzes / M.A. Wechter, H.R. Shanks, A.F. Voigt // Inorg. Chem. – 1968. – V. 7(4). – P. 845–846.
9. Brimm, E.O. Sodium and Potassium Tungsten Bronzes / E.O. Brimm, J.C. Brantley, J.H. Lorenz, M.H. Jellinek // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73(11). – P. 5427–5432.
10. Magnéli, A. Tetragonal Tungsten Bronzes of Degenerated Perovskite Type / A. Magnéli, M. Rolf, C.M. Haug, J. Stene, N.A. Sörensen // Acta Chem. Scand. – 1951. – V. 5. – P. 670–672.
11. Magnéli, A. Studies on the Hexagonal Tungsten Bronzes of Potassium, Rubidium, and Cesium / A. Magnéli // Acta Chem. Scand. – 1953. – V. 7. – P. 315–324.
12. Magnéli, A. Tungsten Bronzes containing Six-membered Rings of WO_6 Octahedra / A. Magnéli // Nature. – 1952. – V. 169. – P. 791–792.

13. Magnéli, A. A Lithium Tungsten Bronze of the Perovskite Type / A. Magnéli, R. Nilsson // *Acta Chem. Scand.* – 1950. – V. 4. – P. 398.
14. Sienko, M.J. Studies in Non-Stoichiometry. Electrical Conductivity and Carrier Mobility in Lithium Tungsten Bronzes / M.J. Sienko, T.B.N. Truong // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – V. 83(19). – P. 3939–3943.
15. Ribnick, A.S., Phase Transitions in Sodium Tungsten Bronzes / A.S. Ribnick, B. Post, E. Banks; Ed. R. Ward. – *Nonstoichiometric Compounds. Advances in Chemistry Series.* – V. 39. – Washington: ACS, 1963. – P. 246–253.
16. Dickens, P.G. The Tungsten Bronzes and Related Compounds / P.G. Dickens, M.S. Whittingham // *Q. Rev. Chem. Soc.* – 1968. – V. 22. – P. 30–44.
17. Bartha, L. Chemistry of Tungsten Oxide Bronzes / L. Bartha, A.B. Kiss, T. Szalay // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1995. – V. 13. – P. 77–91.
18. Goodenough, J.B. Metallic oxides / J.B. Goodenough // *Progress in Solid State Chemistry.* – 1971. – V. 5. – P. 145–399.
19. Labbe, Ph. Tungsten oxides, tungsten bronzes and tungsten bronze-type structures / Ph. Labbe // *Key Eng. Mater.* – 1992. – V. 68. – P. 293–339.
20. Озеров, Р.П. Кристаллохимия кислородных соединений ванадия, вольфрама и молибдена / Р.П. Озеров // *Успехи химии.* – 1955. – Т. 24, № 8. – С. 951–984.
21. Tegg, L. Crystal structures, electrical properties, and electron energy-loss spectroscopy of the sodium and potassium tetragonal tungsten bronzes / L. Tegg, G. Haberfehlner, G. Kothleitner, E. Kisi, V.J. Keast // *J. Alloys Compd.* – 2021. – V. 868. – P. 159200.
22. Shanks, H.R. Electrical Properties of the Tungsten Bronzes / H.R. Shanks, P.H. Sidles, G.C. Danielson; Ed. R. Ward. – *Nonstoichiometric Compounds. Advances in Chemistry Series.* – V. 39. – Washington: ACS, 1963. – P. 237–245.
23. Хуболов, Б.М. Физические основы технологии получения аморфных электрохромных тонких пленок сложных оксидов вольфрама / Б.М. Хуболов // *Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки.* – 2006. – № 4. – С. 53–57.

24. Lawrence, S. Solid-State Properties of Some Polycrystalline Alkali-Metal Tungsten Bronzes / S. Lawrence, S. Stevenson, K. Mavadia, P. Sermon // Proc. Royal Soc. London. Ser. A: Math. Phys. Sci. – 1987. – V. 411(1840). – P. 95–121.
25. Ellerbeck, L.D. Electrical Resistivity of Cubic Sodium Tungsten Bronze / L.D. Ellerbeck, H.R. Shanks, P.H. Sidles, G.C. Danielson // J. Chem. Phys. – 1961. – V. 35. – P. 298–303.
26. Kopp, L. Band structure of cubic Na_xWO_3 / L. Kopp, B.N. Harmon, S.H. Liu // Solid State Comm. – 1977. – V. 22. – P. 677–679.
27. Lekshmi, I.C. Synthesis and electrical properties of cubic Na_xWO_3 thin films across the metal–insulator transition / I.C. Lekshmi, M.S. Hegde // Mater. Res. Bull. – 2005. – V. 40. – P. 1443–1450.
28. Raj, S. Electronic structure of sodium tungsten bronzes Na_xWO_3 by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy / S. Raj, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, A. Chakraborty, D.D. Sarma, P. Mahadevan, S. Oishi, W.H. McCarroll, M. Greenblatt // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75. – P. 155116.
29. Sano, K. Transition Temperature of Superconductivity in Sodium Tungsten Bronze - Theoretical Study Based on First-principles Calculations / K. Sano, Y. Nitta, Y. Ōno // J. Phys. Soc. Jpn. – 2020. – V. 89(11). – P. 113704.
30. Гарифьянов, Н.Н. Исследование электронных свойств натрий-вольфрамовых бронз / Н.Н. Гарифьянов, В.Ю. Марамзин, Г.Г. Халиуллин, И.А. Гарифуллин // ЖЭТФ. – 1995. – Т. 107, № 2. – С. 556–567.
31. Raj, S. Direct evidence for hidden one-dimensional Fermi surface of hexagonal $\text{K}_{0.25}\text{WO}_3$ / S. Raj, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, D.D. Sarma, P. Mahadevan, J.C. Campuzano, M. Greenblatt, W.H. McCarroll // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 77. – P. 245120.
32. Chen, R. Charge Density Wave and Crystal Structure of K_xWO_3 ($x = 0.20$ and 0.22) Prepared by Hybrid Microwave Method / R. Chen, C. Gao, K. Bu, X. Hao, Z. Wang, L. Wen, J. Guo, M. Chao, E. Liang, L. Yang, C. Dong // Low Temp. Phys. – 2017. – V. 188. – P. 1–10.
33. El-Sayed, A.M. Some properties of sodium tungsten bronzes as a function of sodium concentration / A.M. El-Sayed, S.M.A. Mousa // Ind. J. Chem. Technol. – 2005. – V. 12. – P. 304–308.

