

СЛОЖНООКСИДНЫЕ БРОНЗЫ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

© Махаева Седя Саламиевна (а), Аларханова Зура Зилаудиевна (б)

(а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, Российская Федерация, г. Грозный; лаборатория высокомолекулярных соединений, мнс, sedarche92@mail.ru

(б) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, Российская Федерация, г. Грозный; лаборатория высокомолекулярных соединений, доцент., к.х.н., alarh2000@mail.ru

Аннотация. Проведен литературный обзор исследуемой темы. Рассмотрены основные свойства металлооксидных соединений, способы их получения и области применения. Обзор литературных источников показал развитие новых способов получения вольфрама, хорошее согласие полученных данных молекулярного моделирования ab initio с имеющейся экспериментальной базой.

Ключевые слова: оксидные бронзы вольфрама, метод молекулярной динамики, ab initio моделирование.

COMPOSITE OXIDE BRONZES. STATUS AND PROSPECTS

© Makhaeva Seda Salamoevna (a), Alarkhanova Zura Zilaudinovna (b)

(a) Kh. Ibragimov Complex Institute Research of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Grozny; laboratory of high-molecular compounds, mnc, sedarche92@mail.ru

(b) Kh. Ibragimov Complex Institute Research of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Grozny; laboratory of high-molecular compounds, associate professor, candidate of chemical sciences., alarh2000@mail.ru

Abstract. The main properties of metal oxide compounds and areas of their application, a brief review showed the development of new methods for producing tungsten, a good agreement of the obtained ab initio molecular modeling data with the available experimental base.

Key words: tungsten oxide bronzes, molecular dynamics method, ab ininio modeling.

Оксидно-солевые расплавы по большей части представляют собой многокомпонентные системы. В настоящее время интерес к многокомпонентным системам (МКС) непрерывно растет, в связи с многообразием протекающих в них химических реакций, таких как реакции комплексообразования, обменные реакции и др.

Благодаря протекающим физико-химическим процессам в МКС могут быть разработаны новые перспективные материалы, которые могут быть использованы в качестве антикоррозионной защиты [5], теплового аккумулярования, твердо-смазочных материалов для снижения износа и трения контактирующих поверхностей деталей [1], растворителей компонентов ядерного топлива. Особенно большой практический интерес представляет собой развитие способов получения наноструктурных материалов с широким комплексом физико-химических характеристик [4].

В настоящее время наиболее перспективным и интенсивно развивающимся направлением исследования многокомпонентных систем является синтез материалов со специальными заданными свойствами. Анализ научных публикаций показал, что наибольший интерес вызывают оксидные бронзы d-элементов, представляющие собой соединения нестехиометрического состава с общей формулой M_xTO_n , где T-это центральный ион металла (Ti; W; Mo; V; Pt; Re; Ru) имеющий, по меньшей мере 2 степени окисления, а M_x бронзообразующий щелочной металл, содержание вводимого элемента x в котором находится в области распространения от 0 до 1, чаще всего равен 0,1-0,3. В зависимости от расположения электронов металла в оксидных бронзах проявляются свойства полупроводников или металлических проводников. Оксидные бронзы обладают следующими типичными свойствами: характерный металлический блеск, проводниковые и полупроводниковые свойства, насыщенная яркая или черная окраска, химическая стойкость к щелочам и кислотам.

Наиболее многообещающими материалами, из ранга сложнооксидных бронз, являются солеподобные молибдаты и вольфраматы. Благодаря широкому разнообразию качественного и количественного составов сложнооксидные соединения молибдена и вольфрама находят применение в разных областях, начиная от косметики и медицины, заканчивая физикой высоких энергий.

В начале 20-х годов XIX века Веллером впервые были получены сложнооксидные бронзы вольфрама, который и ввел в научный оборот термин «бронзы» для такого рода соединений нестехиометрического характера. Несмотря на то, что в их составе нет таких металлов как медь, цинк и олово эти соединения называются бронзами, потому что напоминают бронзы по своему внешнему виду и некоторым свойствам как: прочность, твердость, блеск, цвет, электропроводность и химическая стойкость к различным реагентам. Чтобы отличить их от металлических сплавов термин «оксидная бронза» кажется более подходящим.

