



Л. И. Степанова, Т. И. Бодрых,  
Г. А. Браницкий

---

**ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ СМЕШАННЫЕ  
ОКСИДЫ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА:  
СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ,  
ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

**В**ысокодисперсные оксиды вольфрама или молибдена в процессе электроосаждения инкорпорируются в матрицу никеля с образованием композиционных пленок никель-оксид, характеризующихся повышенной (до 7—10 раз) в сравнении с чистым никелем износостойкостью [1—4]. Достоинство таких пленок — сохранность их прочностных свойств при повышенных температурах в условиях окислительного изнашивания. Установлено, что физико-механические свойства композитных пленок Ni-оксид существенно зависят от природы входящего в состав оксида металла, а также от условий синтеза оксида. Последними определяются размеры и форма частиц и их устойчивость в электролите. Так, композитные пленки Ni—MoO<sub>3</sub> в ряде случаев обладают большей износостойкостью, чем пленки никель—триоксид вольфрама, однако стабильность высокодисперсного MoO<sub>3</sub> в электролите намного меньше, чем WO<sub>3</sub>.

Свойства смешанных оксидов могут быть аддитивными или даже супераддитивными в сравнении со свойствами индивидуальных оксидов. Логично предположить, что при использовании смешанных оксидов вольфрама и молибдена можно будет добиться повышения стабильности частиц в электролите никелирования при неизменности или даже улучшении физико-механических свойств формирующихся композитных пленок.

Целью исследования, результаты которого приведены в данной статье, явилась разработка методов синтеза смешанных оксидов вольфрама и молибдена, изучение их фазового состава, гранулометрических и морфологических характеристик.

В литературе описываются различные методы синтеза смешанных оксидов вольфрама и молибдена преимущественно в виде тонких пленок: термическое испарение [5], пиролиз гексакарбониллов [6], электроосаждение из пероксидных электролитов [7], золь-гель метод [8], реактивное распыление [9] и др. Получение нанокристаллических порошков смешанных оксидов вольфрама и молибдена пероксо-золь методом рассматривается в статье [10]: смесь высокодисперсных порошков вольфрама и молибдена растворяется в пероксиде водорода, после чего прогревается при различных температурах (100—400 °С). Таким методом после термообработки при 300—400 °С получаются частицы с размерами около 30 нм.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе применялись следующие методики синтеза смешанных оксидов.

1. Прекурсор синтеза оксидов получали при пропускании смеси 0,5 М растворов вольфрамата и молибдата натрия, взятых в разных соотношениях, через ионообменную колонку. Для проверки влияния метода получения прекурсора на особенности формирования твердой фазы в ряде экспериментов смешивали уже готовые растворы вольфрамовой и молибденовой кислот, полученные по отдельности ионным обменом из растворов соответствующих солей. Объемное соотношение солей вольфрама и молибдена в растворе для получения прекурсора изменяли от 19 : 1 до 1 : 19 (от 95 до 5 мол. % вольфрама) соответственно. Для сравнения использовали также растворы-прекурсоры, содержащие только соединения вольфрама или только молибдена.

В зависимости от соотношения солей вольфрама и молибдена в растворе, используемом для получения прекурсора, дисперсную фазу выделяли из прекурсора различными методами.

- Самопроизвольно в процессе золь-гель превращений при относительном содержании вольфрама в растворе, используемом для получения прекурсора от 95 до 80 мол. %.

- После двухстадийного термостатирования при температуре кипения при относительном содержании вольфрама 95, 80 и 67 мол. % по методике, описанной в [1—3], когда вначале осуществляли быстрый и кратковременный (не более 5 мин) нагрев до температуры кипения смеси 0,5 М растворов молибденовой и вольфрамовой кислот, после чего следовали термообработка при температуре кипения (1—2 мин), разбавление дистиллированной водой до концентрации 0,1 моль/л и термостатирование при температуре кипения в течение 4 ч.

- Путем полного испарения воды из раствора-прекурсора при 90 °С, поскольку при относительном содержании вольфрама 50, 33, 20 и 5 мол. % двумя указанными выше методами выделить дисперсную фазу не удастся.

Наряду с описанными низкотемпературными методами синтеза полученные путем ионного обмена во всем интервале концентраций прекурсоры подвергали гидротермальному воздействию [11—16]. Процесс гидротермальной обработки проводили при давлениях 2, 5, 10 и 20 атм и соответственно температурах 121, 152, 180 и 213 °С. В качестве автоклава использовали специальный толстостенный стальной сосуд, который заполняли раствором прекурсора примерно на 4/5 объема, герметично закрывали и прогревали при заданной температуре, обеспечивающей требуемое значение давления, в течение 4 ч. Условия автоклавирования выбраны при использовании результатов работы [17] по гидротермальному синтезу высокодисперсного триоксида молибдена.

2. Из прекурсоров, получаемых при подкислении раствора, содержащего смесь вольфрамата и молибдата натрия, либо при сливании предварительно подкисленных растворов солей вольфрама и молибдена. В ряде случаев за этим следовала стадия термостатирования при температуре 60—100 °С. Варьировали концентрацию (0,1 М, 0,25 М, 0,5 М, 1,0 М, 2,0 М) исходных растворов вольфраматов и молибдатов, используемых для получения прекурсора, объемное соотношение растворов солей вольфрама и молибдена в прекурсор (от 1 : 19 до 19 : 1), pH раствора, условия перемешивания.

После завершения процесса все полученные образцы выдерживали в среде маточного раствора 1 сут, после чего пятикратно промывали на центрифуге при скорости вращения 8000 об/мин.

Анализ дисперсных продуктов синтеза на содержание вольфрама и молибдена проводили на рентгенофлуоресцентном анализаторе ПРИМ-1РМ. Точность определения составляла  $\pm 1$  масс. %. Относительные концентрации вольфрама и молибдена рассчитывали без учета кислорода ( $C_W + C_{Mo} = 100\%$ ).

Рентгенографическое исследование фазового состава синтезированных продуктов проводили с использованием дифрактометра HZG-4A (Carl Zeiss, JENA) на  $Cu_{K\alpha}$ -излучении. Сканирование вели в интервале углов рассеяния  $2\theta = 5\text{--}60^\circ$ .

Размерные и морфологические характеристики дисперсных частиц оксидов вольфрама и молибдена изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO-906E с предельным разрешением 1 нм или просвечивающего электронного микроскопа ЭМВ-100ЛМ с предельным разрешением 2 нм. При препарировании образцов на опорные медные сетки вначале наносили пленку коллодия, а затем по каплям — сильно разбавленную водную суспензию исследуемого образца. В случае использования электронного микроскопа ЭМВ-100ЛМ образцы дополнительно закреплялись путем напыления пленки спектрально чистого углерода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазовых исследований образцы, сформированные по первой методике с использованием золь-гель метода (относительная концентрация вольфрама в исходном растворе 95 и 80 мол. %), представляют собой продукт аморфной структуры. Относительное содержание вольфрама в твердом продукте синтеза составляет 94 и 83 мол. % соответственно. Термообработка при  $400^\circ\text{C}$  в течение 2 ч приводит к кристаллизации образцов. Они содержат одну фазу безводного моноклинного триоксида вольфрама [18], рефлексы же триоксида молибдена не фиксируются, хотя в обоих образцах он присутствует в заметных количествах.