34. Cogan, S.F. Free-electron electrochromic modulation in crystalline Li_xWO_3 / S.F. Cogan, T.D. Plante, M.A. Parker, R.D. Rauh // *J. Appl. Phys.* – 1986. – V. 60. – P. 2735–2739.
35. Wechter, M.A. Use of metal tungsten bronze electrodes in chemical analysis / M.A. Wechter, H.R. Shanks, G. Carter, G.M. Ebert, R. Guglielmino, A.F. Voigt // *Anal. Chem.* – 1972. – V. 44(4). – P. 850–853.
36. Hahn, P.B. Sodium tungsten bronze as a potentiometric indicating electrode for dissolved oxygen in aqueous solution / P.B. Hahn, M.A. Wechter, D.C. Johnson, A.F. Voigt // *Anal. Chem.* – 1973. – V. 45(7). – P. 1016–1021.
37. Zimmer, A. Coloration mechanism of electrochromic Na_xWO_3 thin films / A. Zimmer, M. Gilliot, M. Tresse, L. Broch, K.E. Tillous, C. Boulanger, N. Stein, D. Horwat // *Optics Lett.* – 2019. – V. 44(5). – P. 1104–1107.
38. Tegg, L. The sodium tungsten bronzes as plasmonic materials: fabrication, calculation and characterization / L. Tegg, D. Cuskelly, V.J. Keast // *Mater. Res. Express.* – 2017. – V. 4. – P. 065703.
39. Tegg, L. Plasmon Responses in the Sodium Tungsten Bronzes / L. Tegg, D. Cuskelly, V.J. Keast // *Plasmonics.* – 2018. – V. 13. – P. 437–444.
40. Guo, C. Synthesis of one-dimensional potassium tungsten bronze with excellent near-infrared absorption property / C. Guo, S. Yin, L. Huang, T. Sato // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2011. – V. 3(7). – P. 2794–2799.
41. Yang, G. Sodium tungsten bronze (Na_xWO_3)-doped near-infrared-shielding bulk glasses for energy-saving applications / G. Yang, Y. Qi, D. Hu, H. Wang, H. Chen, L. Zhang, C. Cao, B. Liu, F. Xia, Y. Gao // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2021. – V. 89. – P. 150–157.
42. Griffith, C.S. Microcrystalline Hexagonal Tungsten Bronze. 1. Basis of Ion Exchange Selectivity for Cesium and Strontium / C.S. Griffith, V. Luca, J.V. Hanna, K.J. Pike, M.E. Smith, G.S. Thorogood // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48(13). – P. 5648–5662.
43. Egorin, A.M. Synthesis and sorption characteristics of tungsten oxides-based materials for Sr-90 removal from water media / A.M. Egorin, A.N. Dran'kov, N.V. Didenko, E.A. Tokar', T.A. Sokol'nitskaya, E.K. Papynov, I.G. Tananaev // *J. Mater. Sci.* – 2020. – V. 55. – P. 9374–9384.

44. Jie, S. Tumor ablation using novel photothermal Na_xWO_3 nanoparticles against breast cancer osteolytic bone metastasis / S. Jie, X. Guo, Z. Ouyang // *Int. J. Nanomed.* – 2019. – V. 14. – P. 7353–7362.
45. Azimirad, R. Growth of $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$ nanorods for the field emission application / R. Azimirad, A. Khademi, J. Akhavan, A.Z. Moshfegh // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – V. 42. – P. 205405.
46. Qin, J.F. Synthesis of Potassium Tungsten Bronze Nanosheets by Phase Transformation / J.F. Qin, Y.J. Xing, G.M. Zhang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 96(5). – P. 1617–1621.
47. Котванова, М.К. Наноразмерные кристаллы оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама как компоненты антикоррозионных покрытий / М.К. Котванова, С.С. Павлова, Н.Н. Ефремова // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* – 2013. – Т. 56, № 9. – С. 88–91.
48. Balandin, A.A. Catalytic properties of tungstate bronzes / A.A. Balandin, N.P. Sokolova // *Russ. Chem. Bull.* – 1959. – V. 8. – P. 198–206.
49. Wang, L. Microcrystalline sodium tungsten bronze nanowire bundles as efficient visible light-responsive photocatalysts / L. Wang, J. Zhan, W. Fan, G. Cui, H. Sun, L. Zhuo, X. Zhao, B. Tang // *Chem. Comm.* – 2010. – V. 46. – P. 8833–8835.
50. Пат. 2456079 Российская Федерация, МПК В01J 37/34, В01J 37/03, В01J 23/30, В01J 23/02, С25В 1/14, В82В 3/00. Способ получения наноигльчатых катализаторов окислительно-восстановительных процессов на основе оксидных вольфрамовых бронз / С.В. Вакарин, А.А. Меляева, О.Л. Семерикова, В.С. Кондратюк, А.А. Панкратов, Ю.П. Зайков, Л.А. Петров, Ю.В. Микушина, А.Б. Шишмаков, О.Н. Чупахин; заявитель и патентообладатель ФГБУН Ин-т высокотемп. эл-химии УрО РАН, ФГБУН Ин-т орг. синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. – № 2010144917/04, заявл. 02.11.2010; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. – 4 с.
51. Vakarin, S.V. Catalase activity of coarse grained and nanosized oxide tungsten bronzes obtained by electrolysis of molten salts / S.V. Vakarin, A.A. Melyaeva, O.L. Semerikova, V.S. Kondratuk, A.A. Pankratov, S.V. Plaksin, N.M. Porotnikova, Yu.P.