Родоначальником современных сверхтвердых материалов является стеллит, важным компонентом которого является соль вольфрама, при использовании которой повысилась скорость металлообработки. В настоящее время, на долю металлургии качественных сталей приходится около 80% мировой добычи вольфрама, на долю производства твердых сталей 15%, оставшуюся часть промышленность использует в виде чистого вольфрама из-за его уникальных свойств.

Практическое применение бронз не исчерпывается только металлообработкой, хотя это направление долгое время оставалось основным. Так до наших дней дошла информация, что вольфрамовые бронзы использовались в качестве краски в производстве фарфора, керамики и живописи, и даже сохранился древний китайский фарфор XVII века с нежным персиковым цветом, который был получен благодаря соединениям вольфрама.

Оксидные бронзы вольфрама (ОБВ) верно служат человечеству, помогая ему на огненных рубежах отечественного военно-промышленного комплекса. В последнее время основным сырьевым материалом в военной технике является вольфрам, который задействован при производстве комплектующих частей военной техники, таких как пули, танки, пуленепробиваемые транспортные средства, огнестрельное оружие и т.д.

Так, ОБВ привлекают к себе большое внимание из-за их удивительных свойств, таких как устойчивость к высоким температурам, коррозии и износу. Практическое применение бронзы находят в литейном производстве, в качестве сосудов для коррозионно-активных веществ. Поскольку эти металлы обладают исключительными высокотемпературными свойствами, они являются хорошими кандидатами для высокотемпературных применений, таких как конструкционные материалы для ядерных и термоядерных реакторов. Сочетание высоких температур плавления этих металлов с большой реакционной способностью создает серьезные проблемы при попытке измерить их свойства в жидком состоянии.

Большой технологический интерес к оксидным бронзам определяет важность исследований, направленных на понимание их теплофизических свойств, которые имеют ценность при изучении фазовых превращений, зародышеобразования, атомной динамики и физики поверхности, а также для промышленных процессов (рафинирование, литье и сварка) и для разработки сплавов.

Отсутствие данных о различных физических свойствах этих жидких металлов является следствием трудностей, присущих процессу проведения измерений при таких высоких температурах плавления. Поэтому важно использовать другие подходы, такие как методы теоретического и компьютерного моделирования, для извлечения информации об их статических, динамических и электронных свойствах в расплавленном состоянии.

В 30-е годы XX века интенсивное развитие потерпели методы квантовой механики, позволившие проводить расчеты электронной структуры небольших молекул. Так интенсивно развивающиеся и совершенствующиеся методы квантовой механики породили новый раздел химии под названием квантовая химия. К настоящему времени эта область химии является чрезвычайно развитой. С появлением компьютеров в 50-х годах появилась возможность обрабатывать большие объемы данных для решения задач статистической механики, решение которых производилось с помощью метода молекулярного моделирования, который на сегодняшний день является незаменимым методом исследования конденсированного состояния. По мере роста вычислительных возможностей все чаще используются *ab initio* молекулярно динамические модели. [2,3]

Авторами работы [10] был рассчитан ряд статистических, динамических и электронных свойств нескольких жидких *4d* переходных металлов, с использованием моделирования *ab initio* молекулярной динамики (AIMD). Для большинства этих металлов это первое исследование AIMD, проведенное над ними.

Полученные результаты показывают очень хорошее совпадение с имеющимися экспериментальными данными, с которыми можно провести сравнение. Этот метод моделирования уже обеспечил точное описание некоторых статических, динамических и транспортных свойств остальных жидких металлов [8,9].

Вольфрам и вольфрамовые соединения широко используются во многих областях, таких как машиностроение, национальная оборона, аэрокосмическая промышленность и

химическая промышленность. Вольфрамит $[(Fe,Mn)WO_4]$ и шеелит $(CaWO_4)$ являются основными выгодными минеральными ресурсами вольфрама [6]. По производству и экспорту вольфрамовых соединений Китай имеет лидирующие позиции на мировом рынке. За последние пять лет более 80% мирового рынка вольфрама приходится на долю Китая [7].