Отметим, что оксиды вольфрама и молибдена в силу близких размеров и электроотрицательности атомов металлов должны проявлять способность к изоморфному замещению. Поэтому можно ожидать, что продукт реакции выделится в виде твердого раствора замещения на основе структуры оксида одного или другого тугоплавкого металла.

Учитывая это, а также отсутствие в продукте аморфной составляющей после термообработки, есть основания полагать, что синтезированные таким способом смешанные оксиды представляют собой твердый раствор замещения, в котором часть атомов вольфрама в решетке его оксида заменена атомами молибдена.

При использовании первой методики и двухстадийного термостатирования оксиды, синтезируемые из прекурсоров, полученных при относительном содержании вольфрама 95, 80 и 67 масс. %, представляют собой фазу твердого раствора замещения  $(W, Mo)O_3$  на основе структуры моноклинного кристаллогидрата  $WO_3 \cdot 1/3H_2O$  с некоторой примесью гексагонального оксида того же стехиометрического состава (рис. 1, кривая 1). Триоксид молибдена рентгенографически не обнаруживается.

При использовании прекурсоров, полученных путем ионного обмена из растворов при относительном содержании в них вольфрама 50, 20 и 5 мол. %, как уже отмечалось, твердая фаза ни в золь-гель процессе, ни при двухстадийном термостатировании не выделяется. В процессе термостатирования происходит лишь изменение цвета раствора и его помутнение. Высокодисперсный твердый продукт из таких растворов-прекурсоров удается получить только путем полного испарения воды, причем по мере удаления воды раствор загустевает и при высыхании переходит в стеклообразную массу. Механически из-

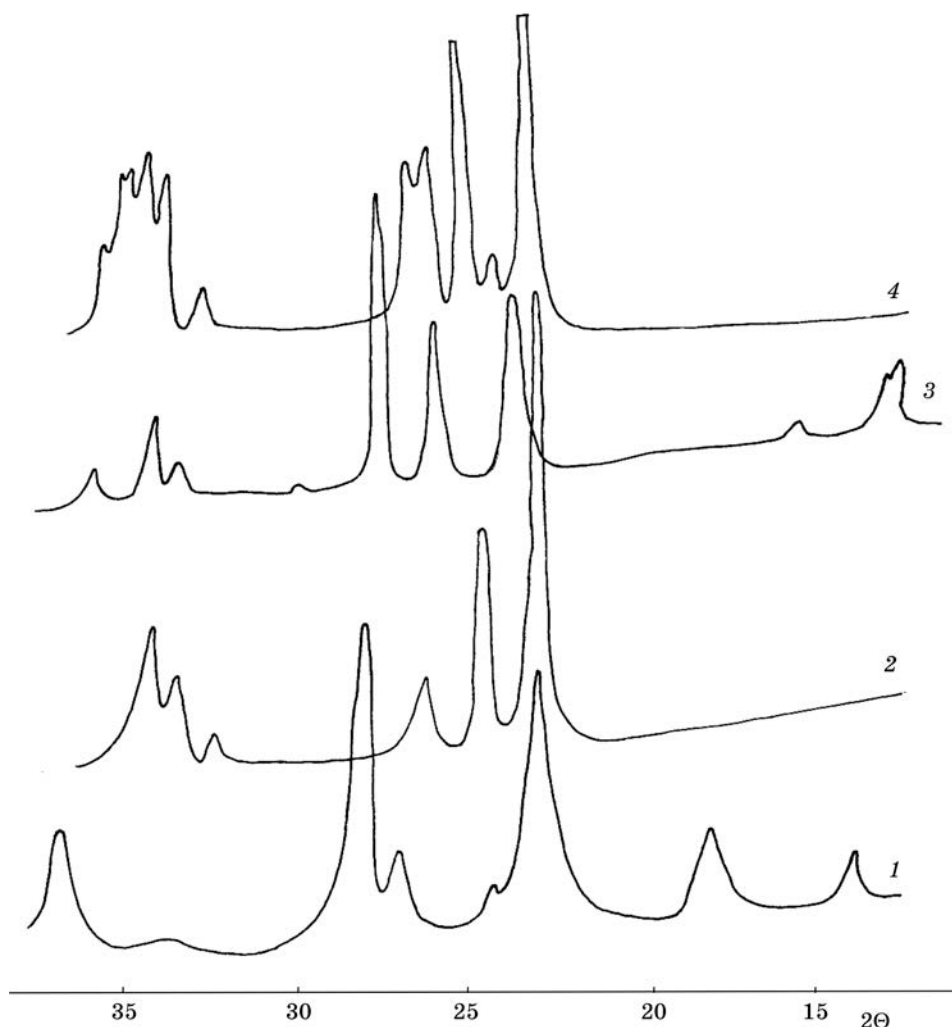


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм смешанных оксидов вольфрама и молибдена, синтезированных по методике 1 из прекурсора, полученного путем ионного обмена (дифрактограммы 1—3), или по методике 2 из подкисленных растворов солей вольфрама и молибдена (дифрактограмма 4).

Относительное содержание W в твердом продукте:

1 — 89, 2 — 54, 3 — 45, 4 — 17 мол. %

мельченая твердая фаза по данным рентгенографических исследований изначально является рентгеноаморфной, однако после прогрева при 400 °С в течение 2 ч кристаллизуется. Для образца, прекурсор которого синтезировался из раствора, содержащего соли вольфрама и молибдена в равных количествах (относительное содержание вольфрама в твердом продукте 46 мол. %), фиксируется фаза смешанного оксида  $W_{0,4}Mo_{0,6}O_3$  (см. рис. 1, кривая 2). У образца, прекурсор которого синтезировался из раствора с относительным содержанием вольфрама 5 мол. %, рентгенографически обнаруживается фаза твердого раствора замещения на основе структуры орторомбического  $MoO_3$  (см. рис. 1, кривая 3). Рефлексы триоксида вольфрама не фиксируются, хотя он присутствует в синтезированной дисперсной фазе в количестве порядка 4 мол. %.

Итак, можно констатировать, что при использовании для синтеза методики, в которой прекурсор получается путем ионного обмена, твердый продукт не является механической смесью оксидов. При превалировании в прекурсор соединений вольфрама смешанный оксид, вероятнее всего, представляет собой твердый раствор замещения  $(W, Mo)O_3$  на основе структуры одной из кристаллических модификаций триоксида вольфрама, а при превалировании соединений молибдена — твердый раствор замещения на основе структуры триоксида молибдена. При примерно равном содержании соединений вольфрама и молибдена в прекурсоре продуктом реакции является смешанный оксид состава  $W_{0,4}Mo_{0,6}O_3$ .