Zaykov, L.A. Petrov, Yu.V. Mikushina, A.B. Shishmakov, O.N. Chupakhin // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – V. 60. – P. 1985–1988.

52. Петров, Л.А. Поведение наноразмерных оксидных вольфрамовых бронз, полученных высокотемпературным электролизом, в модельных процессах обессеривания нефтепродуктов / Л.А. Петров, А.Б. Шишмаков, С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, А.А. Меляева, Ю.В. Микушина, Ю.П. Зайков, О.Н. Чупахин // *Журн. неорган. химии.* – 2014. – Т. 59, № 1. – С. 72–75.

53. Рахманов, Э.В. Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов / Э.В. Рахманов, А.В. Тараканова, Т. Валиева, А.В. Акопян, В.В. Литвинова, А.Л. Максимов, А.В. Анисимов, С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, Ю.П. Зайков // *Нефтехимия.* – 2014. – Т. 54, № 1. – С. 49–51.

54. Пат. 2525543 Российская Федерация, МПК C25B 1/14, B82Y 40/00, B01J 37/34, B01J 37/03, B01J 23/30, B01J 23/02. Способ получения нановискерных структур оксидных вольфрамовых бронз на угольном материале / С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, В.С. Кондратюк, С.А. Сураат, А.А. Панкратов, С.В. Плаксин Ю.П., Зайков, Л.А. Петров, О.Н. Чупахин; заявитель и патентообладатель ФГБУН Ин-т высокотемп. эл-химии УрО РАН, ФГБУН Ин-т орг. синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. – № 2013127541/04, заявл. 17.06.2013; опубл. 20.08.2014, Бюл. № 23. – 9 с.: ил.

55. Tegg, L. $\text{Na}_x\text{WO}_3 + \text{TiO}_2$ nanocomposites as plasmonic photocatalysts for the degradation of organic dyes / L. Tegg, V.J. Keast // *Nano Express.* – 2020. – V. 1(2). – P. 020008.

56. Kaspera, W. Alkali tungsten bronzes as soot oxidation catalysts: The key role of electrodonor properties of catalytic surface / W. Kaspera, S. Zieliński, A. Kotarba // *Catalysis Commun.* – 2017. – V. 98. – P. 76–80.

57. Wu, C.-M. Recent Advances in Tungsten-Oxide-Based Materials and Their Applications / C.-M. Wu, S. Naseem, M.-H. Chou, J.-H. Wang, Y.-Q. Jian // *Front. Mater.* – 2019. – V. 6. – P. 49.

58. Straumanis, M.E. The Sodium Tungsten Bronzes. I. Chemical Properties and Structure / M.E. Straumanis // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – V. 71(2). – P. 679–683.

59. Wang, J. Mechanochemical synthesis of sodium tungsten bronze nanocrystalline powders / J. Wang, G. Liu, Y. Du // *Mater. Lett.* – 2003. – V. 57. – P. 3648–3652.
60. Gu, Z. A simple hydrothermal method for the large-scale synthesis of single-crystal potassium tungsten bronze nanowires / Z. Gu, M. Ying, T. Zhai, B. Gao, W. Yang, J. Yao // *Chem. A Europ. J.* 2006. V. 12(29). P. 7717–7723.
61. Rattanakam, R. Hydrothermal synthesis and electrochromic properties of potassium tungsten oxide nanorods / R. Rattanakam, S. Supothina // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2011. – V. 11(10). – P. 8974–8978.
62. Zivkovic, O. Tetragonal alkali metal tungsten bronze and hexagonal tungstate nanorods synthesized by alkalide reduction / O. Zivkovic, C. Yan, M.J. Wagner // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 6029–6033.
63. Шурдумов, А.Б. Синтез порошков одно- и двухщелочных оксидных вольфрамовых бронз в расплавах двойных и тройных взаимных вольфрамат-фосфатных систем / А.Б. Шурдумов // *Химия и химическая технология.* – 2007. – Т. 50, № 12. – С. 67–70.
64. Mamak, M. Thermal plasma synthesis of tungsten bronze nanoparticles for near infrared absorption applications / M. Mamak, S.Y. Choi, U. Stadler, R. Dolbec, M. Boulos, S. Petrov // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 9855–9857.
65. Калиев, К.А. Электрокристаллизация оксидных бронз переходных металлов из расплавленных солей / К.А. Калиев, А.Н. Барабошкин; под ред. В.И. Спицына. – Оксидные бронзы: сб. науч. тр. – М. Наука, 1982. – С. 137–175.
66. Дробашева, Т.И. Вольфрамовые и молибденовые бронзы с двумя щелочными элементами / Т.И. Дробашева, В.И. Спицын; под ред. В.И. Спицына. – Оксидные бронзы: сб. науч. тр. – М. Наука, 1982. – С. 40–75.
67. Вакарин, С.В. Ориентированный рост вольфрамовых бронз при электролизе расплавов / С.В. Вакарин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 108 с.
68. Scheibler, C. Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Königsberg / C. Scheibler // *J. Prakt. Chem.* – 1861. – V. 83(1). – P. 273–332. – <https://doi.org/10.1002/prac.18610830142>
69. Scheibler, C. Ueber wolframsaure Salze / C. Scheibler // *J. Prakt. Chem.* – 1860. – V. 80(1). – P. 204–213. – <https://doi.org/10.1002/prac.18600800123>

