

М.К. Котванова, Т.В. Ларионова, Н.Н. Митьковская
**Структура и физико-химические свойства
 оксидных молибденовых бронз**

Бронзы, твердые оксидные фазы, обладающие интенсивной окраской, металлическим блеском, металлической или полупроводниковой проводимостью, находят широкое применение. Физические и химические свойства оксидных бронз большей частью являются структурнозависимыми. Однако не установлены полностью причины образования бронз. Не найдена взаимосвязь между возникновением свойств, характерных для бронз, и структурой фазы. Так, большинство оксидных бронз имеют структуру базисного оксида, в то же время в отдельных случаях их структура специфична. Исследование электронной структуры бронз наряду с кристаллической, по-видимому, прольет свет на природу их физических и химических свойств.

Анализ структурных характеристик проводился нами по данным кристаллохимической базы ICSD (1995 г.) для молибденовых бронз различного состава. Оксидные молибденовые бронзы имеют, как правило, слоистое строение. Сочлененные общими ребрами группировки по четыре, шесть или большему числу октаэдров MoO_6 объединяются в слои посредством общих вершин и (или) ребер. Атомы водорода или щелочного металла располагаются в межслоевом пространстве. Образование молибденовых бронз, как и бронз вольфрама, ванадия, других d-элементов, сопряжено с восстановлением $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$, причем содержание внедренных атомов эквивалентно содержанию Mo(V) . В структурном плане внедрение атомов металла в решетку исходного оксида вполне ощутимо. Межатомные расстояния Mo-O в октаэдре MoO_6 несколько выравниваются (табл.1). Влияние водорода на структуру молибденовых бронз в силу его малых размеров выражено в меньшей степени. В литературе имеются указания на тот факт, что в водородмолибденовых бронзах с низким содержанием водорода внедренные атомы присоединены в виде OH- групп к мостиковым атомам кислорода октаэдров MoO_6 [1].

Нами синтезированы молибденовые бронзы различного состава (табл. 2). Синтез калиевой, натриевой и медной бронз проводили спеканием с иодидами соответствующих металлов в трубчатой печи в атмосфере азота. Синтез водородных бронз проводили с использованием гетерофазной реакции восстановления MoO_3 водородом, выделяющимся в реакции металлического цинка с хлороводородной кислотой. Состав однофазных продуктов синтеза устанавливали по результатам химического анализа. Окислительное разложение бронз проводи-

Таблица 1
 Структурные характеристики H_xMoO_3

Формульный состав	ПГ	Z	MoO_6
MoO_3	C mcm	4	
$\text{H}_{0.31}\text{MoO}_3$	C mcm	4	
$\text{D}_{0.36}\text{MoO}_3$	C mcm	4	
$\text{H}_{0.5}\text{MoO}_3$	C mcm	4	
$\text{D}_{0.99}\text{MoO}_3$	I m3	8	

ли аммиачным раствором нитрата серебра. Содержание молибдена (V) устанавливали косвенно по содержанию восстановленного металлического серебра. Общий молибден определяли гравиметрически в виде BaMoO_4 . Продукты синтеза идентифицировали методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-2, Co K_α -излучение). Термический анализ выполняли на дериватографе системы Paulic-Paulic-Erdey. Спектры диффузного отражения записывали на спектрофотометре SPECORD M-40 с приставкой для измерения отражения с фотометрическим шаром в диапазоне длин волн 220–930 нм.

Все синтезированные нами бронзы оказались устойчивыми по отношению к действию растворов кислот-неокислителей в течение 170 часов. Образцы бронз разлагались до MoO_3 в присутствии аммиачного раствора нитрата серебра за минуты, при действии разбавленной и концентрированной HNO_3 – в течение нескольких часов с частичным растворением MoO_3 .

По результатам термического анализа разложение на воздухе молибденовых бронз, содержащих щелочные металлы, происходит при температурах 520–600°С (рис. 1). Исключительно неустойчивыми оказались водородмолибденовые бронзы, для которых температура начала окислительного разложения соответствует 100°С (рис. 2). На термограммах разложения водородмолибденовых бронз потеря массы при разложении имеет завышенное значение и не соответствует массе выделившегося водорода. Мы связываем этот факт с тем, что слоистые чрезвычайно гидрофильные водородмолибденовые бронзы являются хорошими сорбентами воды и при высушивании при комнатной