В процессе электронно-микроскопического исследования установлено, что из прекурсора, полученного ионным обменом из раствора с относительным содержанием вольфрама 95 мол. %, при использовании золь-гель метода формируются более крупные частицы, чем в процессе двухстадийной термообработки (рис. 2, а, б). Частицы в виде прямоугольной формы в первом случае характеризуются длиной 250—1000 нм при ширине 70—250 нм, во втором — большинство частиц имеет длину 125—250 нм при ширине 25—30 нм. Со снижением относительного содержания вольфрама от 95 до 80 мол. % при двухстадийной термообработке прекурсора формируются сходные по форме частицы, характеризующиеся большим размером в поперечном направлении 25—100 нм при примерно той же длине (100—300 нм, рис. 2, б—г). Таким образом, при синтезе смешанных оксидов по первой методике с использованием метода ионного обмена на размеры и форму частиц формирующихся высокодисперсных оксидов влияют как способ воздействия на прекурсор (самопроизвольное выделение твердой фазы в золь-гель процессе или двухстадийное термостатирование), так и соотношение используемых в нем компонентов.

Полученные ионным обменом растворы-прекурсоры использовали для синтеза оксидной фазы в гидротермальных условиях. В результате гидротермального воздействия бледно-желтый раствор загруженного в автоклав прекурсора менял свой цвет на синий, и на дне реакционного сосуда появлялся дисперсный осадок, количество и цвет которого (от серовато-зеленого до синеватого) зависели от соотношения соединений вольфрама и молибдена в прекурсоре и давления.

В табл. 1 и 2 приведено относительное содержание вольфрама в твердом продукте реакции для прекурсоров различного состава и разных условий синтеза. Из представленных данных видно, что в твердом продукте реакции



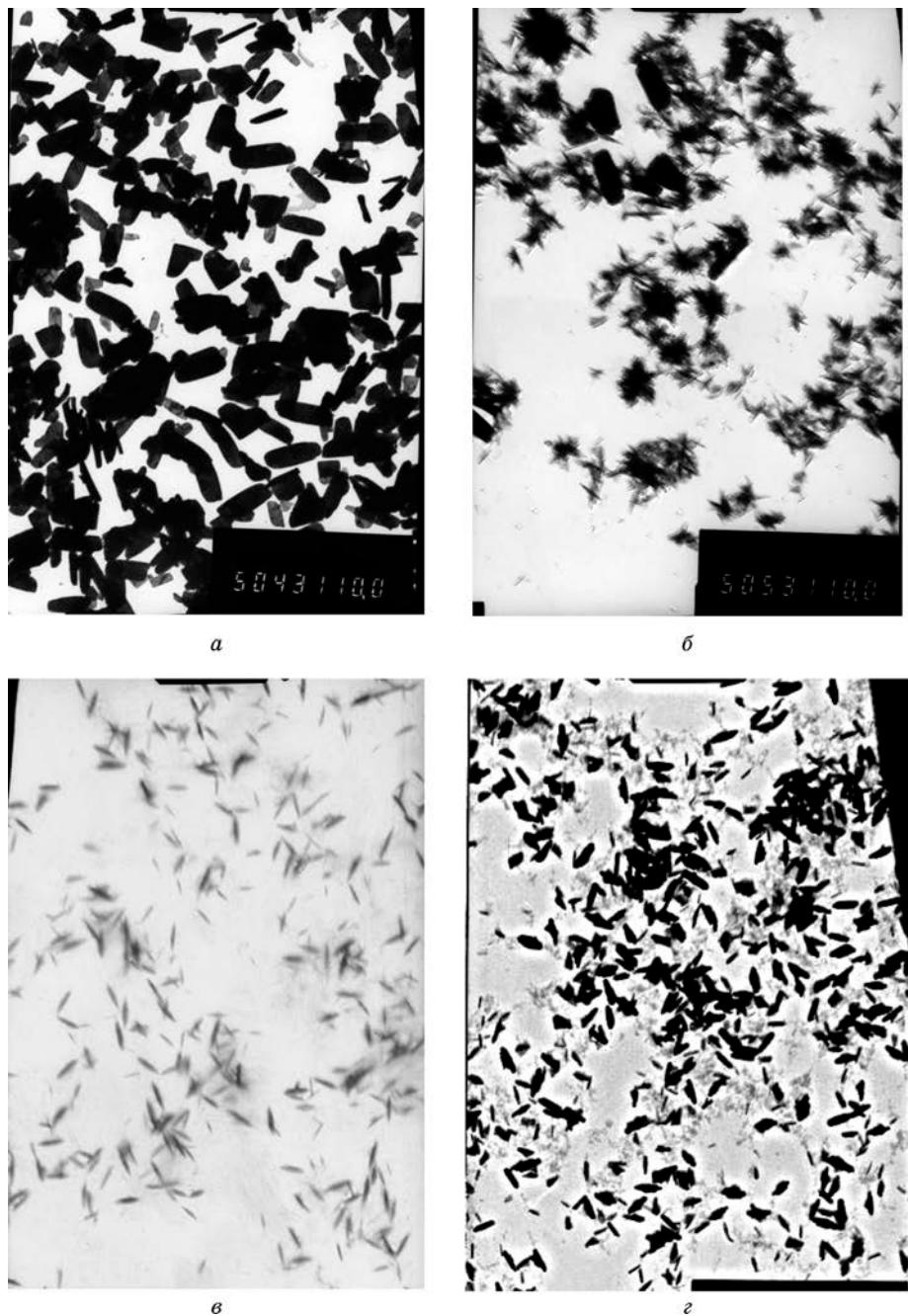


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки частиц дисперсной фазы смешанных оксидов, полученных по методике 1 с использованием золь-гель метода (*a*) и двухстадийного термостатирования (*б—г*). Относительное содержание вольфрама в твердом продукте 89 (*a, б*), 72 (*в*) и 54 (*г*) мол %. Увеличение 10 тыс.

вольфрама всегда несколько меньше, чем в растворе, используемом для получения прекурсора, подвергнутого гидротермальному воздействию (см. табл. 1). С ростом давления количество вольфрама в продукте реакции возрастает, приближаясь к его содержанию в исходном растворе (см. табл. 2). Если для синтеза использовали прекурсор, полученный смешиванием вольфрамовой и молибденовой кислот, синтезированных по отдельности, содержание вольфрама в твердом продукте практически равно его содержанию в исходном растворе (образец 5 в табл. 2).

Таблица 1

**Зависимость содержания вольфрама  $C_w$  в твердом продукте синтеза от его содержания в растворе, используемом для получения прекурсора (условия синтеза: давление 10 атм, время 4 ч)**

Номер образца	$C_w$ , мол. %	
	Раствор для получения прекурсора	Твердый продукт синтеза
1	95	93
2	90	88
3	80	75
4	67	66
5	50	44
6	33	26
7	20	19
8	10	6
9	5	3

Таблица 2

**Зависимость содержания вольфрама  $C_w$  в твердом продукте гидротермального синтеза от используемого давления ( $P$ ) (относительное содержание вольфрама в исходном растворе 50 мол. %, время синтеза 4 ч)**

Номер образца	$P$ , атм	$C_w$ , мол. %
1*	2	41
2	5	42
3	10	44
4	20	45
5	10	51

**Примечание.** \* Для образцов 1—4 прекурсор готовили пропусканием смеси вольфрамата и молибдата натрия через катионит; для образца 5 — смешиванием растворов вольфрамовой и молибденовой кислот, полученных при пропускании растворов вольфрамата и молибдата натрия через катионит по отдельности.