70. Ворожбит, В.У. Технология получения порошков композиционных материалов из оксидно-хлоридных молибдатных и вольфраматных электролитов : автореферат дисс. ... д-ра техн. наук : 02.00.16 / Ворожбит Вера Умановна. – Нальчик, 1996. – 48 с.
71. Ворожбит, В.У. Получение высокодисперсных порошков оксидных литий-вольфрамовых бронз / В.У. Ворожбит, Г.К. Шурдумов, К.А. Калиев // Цветные металлы. – 1995.– № 12. – С. 39–41.
72. Шурдумов, Б.К. Физико-химические основы оптимизации синтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах : автореферат дисс. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Шурдумов Барасби Касботович.– Нальчик, 2003. – 48 с.
73. Шурдумов, Б.К. О механизме процесса образования порошков оксидных вольфрамовых бронз щелочных металлов при электролизе высоковязких расплавов вольфрамат-фосфатных систем / Б.К. Шурдумов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2001. – Т. 44, № 6. – С. 152–155.
74. Vakarin, S.V. Crystal growth of tungsten bronzes with a hexagonal structure / S.V. Vakarin, A.N. Baraboshkin, K.A. Kaliev, V.G. Zyrianov // J. Cryst. Growth. – 1995. – V. 151. – P. 121–126.
75. Вакарин, С.В. Электрохимический синтез нанокристаллических оксидных вольфрамовых бронз гексагональной структуры / С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, С.А. Сурат, А.А. Панкратов, Ю.П. Зайков // Цветные металлы. – 2013. – № 12. – С. 71–76.
76. Пат. 2426822 Российская Федерация, МПК C25D3/66, B82B3/00. Способ получения нанокристаллических покрытий оксидных вольфрамовых бронз / С.В. Вакарин, А.А. Меляева, А.А. Панкратов, В.А. Кочедыков, Л.А. Акашев, С.В. Плаксин, Ю.П. Зайков; заявитель и патентообладатель Учреждение РАН Ин-т высокотемп. эл-химии УрО РАН. – № 2009146097/02, заявл. 11.12.2009; опубл. 20.08.2011, Бюл. № 23. – 5 с.
77. Хуболов, Б.М. Электрокристаллизация тонких пленок натрий-вольфрамовых бронз / Б.М. Хуболов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр.; под общ. ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Вып. 12.– Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – С. 213–221.

78. Хуболов, Б.М. Электрохимический синтез порошков оксидных вольфрамовых бронз / Б.М. Хуболов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр.; под общ. ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Вып. 12.– Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – С. 738–745.
79. Хуболов, Б.М. Получение и исследование оптических свойств калий-вольфрамовых бронз гексагональной структуры / Б.М. Хуболов, В.П. Подлинов, А.М. Багов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр.; под общ. ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Вып. 10.– Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – С. 656–664.
80. Спицын, В.И. О щелочных бронзах вольфрама, полученных электролизом расплавленных изополивольфрамов / В.И. Спицын, Т.И. Дробашева, Л.П. Казанский // Химия соединений Мо (VI) и W(VI). – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1979. – С. 3–23.
81. Дробашева, Т.И. Нестехиометрия и электрохромизм оксидов и многощелочных бронз вольфрама / Т.И. Дробашева, С.Б. Расторопов // Инженерный вестник Дона. – 2014. – № 1 (28). – С. 21.
82. Дробашева, Т.И. Коррозионная стойкость оксидных щелочных бронз вольфрама, молибдена в растворах сильных электролитов / Т.И. Дробашева, С.Б. Расторопов // Инженерный вестник Дона. – 2015. – № 1-1(33). – С. 58.
83. Дробашева, Т.И. Электрофизические свойства порошков многощелочных оксидных бронз вольфрама / Т.И. Дробашева, С.Б. Расторопов // Инженерный вестник Дона. – 2016. – № 2(41). – С. 6.
84. Барабошкин, А.Н. Изучение состава и структуры катодных осадков при электролизе расплавленных смесей $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ / А.Н. Барабошкин, К.П. Тарасова, В.А. Назаров, З.С. Мартемьянова // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. – 1973. – Вып. 19. – С. 44–48.
85. Тарасова, К.П. Состав и структура катодных осадков при электролизе расплавленных смесей $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ и $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ / К.П. Тарасова, В.А. Назаров,