Отечественная технология получения вольфрама имеет высокие затраты и недостаточно высокое качество получаемого продукта, что вызывает большую потребность в поисках новых технологических решений. Новое решение нашли китайские ученые. В работе [14] авторами разработан новый метод извлечения вольфрама из вольфрамитового концентрата. Стремясь исследовать устойчивый процесс извлечения вольфрама из вольфрамитового концентрата, авторами были исследованы поведение и механизм разложения вольфрамита в растворе соляной кислоты при атмосферном давлении. Результаты показали, что эффективность разложения вольфрамита достигла 99,3%, при оптимальных условиях. На начальном этапе выщелачивания вольфрам в основном растворялся в растворе соляной кислоты, когда растворение вольфрама достигало равновесия, непрореагировавшие частицы $[(Fe,Mn)WO_4]$ покрывались слоями вольфрамовой кислоты H_2WO_4 . Также накопление ионов железа и марганца (Fe^{2+} и Mn^{2+}) в растворе соляной кислоты снижало эффективность переработки вольфрамита. Чтобы избавиться от рециклов был использован метод атомизационно-окислительного термического разложения. Кроме того, было показано, что продукт расщепления вольфраматов - H_2WO_4 обладает превосходной способностью к выщелачиванию вольфрама в растворе $NH_3 \cdot H_2O$ с эффективностью выщелачивания WO_3 выше 99,5%. Обертывание вольфрамита кварцем является решающим фактором переработки. Эта работа может позволить разработать новый метод извлечения вольфрама из вольфрамитового концентрата, в обход процесса щелочного выщелачивания.

В 2019 году 9 октября была присуждена Нобелевская премия по химии американскому физику Джону Гуденафу, британскому химику Стэнли Уиттингэму и японскому химику Акире Йошино, которые разработали литий-ионные батареи. Благодаря своим уникальным свойствам эти легкие и мощные батареи нашли свое применение, начиная от телефонов и заканчивая международной космической станцией. Но, так как прогресс не стоит на месте аккумуляторные технологии на водной основе задвинули на второй план литий-ионные аккумуляторы из-за своей низкой стоимости, безопасности и экологичности [13].

Среди различных водных батарей перезаряжаемые водные цинк-ионные батареи привлекли огромное внимание во всем мире благодаря выдающимся свойствам цинкового анода. На сегодняшний день большинство исследований катодов для цинк-ионных батарей сосредоточено на оксидах ванадия. Однако их стабильность при циклировании все еще вызывает разочарование из-за серьезной деградации структуры и растворения ванадия. Недавно авторы работы [12] сообщили об успешном внедрении полианилина (ПАНИ) в слоистые ксерогели $V_2O_5 \cdot H_2O$ с получением нового гибридного органо-неорганического материала, а именно $(ПАНИ)_x \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$, который обозначается как PAVO. Следовательно, готовый PAVO демонстрирует повышенную емкость и превосходную проводимость. Это исследование проливает свет на механизм растворения электродов на основе ванадия и дает широкие возможности для разработки аккумуляторов на водной основе с повышенной стабильностью, с высоким сроком службы, обеспечивая стабильную работу в течении месяца без явного затухания. Этот класс материалов можно рассматривать как полимерные или

молекулярные бронзы по аналогии со щелочными бронзами. Поэтому будет разработан новый набор органических/неорганических композитов молекулярного масштаба для достижения оптимизированных характеристик в будущем.

Наночастицы оксида вольфрама, накапливаясь в слизи толстой кишки улучшают терапию воспалительного заболевания кишечника с хорошей биобезопасностью, воздействуя на энтеробактерии. Терапевтический потенциал наночастиц оксида вольфрама хорошо себя продемонстрировал, значительно уменьшая воспаление кишечника, ослабляя бактериальную транслокацию и восстанавливая эпителии толстой кишки. Количественное определение элементов и результаты картирования показали увеличение сцепления вольфрама с энтеробактериями в слое слизистой оболочки толстой кишки, что ингибирует их рост за счет микробного метаболического перепрограммирования и улучшает колит. Все эти результаты дают представление о потенциальной нанотерапии наночастицами оксида вольфрама WO_3 против процессов инвазии микробиоты при лечении воспалительного заболевания кишечника [15].