Рентгенофазовое исследование образцов, синтезированных при давлении 10 атм, показало, что при содержании вольфрама в исходном растворе от 20 до 95 мол. % (образцы 1—7 в табл. 1) продукт синтеза практически однофазен и представляет собой твердый раствор замещения  $(W, Mo)O_3 \cdot 1/3 H_2O$  на основе структуры орторомбического кристаллогидрата  $WO_3 \cdot 1/3 H_2O$  [18—20] (рис. 3, дифрактограмма 1). Фиксируются также малоинтенсивные рефлексы гексагонального поливольфрамата  $Na_xWO_3$  [19], что согласуется с известным [21]

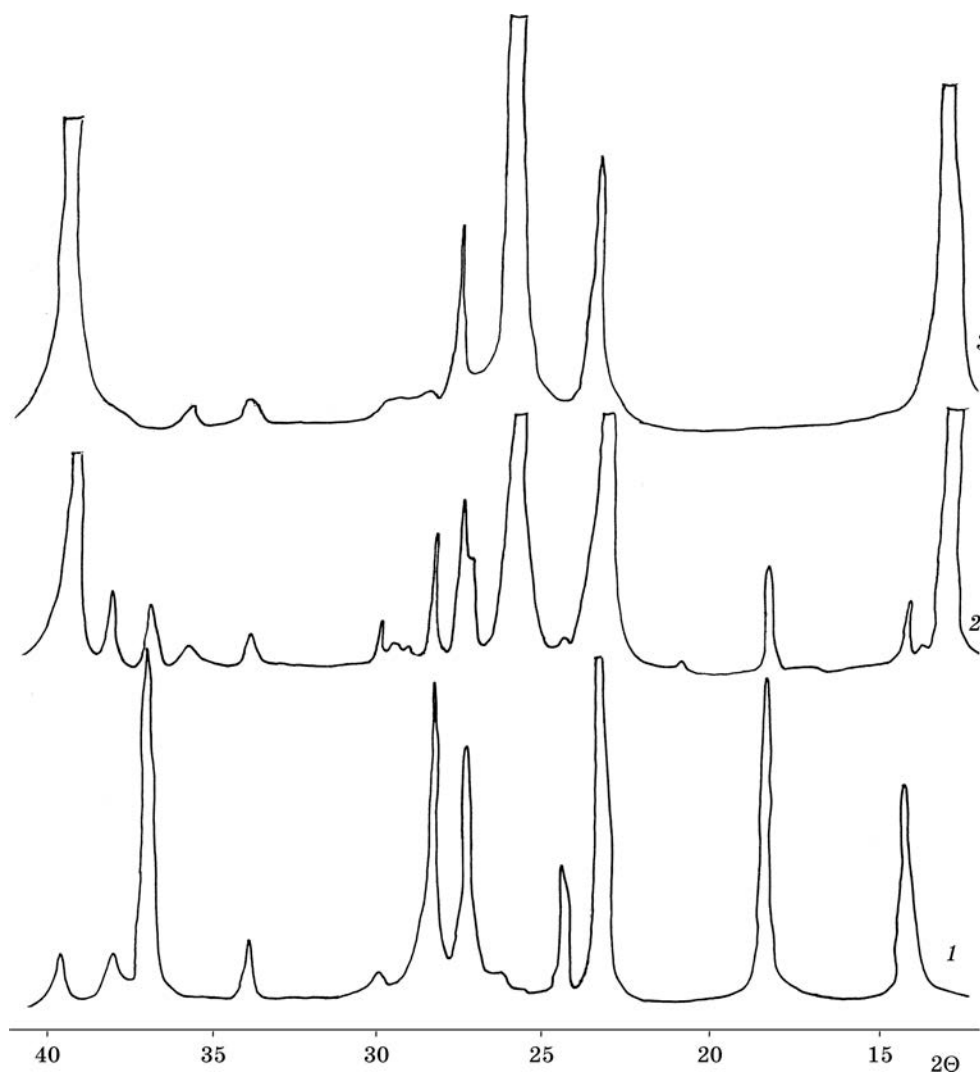


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм смешанных оксидов, синтезированных из прекурсоров, полученных ионным обменом из растворов, содержащих:  
 1 — 20—95, 2 — 10 и 3 — 5 мол. % вольфрама (давление 10 атм)



фактом повышенной способности смешанных оксидов вольфрама и молибдена к интеркаляции ионов одновалентных металлов.

В образце, выделившемся из прекурсора, полученного из раствора с содержанием вольфрама 10 мол. % (образец 8 в табл. 1), фиксируются две основные фазы — фаза на основе структуры орторомбического  $\text{MoO}_3$  и твердый раствор на основе орторомбической структуры  $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$  (рис. 3, дифрактограмма 2). Из прекурсора, полученного из исходного раствора с содержанием вольфрама 5 мол. % (рис. 3, дифрактограмма 3), выделяется твердый продукт, в котором превалирует фаза со структурой орторомбического  $\text{MoO}_3$  (индивидуального или твердого раствора на его основе), и обнаруживаются малые количества фазы со структурой  $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$  (индивидуального или твердого раствора на его основе).

Исследование фазового состава образцов, синтезированных при различном давлении и равном мольном содержании вольфрама и молибдена в растворе, используемом для получения прекурсора, показало, что независимо от давления и метода получения прекурсора в продукте регистрируется твердый раствор замещения  $(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$  со структурой орторомбического кристаллогидрата  $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$  с небольшой примесью гексагонального поливольфрамата  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ .

Образование твердого раствора  $(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$  в результате гидротермального воздействия на смесь растворов вольфрамовой и молибденовой кислот при содержании вольфрама 20—95 мол. % коррелирует с литературными данными [19, 20]. Так, в работе [20] показано, что в условиях гидротермального синтеза формированию  $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$  в процессе дегидратации  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  способствует присутствие в системе ионов натрия в количестве от 160 до 1000—3000 ppm. Так как в настоящей работе растворы-прекурсоры получали ионным обменом из смеси вольфрамата и молибдата натрия, то проскок ионов натрия в раствор-прекурсор в незначительных количествах весьма вероятен, а это может способствовать кристаллизации продукта синтеза именно в виде твердого раствора  $(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$  на основе структуры орторомбического кристаллогидрата  $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ . Наличие в твердом продукте малой примеси поливольфрамата  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  подтверждает это предположение.