- Н.О. Есина // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. – 1974. – Вып. 21. – С. 61–65.
86. Барабошкин, А.Н. Катодные процессы при электролизе вольфраматных расплавов / А.Н. Барабошкин, К.П. Тарасова, В.А. Назаров // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1973. – С. 38–41.
87. Захарьяш, С.М. Перенапряжение зарождения кристаллов натрий-литий-вольфрамовых бронз на медной подложке / С.М. Захарьяш, К.А. Калиев, А.Н. Барабошкин // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. – С. 31–35.
88. Барабошкин, А.Н. Образование метастабильных фаз на катоде в начальный период электролиза / А.Н. Барабошкин, К.А. Калиев, А.Г. Аксентьев // Электрохимия. – 1978. – Т. 14, № 12. – С. 1836–1839.
89. Banks, E. On the nature of the species reduced during the electrochemical synthesis of tungsten bronzes / E. Banks, C.W. Fleischmann, L. Meites // J. Solid State Chem. – 1970. – V. 1(3–4). – P. 372–375.
90. Meites, L. Voltammetric behaviors of platinum electrodes and decomposition potentials of alkali tungstate and polytungstate melts / L. Meites, E. Banks, C.W. Fleischmann // Anal. Chem. – 1972. – V. 44(7). – P. 1133–1139.
91. Fredlein, R.A. Electrochemical deposition and dissolution of tungsten oxide bronzes / R.A. Fredlein, A. Damjanovic // J. Solid State Chem. – 1972. – V. 4(1). – P. 94–102.
92. Randin, J.-P. Electrochemical deposition of sodium tungsten bronzes / J.-P. Randin // J. Electrochem. Soc. – 1973. – V. 120. – P. 1325–1330.
93. Randin, J.-P. Kinetics of the electrochemical deposition and dissolution of sodium tungsten bronzes / J.-P. Randin // Electrochim. Acta. – 1974. – V. 19(11). – P. 745–751.
94. Elwell, D. DC resistances in electrolytic crystallization from molten salts / D. Elwell, R.C. DeMattei, I.V. Zubeck, R.S. Feigelson, R.A. Huggins // J. Crystal Growth. – 1976. – V. 33(2). – P. 232–238.

95. Gunzi K. E.m.f. measurements of molten oxide mixtures IV. Sodium oxide + molybdenum trioxide / K. Gunzi, S. Kohsaka, T. Yokokawa // *J. Chem. Thermodyn.* – 1979. – V. 11. – P. 553–557.
96. Хватов, А.Ю. Изучение ионного состава вольфраматного расплава методом Э.Д.С. / А.Ю. Хватов, А.Н. Барабошкин, К.П. Тарасова // *Электрохимия.* – 1985. – Т. 21, № 12. – С. 1657–1660.
97. Афоничкин, В.К. Равновесные электродные потенциалы вольфрама в расплавах системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ / В.К. Афоничкин, В.Н. Леонтьев, В.Е. Комаров // *Электрохимия.* – 1993. – Т. 29, № 3. – С. 341–347.
98. Okada, K. Structural Analysis of Molten Na_2WO_4 / K. Okada, M. Miyake, S. Iwai, H. Ohno, K. Furukawa // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* – 1978. – V. 74. – P. 1141–1148.
99. Miyake, M. Structural analysis of molten $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ / M. Miyake, K. Okada, S. Iwai, H. Ohno, K. Furukawa // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* – 1978. – V. 74. – P. 1880–1884.
100. Voron'ko, Yu.K. Influence of Cations on the Vibrational Spectra and Structure of $[\text{WO}_4]$ Complexes in Molten Tungstates / Yu.K. Voron'ko, A.A. Sobol' // *Inorgan. Mater.* – 2005. – V. 41(4). – P. 420–428.
101. Voronko, Yu.K. Raman scattering study of molten alkali-metal molybdates and tungstates rich in basic oxides / Yu.K. Voronko, A.A. Sobol, V.E. Shukshin // *Inorgan. Mater.* – 2014. – V. 50(8). – P. 837–843.
102. Wang, J. In-situ studies on the micro-structure evolution of $\text{A}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) during melting by high temperature Raman spectroscopy and density functional theory / J. Wang, J. You, M. Wang, L. Lu, S. Wan, A.A. Sobol // *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2017. – V. 185. – P. 188–196.
103. Wang, J. In-situ high temperature Raman spectroscopic study on the structural evolution of $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ from the crystalline to molten states / J. Wang, J.L. You, A.A. Sobol, L.M. Lu, M. Wang, J. Wu, X.M. Lu, S.M. Wan // *J. Raman Spectroscopy.* – 2017. – V. 48(2). – P. 298–304.

104. Wang, J. In-situ Raman Spectroscopic Study of the Molten Tungstates in $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$ Binary System Chinese / J. Wang, J.L. You, Y.Y. Wang, M. Wang, W.U. Jun // *J. Light Scattering*. – 2016. – Is. 2. – P. 149–152.
105. Золотарев, В.М. Оптические постоянные природных и технических сред: Справочник / В.М. Золотарев, В.Н. Морозов, Е.В. Смирнова. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1984. – 215 с.
106. Kosov, A.V. Ionic equilibria in polytungstate melts / A.V. Kosov, O.L. Semerikova, S.V. Vakarin, O.V. Grishenkova, A.S. Vorob'ev, A.O. Khudorozhkova, Yu.P. Zaikov // *Processes*. – 2022. – V. 10. – P. 2658.
107. Бычин, В.П. Некоторые физико-химические свойства расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ / В.П. Бычин, А.А. Антонов // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. – Орджоникидзе: изд-во Северо-Кавказского горно-металлургического ин-та, 1977. – С. 63–64.
108. Khudorozhkova, A.O. Density of $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KI}$ Melts / A.O. Khudorozhkova, A.V. Isakov, A.A. Kataev, A.A. Red'kin, Yu.P. Zaikov // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2020. – V. 2020(8). – P. 918–924.
109. Soler, J.M. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2002. – V. 14. – P. 2745–2779.
110. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
111. Nose, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nose // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 81. – P. 511–519.
112. Kosov, A.V. Mechanism and kinetics of the phase formation and dissolution of Na_xWO_3 on a Pt electrode in a $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$ melt / A.V. Kosov, O.V. Grishenkova, O.L. Semerikova, S.V. Vakarin, Y.P. Zaikov // *Materials*. – 2023. – V. 16(22). – P. 7207.
113. Fletcher, S. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential / S. Fletcher, C.S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin, G. Nelson // *J. Electroanal. Chem.* – 1983. – V. 159. – P. 267–285.