Таблица 2

Результаты химического анализа
молибденовых бронз

Формульный состав	Массовая доля элемента, %		
	Mo общий	Mo (V)	Cu (I)
$\text{H}_{0,22}\text{Mo}_{0,22}\text{Mo}_{0,78}\text{O}_3$ V VI	66,48 ± 0,01	14,6 ± 0,1	–
$\text{H}_{0,37}\text{Mo}_{0,37}\text{Mo}_{0,63}\text{O}_3$ V VI	66,50 ± 0,02	24,6 ± 0,1	–
$\text{H}_{0,44}\text{Mo}_{0,44}\text{Mo}_{0,56}\text{O}_3$ V VI	66,58 ± 0,02	29,2 ± 0,1	–
$\text{Na}_{0,04}\text{Mo}_{0,04}\text{Mo}_{0,96}\text{O}_3$ V VI	66,23 ± 0,03	2,6 ± 0,1	–
$\text{K}_{0,06}\text{Mo}_{0,06}\text{Mo}_{0,94}\text{O}_3$ V VI	65,59 ± 0,04	3,9 ± 0,1	–
$\text{Cu}_{0,36}\text{Mo}_{0,36}\text{Mo}_{0,63}\text{O}_3$ V VI	–	–	13,7 ± 0,2

температуре теряют не всю воду. Однако выдерживание навесок водородмолибденовых бронз в течение месяца в атмосфере азота над водой показало полную индифферентность образцов бронз по отношению к воде, т.е. бронзы до выдерживания над водой были ею насыщены. Сопоставляя количественное содержание удерживаемой воды и водорода в бронзах различного состава при комнатной температуре (табл. 3), мы выявили зависимость между этими величинами. В насыщенных водой молибденовых бронзах на моль атомов водорода приходится 0,5 моль воды. Вода, вероятно, связывается с OH-группами бронз посредством водородных связей.

Сравнение спектров диффузного отражения поликристаллических образцов бронзы состава $\text{H}_{0,22}\text{MoO}_3$ и оксида MoO_3 , а также сопоставле-

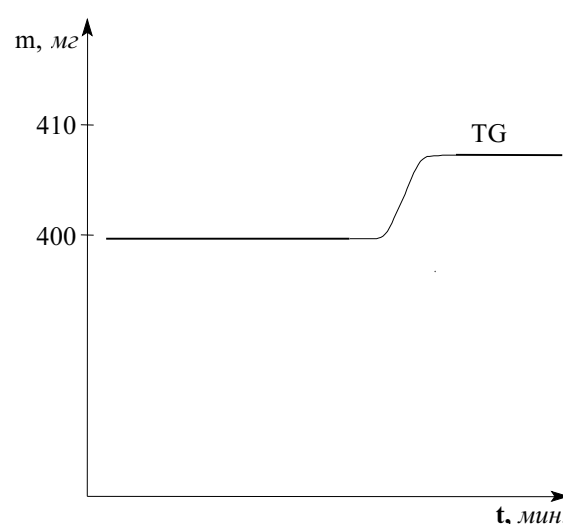
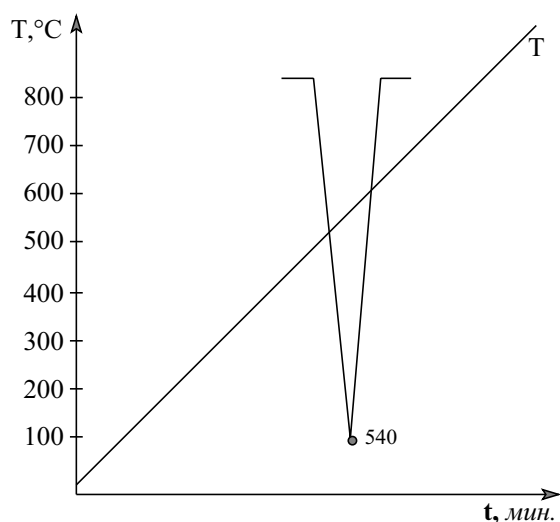


Рис. 1. Схема термограммы разложения бронзы состава $\text{K}_{0,06}\text{MoO}_3$