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические снимки оксидных частиц, полученных в процессе гидротермального воздействия на растворы-прекурсоры разного состава при давлении 10 атм. Как видно, в отсутствие соединений молибдена в растворе, использовавшемся для синтеза прекурсора (рис. 4, а), частицы имеют преимущественно форму мелких палочек или игл (длиной 100—200 нм и шириной 20—25 нм) и собраны в агрегаты. С ростом содержания молибдена в исходном растворе от 10 до 33 мол. % палочкообразных частиц становится меньше, появляются частицы в форме неправильных параллелепипедов и увеличиваются размеры частиц (длиной 1000—1400 нм, шириной 400—600 нм, рис. 4, б—г). Фиксируется также незначительное количество мелких частиц неправильной формы размером до 100 нм. При равном содержании солей вольфрама и молибдена в растворе для синтеза прекурсора (рис. 5, б) основная масса частиц имеет форму неправильных параллелепипедов с поперечным размером 400—800 нм и продольным — 800—3000 нм,

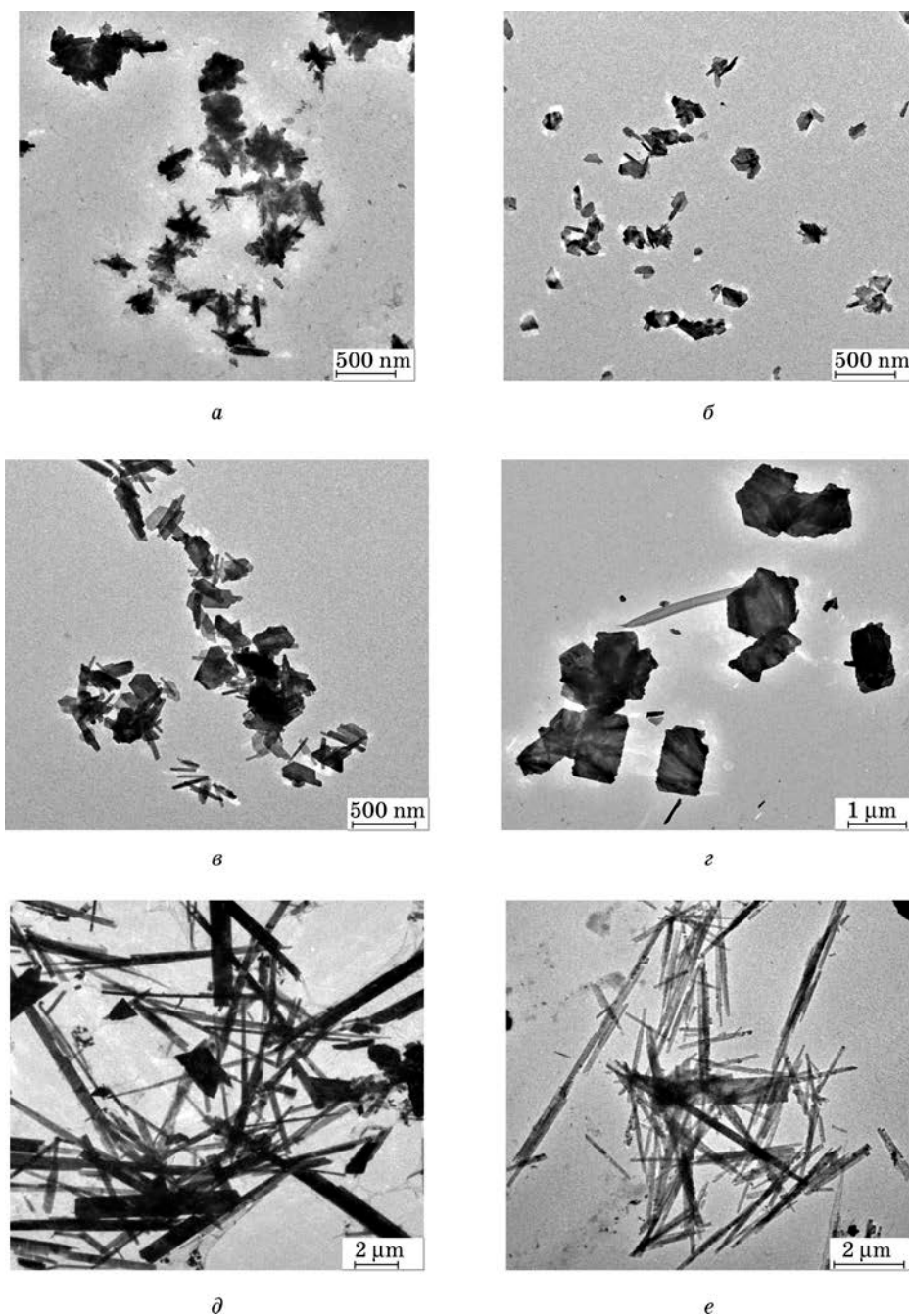


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки частиц смешанных оксидов, синтезированных при давлении 10 атм в течение 4 ч. Содержание вольфрама в растворе, используемом для получения прекурсора, мол. %: 100 (а), 90 (б), 80 (в), 66 (г), 10 (д), 0 (е)

отдельные частицы неопределенной формы имеют размер порядка 800 нм. Анализ электронно-микроскопических данных показывает, что со снижением содержания вольфрама в исходном растворе от 95 до 50 мол. % прослеживается тенденция к увеличению размеров частиц.

При превалировании (90 мол. %) в растворе, используемом для получения прекурсора, соединений молибдена (см. рис. 4, *д*), большинство частиц имеет форму тонких игл длиной 1200—1500 нм и поперечным размером до 100 нм. Количество частиц в форме неправильных параллелепипедов заметно уменьшается, но их размеры увеличиваются до 600—1600 нм в поперечном и 1600—8000 нм в продольном направлении. В отсутствие в исходном растворе соли вольфрама (см. рис. 4, *е*) в продукте синтеза фиксируются только частицы в форме длинных тонких игл длиной 1000—15000 нм и поперечным размером 60—300 нм. Таким образом, как форма, так и размер частиц твердого продукта гидротермального синтеза зависят от относительного содержания вольфрама и молибдена в растворе, используемом для получения прекурсора.

При равном содержании соединений вольфрама и молибдена в растворе, используемом для получения прекурсора, с ростом давления от 2 до 20 атм размеры частиц возрастают в 2—3 раза при сохранении примерно одинаковой формы (рис. 5, *а—в*).

Форма частиц зависит также от способа получения прекурсора. Если вольфрамовая и молибденовая кислоты синтезировались из отдельных растворов и только потом смешивались, наряду с частицами в форме неправильных параллелепипедов в твердом продукте синтеза обнаруживается также значительное количество частиц в виде тонких игл длиной 400—2000 нм и поперечным размером 50—100 нм.