114. Velmurugan, J. Nucleation and growth of metal on nanoelectrodes / J. Velmurugan, J.-M. Noël, W. Nogala, M.V. Mirkin // *Chem. Sci.* – 2012. – V. 3. – P. 3307–3314.
115. Isaev, V.A. On the theory of cyclic voltammetry for formation and growth of single metal cluster / V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, A.V. Kosov, O.L. Semerikova, Yu.P. Zaykov // *J. Solid State Electrochem.* – 2017. – V. 21. – P. 787–791.
116. Isaev, V.A. Theory of cyclic voltammetry for electrochemical nucleation and growth / V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, Yu.P. Zaykov // *J. Solid State Electrochem.* – 2018. – V. 22. – P. 2775–2778.
117. Kosov, A.V. On the theory of cyclic voltammetry for multiple nucleation and growth: Scan rate influence / A.V. Kosov, O.V. Grishenkova, O.L. Semerikova, V.A. Isaev, Yu.P. Zaykov // *J. Electroanal. Chem.* – 2021. – V. 883. – P. 115056.
118. Grishenkova, O.V. Theoretical and experimental cyclic voltammetry studies of the initial stages of electrocrystallization / O.V. Grishenkova, A.V. Kosov, O.L. Semerikova, V.A. Isaev, Yu.P. Zaikov // *Russ. Metallurgy (Metally)*. – 2021. – V. 2021(8). – P. 1016–1022.
119. Гамбург, Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю.Д. Гамбург. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
120. Гамбург, Ю.Д. Теория и практика электроосаждения металлов: пер. с англ. / Ю.Д. Гамбург, Дж. Зангари. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 441 с.
121. Делимарский, Ю.К. Кинетические волны в полярографии расплавленных солей / Ю.К. Делимарский, В.И. Шаповал, В.Ф. Грищенко, Л.И. Зарубицкая // *ДАН СССР*. – 1972. – Т. 205. – С. 879–881.
122. Исаев, В.А. Электрохимическое фазообразование / В.А. Исаев. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. – 124 с.
123. Исаев, В.А. Анализ геометрико-вероятностных моделей электрокристаллизации / В.А. Исаев, О.В. Гришенкова, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2016. – № 5. – С. 355–370.
124. Isaev, V.A. Analysis of Potentiostatic Current Transients for Multiple Nucleation with Diffusion and Kinetic Controlled Growth / V.A. Isaev, Yu.P. Zaykov, O.V. Grishenkova, A.V. Kosov, O.L. Semerikova // *J. Electrochem. Soc.* – 2019. – V. 166(15). – P. D851–D856.

125. Scharifker, B.R. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation / B.R. Scharifker, G.J. Hills // *Electrochim. Acta.* – 1983. – V. 28(7). – P. 879–889.
126. Scharifker, B.R. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site / B.R. Scharifker, J. Mostany // *J. Electroanal. Chem.* – 1984. – V. 177. – P. 13–23.
127. Mirkin, M.V. Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential / M.V. Mirkin, A.P. Nilov // *J. Electroanal. Chem.* – 1990. – V. 283(1-2). – P. 35–51.
128. Kosov, A.V. Simulation of Diffusion-Controlled Growth of Interdependent Nuclei under Potentiostatic Conditions / A.V. Kosov, O.V. Grishenkova, V.A. Isaev, Y. Zaikov // *Materials.* – 2022. – V. 15. – P. 3603.
129. Abyaneh, M.Y. Formulation of a general model for nucleation and growth of electrodeposits / M.Y. Abyaneh // *Electrochim. Acta.* – 1991. – V. 36(3-4). – P. 727–732.
130. Isaev, V.A. Three-dimensional electrochemical phase formation / V.A. Isaev, A.N. Baraboshkin // *J. Electroanal. Chem.* – 1994. – V. 377. – P. 33–37.
131. Altimari, P. Electrochemical nucleation and three-dimensional growth under mixed kinetic-diffusion control: analytical approximation of the current transient / P. Altimari, F. Pagnanelli // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 205. – P. 113–117.
132. Isaev, V.A. Simulation of 3D electrochemical phase formation: Mixed growth control / V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, A.V. Kosov, O.L. Semerikova, Y. Zaikov // *Materials.* – 2021. – V. 14. – P. 6330.
133. Milchev, A. Nucleation and growth of copper under combined charge transfer and diffusion limitations: Part I / A. Milchev, T. Zapryanova // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 51. – P. 2926–2933.
134. Milchev, A. Nucleation and growth of copper under combined charge transfer and diffusion limitations: Part II / A. Milchev, T. Zapryanova // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 51. – P. 4916–4921.
135. D’Ajello, P.C.T. Transient equations for multiple nucleation on solid electrodes: A stochastic description / P.C.T. D’Ajello, M.L. Munford, A.A. Pasa // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111(9). – P. 4267–4273.