В настоящее время внимание всего мира привлекают материалы, экранирующие солнечное тепло для архитектурного или автомобильного стекла [11]. Традиционное строительное стекло не обладает теплозащитными свойствами, что неизбежно увеличивает энергопотребление систем кондиционирования, кроме этого, сильное солнечное излучение ускоряет процесс деградации и старения материала. Большая доля энергопотребления зданий и тенденция ее увеличения из года в год, приводит к тяжелому энергетическому бремени, ухудшению состояния окружающей среды, что становится серьезной проблемой для нашей планеты. Энергия солнечного спектра находится в основном в диапазоне 200–2500нм, из которых на долю ультрафиолетового света в диапазоне 200–400нм приходится 5 % всей энергии; видимый свет с длиной волны от 400 до 720нм составляет 45% всей энергии; в то время как остальные 50% приходятся на ближний инфракрасный свет в диапазоне 720–2500нм. Среди них невидимым является инфракрасный свет, поэтому, блокируя эту часть энергии, можно добиться теплозащиты, не влияя на прозрачность стекла или покрытий. Потребность в получении новых материалов в индустрии интеллектуальных окон удовлетворяют новые теплозащитные материалы со спектрально-селективными свойствами превосходного поглощения инфракрасного излучения и высокой прозрачности на основе вольфрамовых бронз. Вольфрамовые бронзы являются отличными кандидатами для энергосберегающих окон. Эти материалы могут быть использованы также при фототермической терапии для лечения онкологических, некоторых кожных и инфекционных заболеваний.

Итак, мы видим, что оксидные бронзы имеют широкую область применения благодаря своим специфическим особенностям и огромные ценные перспективы, дающие исследователям важные и полезные указания по рациональной подготовке и разработке новых материалов. Благодаря отмеченным в этой статье достижениям и продолжающимся исследовательским усилиям в будущем можно ожидать уверенный прорыв в применении оксидных бронз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметзянов Р.Р., Фасхутдинов Х.С., Вагизов Т.Н., Гималтдинов И.Х., Шайхетдинова Р.С. Твердые смазочные материалы и их применение. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №17(13), С.306-307.
2. Жилияев П.А., Стегайлов В.В. Ab initio молекулярная динамика: перспективы использования многопроцессорных и гибридных суперЭВМ // Вычислительные методы и программирование. 2012. Т. 13. С. 37-45.
3. Нрман Г.Э., Орехов Н.Д., Писарев В.В. Зачем и какие суперкомпьютеры эксафлопсного класса нужны в естественных науках. Программные системы: теория и приложения. 2015. Т. 6. С 243-311.
4. Павлова С.С., Котванова М.К., Сологубова И.А. Физико-химические свойства нанопорошков оксидных титановых бронз. // Мир современной науки. 2018. № 6, С.15-21.
5. Успажиев Р.Т., Шапиев С.Т., Маглаев Д.З. Коррозионная активность демеркуризирующих составов по отношению к сплаву Д16. В сборнике: Труды КНИИ РАН; под редакцией Батаева Д. К-С., Грозный. 2011. С. 21-24.
6. C. Liu, W. Zhang, S. Song, H. Li. Study on the activation mechanism of lead ions in wolframite flotation using benzyl hydroxamic acid as the collector. // Miner. Eng., № 141 (2019), Article 105859//.
7. H. Liu, H. Liu, C. Nie, J. Zhang, B. Steenari, C. Ekberg. Comprehensive treatments of tungsten slags in China: a critical review // Journal of Environmental Management, № 270 (2020), Article 110927//.
8. L. Calderin, L.E. Gonzalez, D.J. Gonzalez. Ab initio molecular dynamics study of the static, dynamic, and electronic properties of liquid mercury at room temperature //J. Chem. Phys., № 130 (2009). 194505 p.
9. L. Calderin, L.E. Gonzalez, D.J. Gonzalez. An ab initio study of the structure and dynamics of bulk liquid Cd and its liquid–vapor interface //J. Phys. Condens. Matter, № 25 (2013), 065102 p.
10. Luis E. Gonzalez, David J. Gonzalez First principles determination of static, dynamic and electronic properties of some liquid 4d transition metals near melting. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materias. Volume 107. September 2022. 105898 p.
11. Luomeng Chao, Lihong Bao, Wei Wei. A review of recent advances in synthesis, characterization and NIR shielding property of nanocrystalline rare-earth hexaborides and tungsten bronzes. // Solar Energy, Volume 190. 15 September. 2019. Pp. 10-27.
12. Rui Li, Fei Xing, Tianyu Li. Intercalated polyaniline in V_2O_5 as a unique vanadium oxide bronze cathode for highly stable aqueous zinc ion battery // Energy Storage Materials. Volume 38. June 2021. Pp. 590-598.
13. T. Liu, X. Cheng, H. Yu, H. Zhu, N. Peng, R. Zheng, J. Zhang, M. Shui, Y. Cui. An overview and future perspectives of aqueous rechargeable polyvalent ion batteries // Energy Storage Materials. № 18 (2019). 68 p.
14. Yuanlin Chen, Qimeng Wang. A sustainable process for tungsten extraction from wolframite concentrate. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materias. Volume 107, September 2022. 105903 p.