Получение прекурсоров для синтеза смешанных оксидов методом ионного обмена имеет свои недостатки, связанные со сложностью пропускания через колонку растворов вольфрамата и молибдата натрия высокой концентрации (образовавшаяся в процессе ионного обмена вольфрамовая кислота способна привести к полимеризации оксидно-гидроксидных соединений прямо в ионообменной колонке) и необходимостью периодической регенерации катионита. Кроме того, как показано выше, смешанные оксиды с высоким содержанием оксида молибдена не выделяются в виде твердой фазы в процессе старения или термообработки раствора-прекурсора при обычном давлении: необходимо полностью испарять воду, а затем механически диспергировать выделившийся стеклообразный продукт. Ситуация существенно изменяется при синтезе смешанных оксидов по второй методике, когда прекурсоры получают подкислением растворов солей вольфрама и молибдена до или после их смешивания. В статьях [2—4] было показано, что механизмы формирования дисперсных частиц оксидов из растворов соответствующих кислот для вольфрама и молибдена различны: в растворах вольфрамовой кислоты достаточно быстро образуются гели, легко разрушающиеся при старении или механических воздействиях с выделением дисперсной фазы оксида. В то же время для растворов молибденовой кислоты гелеобразование не характерно, и для выделения дисперсной фазы оксида необходима их термообработка. Можно полагать, что, создавая условия более предпочтительные для формирования того или иного оксида, логично ожидать получения смешанных оксидов с превалированием триоксида вольфрама или триоксида молибдена.

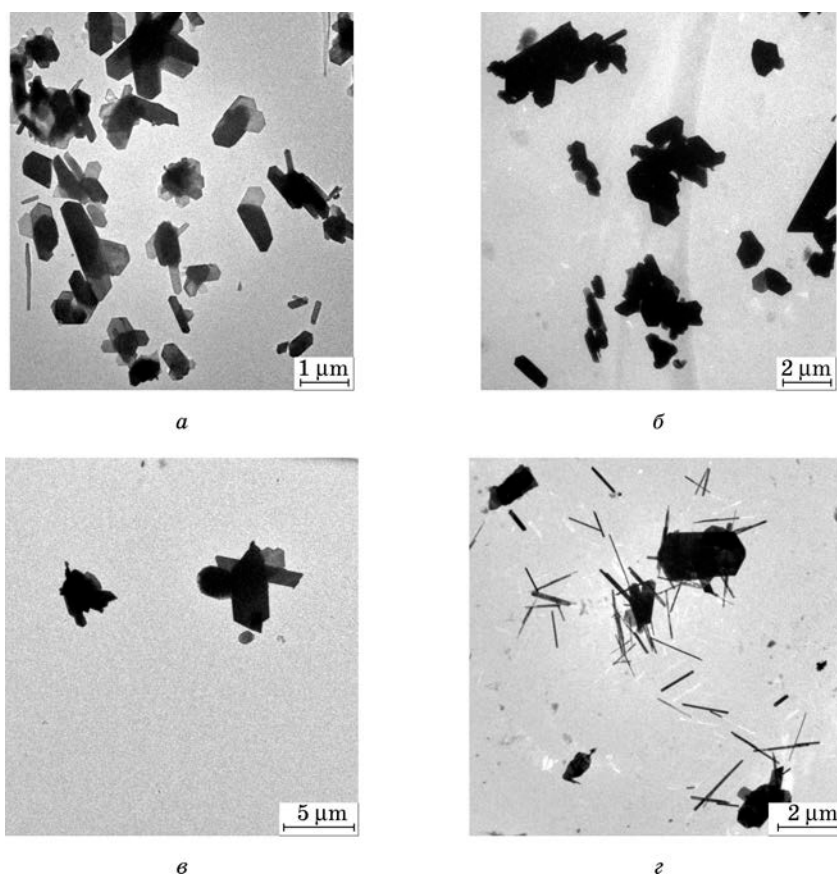


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки частиц смешанных оксидов, выделившихся из прекурсоров с эквимольным содержанием вольфрама и молибдена, при воздействии давления (атм) 2 (*а*), 10 (*б*, *г*), 20 (*в*) в течение 4 ч. Прекурсор получался при смешивании соединений вольфрама и молибдена до ионообменной колонки (*а—в*), после выхода из ионообменной колонки (*г*)

Как уже отмечалось, по второй методике прекурсор готовили смешиванием предварительно подкисленных растворов солей вольфрамата и молибдата натрия либо подкислением раствора, содержащего смесь солей вольфрамата и молибдата натрия. При проведении экспериментов изменяли время выдержки подкисленных растворов перед их смешиванием (это особенно важно для подкисленных растворов вольфрамата натрия, склонных к быстрой самопроизвольной полимеризации); использовали дополнительный предварительный прогрев подкисленных растворов солей вольфрама и молибдена перед их смешиванием; варьировали соотношение вольфрамата, молибдата и концентрацию кислоты; проводили термообработку полученных разными способами прекурсоров, изменяя время и температуру воздействия.