136. D'Ajello, P.C.T. Reaction-Diffusion Interplay in Electrochemical Deposition Processes. A Theoretical Approach / P.C.T. D'Ajello, M.A. Fiori, A.A. Pasa, Z.G. Kipervaser // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V. 147(12). – P. 4562–4566.
137. Luo, G. Potentiostatic Current Transient for Multiple Nucleation: A Limited-Diffusion Process Description / G. Luo, D. Li, G. Yuan, N. Li // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – V. 165 (3). – P. D147–D151.
138. Volgin, V.M. Finite difference method of simulation of non-steady-state ion transfer in electrochemical systems with allowance for migration / V.M. Volgin, O.V. Volgina, A.D. Davydov // *Comput. Biol. Chem.* – 2003. – V. 27. – P. 185–196.
139. Myland, J.C. Convolutional modelling in the absence of supporting electrolyte: coping with migration and changing resistance in predicting voltammetry / J.C. Myland, K.B. Oldham // *J. Electroanal. Chem.* – 2002. – V. 529. – P. 66–74.
140. Chadwick, A.F. Computational Model of Magnesium Deposition and Dissolution for Property Determination via Cyclic Voltammetry / A.F. Chadwick, G. Vardar, S. DeWitt, A.E.S. Sleightholme, C.W. Monroe, D.J. Siegel, K. Thornton // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – V. 163. P. A1813–A1821.
141. Барабошкин, А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин. – М.: Наука, 1976. – 279 с.
142. Bard, A.J. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* / A.J. Bard, L.R. Faulkner. – 2nd ed. – New York: Wiley, 2001 – 833 p.
143. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
144. Roine, A. HSC Chemistry Software [Электронный ресурс] / A. Roine. – Metso, 2023. – Режим доступа: www.outotec.com/HSC (дата обращения: 15.07.2023).
145. Gunawardena, G.A. Potentiostatic Studies of Electrochemical Nucleation / G.A. Gunawardena, G.J. Hills, I. Montenegro // *Electrochim. Acta.* – 1978. – V. 23. – P. 693–697.
146. Косов, А.В. Электрохимический синтез нанопленок оксидных вольфрамовых бронз тетрагональной структуры на платине / А.В. Косов, О.Л. Семерикова, С.В. Вакарин, А.А. Панкратов, С.В. Плаксин, И.В. Корзун, Л.А. Акашев, Ю.П. Зайков // *Расплавы.* – 2017. – № 1. – С. 54–63.

147. Vakarin, S.V. Electrochemical deposition of nanocrystalline tungsten bronze films on platinum / S.V. Vakarin, O.L. Semerikova, A.V. Kosov, A.A. Pankratov, S.V. Plaksin, I.V. Korzun, L.A. Akashev, Yu.P. Zaikov // *Int. J. Adv. Res.* – 2015. – V. 3(8). – P. 691–700.
148. Косов, А.В. Формирование нанокристаллических оксидных вольфрамовых бронз тетрагональной структуры на платине / А.В. Косов, О.Л. Семерикова, С.В. Вакарин, А.А. Панкратов, С.В. Плаксин, Ю.П. Зайков // *Расплавы.* – 2017. – № 1. – С. 64–71.
149. Косов, А.В. Электрохимическое поведение системы никель/оксидная вольфрамовая бронза при циклической развертке потенциала / А.В. Косов, О.Л. Семерикова, С.В. Вакарин, Ю.П. Зайков // *Расплавы.* – 2019. – № 4. – С. 350–359.
150. Semerikova, O.L. Electrochemical Synthesis of Nanohybrid Systems Based on Copper and the Oxide Tungsten Bronzes / O.L. Semerikova, S.V. Vakarin, A.V. Kosov, S.V. Plaksin, A.A. Pankratov, O.V. Grishenkova, Yu.P. Zaykov, A.B. Shishmakov, Yu.V. Mikushina, L.A. Petrov // *J. Electrochem. Soc.* – 2019. – V. 166(15). – P. D792–D797.
151. Пат. 2747920 Российская Федерация, МПК C01B 13/14 (2006.01), C01G 3/02 (2006.01), C25B 1/00 (2006.01), B82B 3/00 (2006.01), B82Y 40/00 (2011.01). Электрохимический способ получения нановискеров оксида меди / С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, А.В. Косов, А.А. Панкратов, Ю.П. Зайков; заявитель и патентообладатель ФГБУН Ин-т высокотемп. эл-химии УрО РАН. – № 2019137184, заявл. 20.11.2019; опубл. 17.05.2021, Бюл. № 14. – 8 с: ил.
152. Пат. 2706006 Российская Федерация, МПК C25B 1/14 (2006.01), B82Y 40/00 (2011.01), C01G 41/00 (2006.01), C30B 30/02 (2006.01). Электрохимический способ формирования кристаллов оксидных вольфрамовых бронз из нановискеров (варианты) / С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, А.В. Косов, А.А. Панкратов, С.В. Плаксин, Ю.П. Зайков; заявитель и патентообладатель ФГБУН Ин-т высокотемп. эл-химии УрО РАН. – № 2019111133, заявл. 15.04.2019; опубл. 13.11.2019, Бюл. № 32. – 17 с: ил.
153. Пат. 2579119 Российская Федерация, МПК C25B 1/14 (2006.01), C25B 1/00 (2006.01), B01J 37/03 (2006.01), B01J 37/34 (2006.01), B01J 23/30 (2006.01), B01J 21/18 (2006.01), B01J 21/06 (2006.01), B82Y 40/00 (2011.01). Электрохимический способ получения сложных гибридных каталитических систем на основе

модифицированного углерода, содержащих на поверхности оксидные вольфрамовые бронзы / С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, А.В. Косов, Л.А. Петров, Ю.В. Микушина, А.Б. Шишмаков, А.А. Панкратов, С.В. Плаксин, Ю.П. Зайков, О.Н. Чупахин; заявитель и патентообладатель ФГБУН Ин-т высокотемп. эл-химии УрО РАН, ФГБУН Ин-т орг. синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. – № 2015116983/04, заявл. 05.05.2015; опубл. 27.03.2016, Бюл. № 9. – 12 с: ил.