15. Yuting Qin, Ruifang Zhao. Colonic mucus-accumulating tungsten oxide nanoparticles improve the colitis therapy by targeting Enterobacteriaceae // *Nano Today*, 22 June, 2021, 101234 p.

REFERENCES

1. Akhmetzhanov R.R., Faskhutdinov H.S., Vagizov T.N., Himaletdinov I.H., Shaikhetdinova R.S. Solid lubricants and their application. // *Bulletin of Kazan Technological University*. 2014. No.17(13), pp.306-307.
2. Zhilyaev P.A., Stegailov V.V. Ab initio molecular dynamics: prospects for the use of multiprocessor and hybrid supercomputers // *Computational methods and programming*. 2012. Vol. 13. pp. 37-45.
3. Norman G.E., Orekhov N.D., Pisarev V.V. Why and which supercomputers of the exaflops class are needed in natural sciences. *Software systems: theory and applications*. 2015. Vol. 6. P. 243-311.
4. Pavlova S.S., Kotvanova M.K., Sologubova I.A. Physico-chemical properties of nanopowders of titanium oxide bronzes. // *The world of modern science*. 2018. No. 6, pp.15-21.
5. Uspazhiev R.T., Shapiev S.T., Maglaev D.Z. Corrosion activity of demercurizing compounds in relation to alloy D16. In the collection: *Proceedings of the Research Institute of the Russian Academy of Sciences*; edited by Bataev D. K.S., Grozny. 2011. pp. 21-24.
6. C. Liu, W. Zhang, S. Song, H. Li. Study on the activation mechanism of lead ions in wolframite flotation using benzyl hydroxamic acid as the collector. // *Miner. Eng.*, № 141 (2019), Article 105859//.
7. H. Liu, H. Liu, C. Nie, J. Zhang, B. Steenari, C. Ekberg. Comprehensive treatments of tungsten slags in China: a critical review // *Journal of Environmental Management*, № 270 (2020), Article 110927//.
8. L. Calderin, L.E. Gonzalez, D.J. Gonzalez. Ab initio molecular dynamics study of the static, dynamic, and electronic properties of liquid mercury at room temperature // *J. Chem. Phys.*, № 130 (2009). 194505 p.
9. L. Calderin, L.E. Gonzalez, D.J. Gonzalez. An ab initio study of the structure and dynamics of bulk liquid Cd and its liquid–vapor interface // *J. Phys. Condens. Matter*, № 25 (2013), 065102 p.
10. Luis E. Gonzalez, David J. Gonzalez First principles determination of static, dynamic and electronic properties of some liquid 4d transition metals near melting. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materias*. Volume 107. September 2022. 105898 p.
11. Luomeng Chao, Lihong Bao, Wei Wei. A review of recent advances in synthesis, characterization and NIR shielding property of nanocrystalline rare-earth hexaborides and tungsten bronzes. // *Solar Energy*, Volume 190. 15 September. 2019. Pp. 10-27.
12. Rui Li, Fei Xing, Tianyu Li. Intercalated polyaniline in V_2O_5 as a unique vanadium oxide bronze cathode for highly stable aqueous zinc ion battery // *Energy Storage Materials*. Volume 38. June 2021. Pp. 590-598.
13. T. Liu, X. Cheng, H. Yu, H. Zhu, N. Peng, R. Zheng, J. Zhang, M. Shui, Y. Cui. An overview and future perspectives of aqueous rechargeable polyvalent ion batteries // *Energy Storage Materials*. № 18 (2019). 68 p.

14. Yuanlin Chen, Qimeng Wang. A sustainable process for tungsten extraction from wolframite concentrate. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materias. Volume 107, September 2022. 105903 p.
15. Yuting Qin, Ruifang Zhao. Colonic mucus-accumulating tungsten oxide nanoparticles improve the colitis therapy by targeting Enterobacteriaceae // Nano Today, 22 June, 2021, 101234 p.