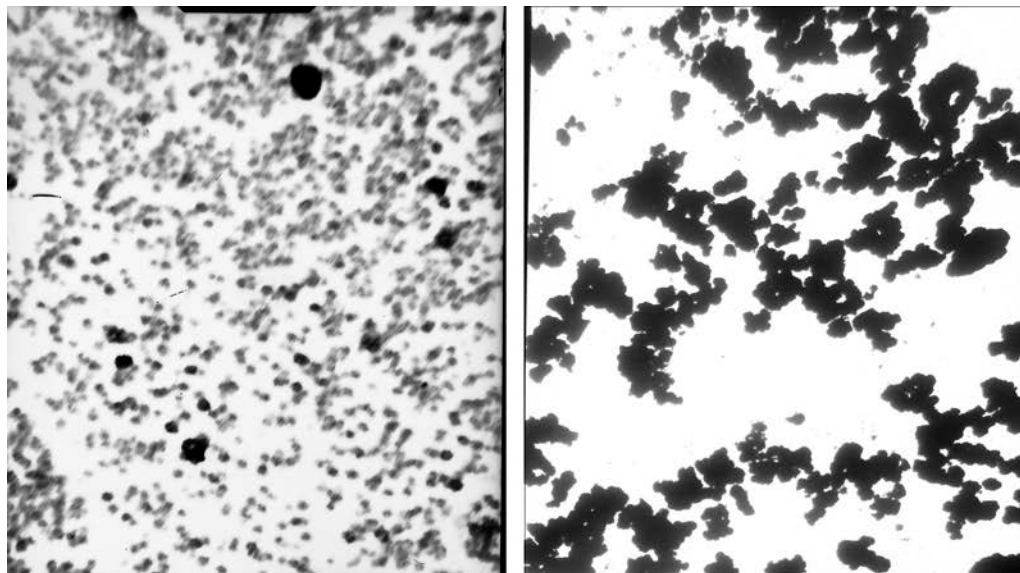
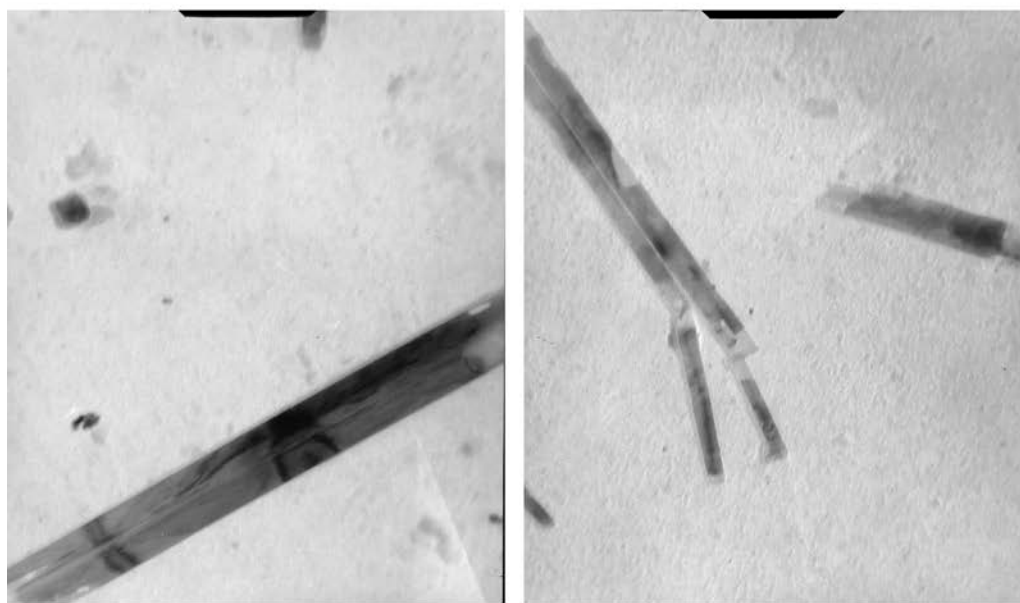
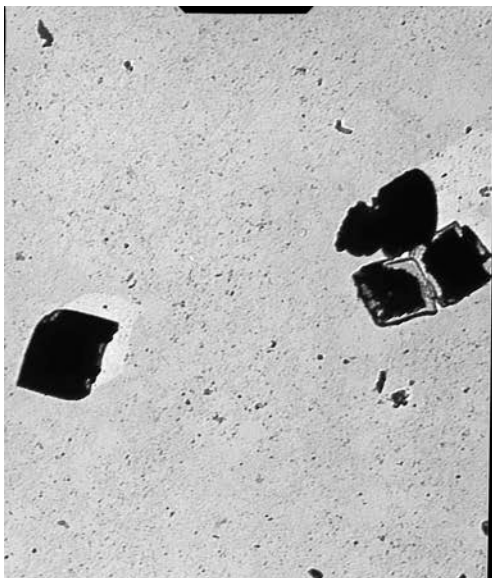
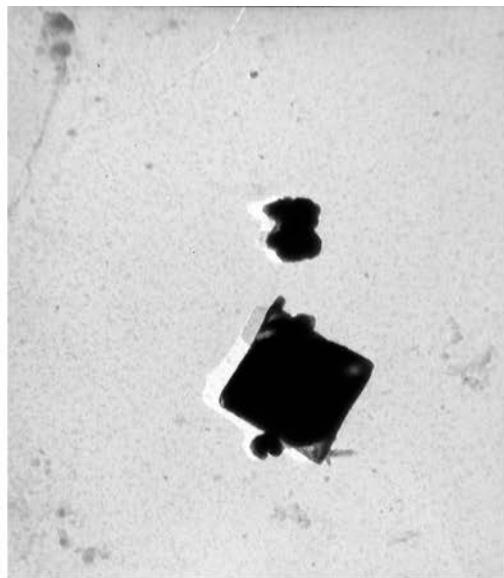
*a**б**в**г*

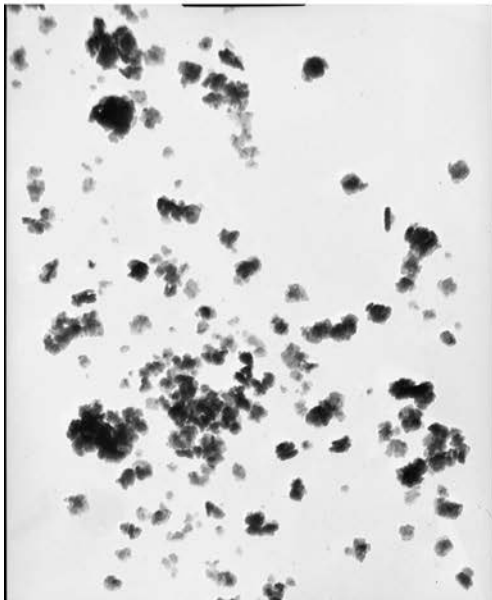
Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки частиц  
Увеличение: *a, б* — 4000; *в, г* — 30 000;



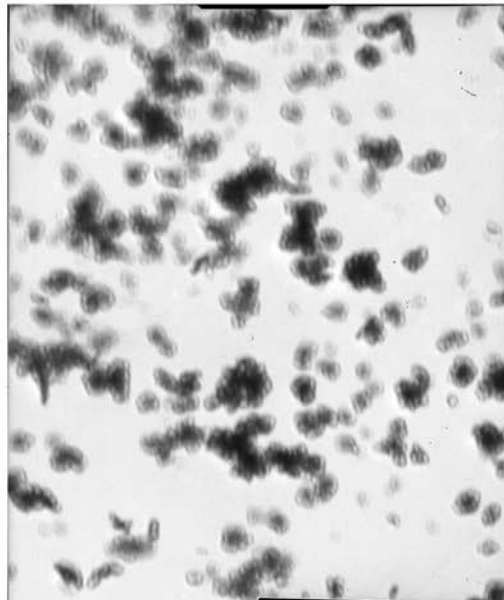
*d*



*e*



*ж*



*з*

смешанных оксидов, полученных по методике 2.  
*d* — 10 000; *e* — 15 000; *ж*, *з* — 20 000



Анализ полученных результатов позволил установить следующее.

- При использовании методики подкисления растворов-прекурсоров содержание компонентов в синтезируемых оксидах можно варьировать в широких пределах. Установлено, что при варьировании условий синтеза могут быть получены оксиды с содержанием Mo от 12 до 87 и W от 14 до 88 мол. % соответственно.

- Соотношение компонентов в конечном продукте зависит от объемного соотношения солей вольфрама и молибдена в прекурсор и концентрации растворов, из которых он готовится. Чем больше соответствующей соли в прекурсор, тем выше содержание данного металла в продукте синтеза. При объемном соотношении солей тугоплавких металлов в растворе-прекурсор  $Mo : W = 10 : 1$  и использовании 1 М исходных растворов выделяется твердый продукт с содержанием молибдена 60, 0,5 М — 43, 0,1 М — 23 мол. % соответственно.

- Термообработка раствора-прекурсора в течение 4 ч при температуре кипения приводит к увеличению содержания молибдена в получаемых образцах: при одинаковом (10 : 1) соотношении 0,5 М растворов вольфрамата и молибдата в прекурсор содержание молибдена в конечном продукте, синтезированном с использованием термообработки и без нее, составляет соответственно 75 и 43 мол. %.

- Снижение концентрации кислоты, используемой для подкисления смеси солей вольфрама и молибдена, при прочих равных условиях приводит к увеличению содержания молибдена в конечном продукте.