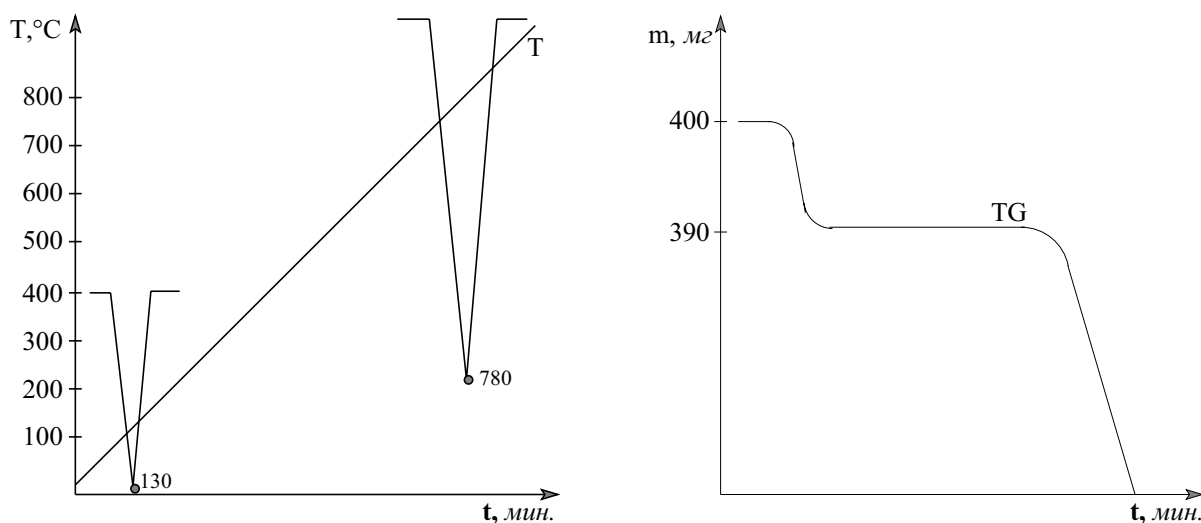


Рис. 2. Схема термограммы разложения бронзы состава $H_{0.37}MoO_3$

ние полученных спектров со спектрами поглощения тонких слоев восстановленного и невосстановленного WO_3 [2] указывает на тот факт, что спектры отражения молибденовых бронз имеют тот же характер, что и спектры поглощения фактически «нулевых» вольфрамовых бронз. Полосы диффузного отражения бронзы в интервалах 420–430 и 590–600 нм, по-видимому, можно приписать d-d-переходам $4d^1$ -электрона молибдена (V). Для молибденовых

бронз разного состава и с различной долей восстановленного молибдена интенсивность этих полос по понятным причинам должна быть различна. Интенсивные полосы в спектрах бронзы и MoO_3 в ближней УФ-области можно связать с переходами электронов из валентной зоны, образованной в основном 2p-орбиталями кислорода, на более высокие, например, вакантные 5s-орбитали молибдена (VI).

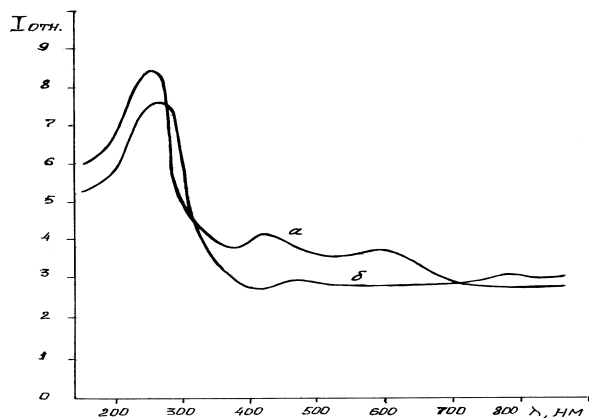


Рис. 3. Спектры диффузного отражения: а) $H_{0.22}MoO_3$; б) MoO_3

Таблица 3
Содержание воды в водородмолибденовых бронзах при 20° С

Формульный состав	Среднее значение навески бронзы, г	Среднее значение массы H_2O , г	Мольное соотношение $H : H_2O$
$H_{0.22}MoO_3$	1,0523	0,0132	1 : 0,5
$H_{0.37}MoO_3$	4,6612	0,1184	1 : 0,5
$H_{0.44}MoO_3$	0,4115	0,0108	1 : 0,5

Литература

1. Sotani N., Eda K., Sadamatu M. Preparation and Characterization of Hydrogen Molybdenum Bronzes, H_xMoO_3 // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989. V. 62. N 12.
2. Клявиль Я.К., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р., Пин-

нис Я.Я. Электрические и оптические свойства тонких слоев триоксида вольфрама // Получение и свойства тонких пленок: Сб. научн. ст. ИПМ АН Укр. ССР. Киев, 1982.