154. Rutkowska, I.A. Electrocatalytic and Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Hierarchical Hybrid Films of Copper(I) Oxide Decorated with Tungsten(VI) Oxide Nanowires / I.A. Rutkowska, E. Szaniawska, J. Taniewicz, A. Wadas, E. Seta, D. Kowalski, P.J. Kulesza // *J. Electrochem. Soc.* – 2019. – V. 166. – P. H3271.

155. Пен, В.Р. Кинетика разложения пероксида водорода в присутствии вольфрамата, молибдата, серной кислоты и их смесей / В.Р. Пен, Н.В. Каретникова, И.Л. Шапиро, И.В. Мирошниченко // *Успехи современного естествознания.* – 2010. – №9. – С. 212–213.

156. Zapata, B. Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide / B. Zapata, F. Pedraza, M.A. Valenzuela // *Catalysis Today.* – 2005. – V. 106. – P. 219–221.

157. Kosov, A.V. Photovoltaic response of silicon wafers treated in the K_2WO_4 - Na_2WO_4 - WO_3 melt / A.V. Kosov, O.L. Semerikova, S.V. Vakarin, O.V. Grishenkova, A.A. Trofimov, A.M. Leonova, N.M. Leonova, Yu.P. Zaikov // *J. Electrochem. Soc.* – 2021. – V. 168. – P. 126503.

158. Пат. 2749534 Российская Федерация, МПК С30В 33/10 (2006.01), С30В 29/06 (2006.01), С25В 1/33 (2021.01). Электрохимический способ обработки монокристаллических кремниевых пластин для солнечных батарей / С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, А.В. Косов, А.А. Панкратов, А.А. Трофимов, А.М. Леонова, Н.М. Леонова, Д.М. Солодянкина, Ю.П. Зайков; заявитель и патентообладатель ФГБУН Ин-т высокотемп. эл-химии УрО РАН. – № 2020135147, заявл. 27.10.2020; опубл. 11.06.2021, Бюл. № 17. – 7 с: ил.

159. Chen, W. Difference in anisotropic etching characteristics of alkaline and copper based acid solutions for single-crystalline Si / W. Chen, Y. Liu, L. Yang, J. Wu, Q. Chen, Y. Zhao, Y. Wang, X. Du // *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8. – P. 3408.

160. Vazsonyi, E. Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells / E. Vazsonyi, K. de Clercq, R. Einhaus, E. van Kerschaver, K. Said, J. Poortmans, J. Szlufcik, J. Nijs // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 1999. – V. 57. – P. 179–188.
161. Iqbal, S. Highly Efficient and Less Time Consuming Additive Free Anisotropic Etching of Silicon Wafers for Photovoltaics / S. Iqbal, D. Su, H.L. Zhou, T. Zhang // Silicon. – 2020. – V. 12. – P. 773–778.
162. Huang, Z. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review / Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, U. Gösele // Adv. Mater. – 2011. – V. 23. – P. 285–308.
163. Höhn, O. Theoretical study of pyramid sizes and scattering effects in silicon photovoltaic module stacks / O. Höhn, N. Tucher, B. Bläsi // Opt. Express. – 2018. – V. 26. – P. A320–A330.
164. Yu, L. Pyramid-Textured Antireflective Silicon Surface In Graphene Oxide/Single/Wall Carbon Nanotube–Silicon Heterojunction Solar Cells / L. Yu, M. Batmunkh, M. Dadkhah, C.J. Shearer, J.G. Shapter // Energy Environmental Materials. – 2018. – V. 1. – P. 232–240.
165. Deng, H. Fabrication of octagonal and dodecagonal single crystal Si micropyramids via etching without using a pre-patterned mask / H. Deng, S.A. Hackney, K.E. Aifantis // Mat. Sci. Semiconductor Processing. – 2019. – V. 93. – P. 36–43.
166. Zhao, B. Experimental Determination of Phase Equilibria in the $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-WO}_3$ System / B. Zhao, K. Su, X. Ma // Metals. – 2021. – V. 11. – P. 2014.
167. Guo, C. Effects of Crystallization Atmospheres on the Near-Infrared Absorbption and Electroconductive Properties of Tungsten Bronze Type M_xWO_3 ($\text{M}=\text{Na, K}$) / C. Guo, S. Yin, T. Sato // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. – V. 95. – P. 1634–1639.
168. Tian, X. Pyramid size control and its effects on the performance of silicon heterojunction solar cells [Электронный ресурс] / X. Tian, Q. Wang, H. Hou, G. Chen, G. Zhao, R. Yang, L. Li, Y. Meng, T. Guo // 2015 China Semiconductor Technol. Int. Conf. (CSTIC). – IEEE, 2015. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1109/CSTIC.2015.7153488>.

Автор благодарит к.х.н. О.В. Грищенко, к.х.н. О.Л. Семерикову и к.ф.-м.н. С.В. Вакарину за помощь в обсуждении результатов.