Рентгенографически установлено, что получаемые высокодисперсные оксиды в зависимости от условий синтеза могут представлять собой мелкокристаллическую фазу смешанного оксида  $W_{0,5}Mo_{0,5}O_3$  (см. рис. 1, кривая 4), твердого раствора замещения на основе структуры моногидрата вольфрама  $WO_3 \cdot H_2O$  либо моноклинного  $MoO_3$ ; иногда фиксируются фазы на основе структуры  $H_{0,1}WO_3 \cdot 1,06 H_2O$  или фазы со структурой, сходной со структурой поливольфрамата  $Na_xWO_3$ . В ряде случаев в образце, кроме основной фазы, регистрируется присутствие небольшого количества фазы на основе структуры кристаллогидрата  $WO_3 \cdot 1/3 H_2O$ .

Форма и размер частиц смешанных оксидов, образующихся в процессе синтеза по второй методике при подкислении растворов и смеси растворов солей вольфрама и молибдена, также зависят от различных факторов. Так, из прекурсоров, полученных смешиванием подкисленных 1 М растворов вольфрамата и молибдата (соотношение 1 : 1) с последующей термообработкой в течение 1 ч при температуре кипения, формируются наноразмерные однородные частицы размером 50—150 нм (содержание в продукте W — 20 мол. %, рис. 6 а, б). Из прекурсоров, полученных смешиванием растворов той же концентрации с соотношением вольфрамата и молибдата 1 : 20 и промежуточным разбавлением при термообработке в течение 4 ч при температуре кипения, формируются частицы в виде игл и балок длиной более 2 мкм и шириной 0,1—0,5 мкм (содержание в продукте W — 15 мол. %, рис. 6, в—г). Частицы в виде ограниченных кубиков размером от 60 нм до 1 мкм формируются из прекурсоров, приготовленных из 0,5 М растворов (соотношение вольфрамата и молибдата 1 : 20) с последующей термообработкой в течение 4 ч при температуре кипения без разбавления (содержание в продукте W — 14 мол. %, рис. 6, д).

рис. 6, *д—е*), а очень мелкие частицы неопределенной формы размером 10—50 нм формируются при синтезе из прекурсоров, приготовленных из 1 М или 0,1 М растворов с соотношением вольфрамата и молибдата 1 : 10 без последующей термообработки (содержание в продукте W — 57 и 87 мол. %, рис. 6, *ж—з*).

Высокодисперсные смешанные оксиды вольфрама и молибдена варьируемого в широких пределах стехиометрического состава, степени кристалличности с размерами частиц от 10 нм до нескольких десятков микрометров можно синтезировать из прекурсоров, полученных ионным обменом при использовании смеси растворов солей вольфрама и молибдена, взятых в разных соотношениях по методике 1, а также из прекурсоров, получаемых подкислением растворов солей этих металлов (до или после смешивания) по методике 2. В первом случае наиболее важным фактором, определяющим фазовый состав и гранулометрические характеристики синтезированного смешанного оксида, является соотношение концентраций солей вольфрама и молибдена и метод воздействия на прекурсор, способствующий выделению твердой фазы. Во втором, наряду с составом исходного раствора, используемым для получения прекурсора, на стехиометрический состав, размеры и форму частиц смешанного высокодисперсного оксида влияют также концентрация применяемых в синтезе исходных солей вольфрама и молибдена, наличие или отсутствие стадии термостагирования растворов-прекурсоров, а также концентрация кислоты, вводимой для подкисления исходных растворов.

Высокодисперсные смешанные оксиды вольфрама и молибдена могут быть синтезированы при гидротермальном воздействии на содержащие соединения вольфрама и молибдена в разных соотношениях растворы-прекурсоры, полученные ионным обменом. Фазовый состав твердого продукта при использовавшихся условиях гидротермального синтеза определяется только относительным содержанием вольфрама и молибдена в прекурсоре, а форма и размеры частиц — еще и используемым в синтезе давлением.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанова Л. И. Химическое и электрохимическое осаждение металлов, сплавов и металл-оксидных композитов на непроводящие подложки // Выбранные научные работы Белорусского государственного университета: У 7 т. Т. 5. Минск, 2001. С. 196—215.
2. Степанова Л. И., Мозолева Т. В., Бодрых Т. И., Свиридов В. В. // Докл. НАН Беларуси. 2002. № 4. С. 66—70.
3. Степанова Л. И., Мозолева Т. В., Бодрых Т. И. Электрохимические методы получения и свойства композитных пленок Ni—MoO<sub>3</sub> (WO<sub>3</sub>) // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск, 2003. Вып. 2. С. 122—134.
4. Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Свиридова Т. В., Казаченко В. П. Ультрадисперсные оксиды вольфрама и молибдена: синтез и использование при формировании износостойких пленочных композитов на основе металлов // Труды междунар. науч.-практ. конф. «Нанотехнологии — производству 2004», 8—9 дек. 2004 г., Фрязино Моск. обл. Россия. С. 168—172.
5. Khawaja E. E., Durrani S. M. A., Daous M. // J. Phys. : Condens. Matter. 1997. № 9. P. 9381—9392.
6. Gesheva A., CzIraki A., Ivanova T., Szekeres A. // J. Optoelectron. Advanced Mater. 2005. Vol. 7, № 1. P. 557—560.

7. *Baeck S. H., McFrad E. W.* // Korean J. Chem. Eng. 2002. Vol. 19, № 4. P. 593—596.
8. *Hamelann F, Gesheva K., Ivanova T. et al.* // J. Optoelectron. Advanced Mater. 2005. Vol. 7, № 1. P. 393—396.
9. *Ferroni M., Guidi V., Comini E. et al.* // J. Vacuum Sci. Techn. B: Microelectron. Nanometer Structures. 2003. Vol. 21, № 4. P. 1442—1448.
10. *Mancheva M., Iordanova R., Dimitriev Y., Klissurski D.* Preparation of Mixed  $W_xMo_{1-x}O_3$  Nano Crystalline Powders Using Sol-Gel Method // The 2<sup>nd</sup> International Conference on Nanomaterials and Nanotechnologies. Hersoneses, June 14—18. Hersoneses, 2005. P. 73.
11. *Byrappa K., Yoshimira M.* Handbook of Hydrothermal Technology. N. Y., 2001.
12. *Валяшко В. М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М., 1990.
13. *Артамонова О. В., Альмешева О. В., Муттова Н. Я. и др.* // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 2. С. 318—319.
14. *Livage J., Bouhedja L., Castro-Garcia S., Julien C.* // Solid State Ionics, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2000. № 548. P. 161—172.
15. *Валяшко В. М., Урусова М. А.* // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. С. 44—51.
16. *Michailovsky A., Patzke G. R.* // Chemistry-Weinheim-European Journal. 2006. Vol. 12, № 36. P. 9122—9134.
17. *Мозолевская Т. В., Степанова Л. И.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим наук. 2003. № 1. С. 17—21.
18. Powder Diffraction File. ICPDS. Centre for Diffraction Data. Swarthmore. 1989.
19. *Gerand B., Nowogrocki G., Figlarz M.* // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 38, № 3. P. 312—320.
20. *Pfeifer J., Guifang Cao, Tekula-Buxbaum P. et al.* // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 119, № 1. P. 90—97.
21. *Baeck S. H., Jamarillo T. F., Jeong D. H., McFarland E. W.* // Chem. Commun. 2004. № 4. P. 390—391.