

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ  
СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$** © 2022 г. О. А. Богданов<sup>1, 2, \*, \*\*</sup>, Д. Д. Несмелов<sup>2</sup>, Н. О. Тагильцева<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии силикатов РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия<sup>2</sup>Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет),  
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*e-mail: magfer@mail.ru

\*\*e-mail: bogdanov.oa@isrcras.ru

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 26.10.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

Исучено влияние оксида вольфрама на кристаллизационные свойства стекол системы  $37.5\text{V}_2\text{O}_5\cdot 22.5\text{La}_2\text{O}_3\cdot (40-x)\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot x\text{WO}_3$  (где  $x = 10, 15, 20, 30, 40$  мол. %) при замещении им пентаоксида ниобия. Установлено, что в процессе кристаллизации стекол, содержащих ниобий и вольфрам наблюдается параллельное выпадение кристаллических фаз – сложных вольфраматов  $\text{La}_x\text{Nb}_y\text{Al}_z\text{W}_n\text{O}_m$  и боратов переменного химического состава  $\text{LaNbWAlBO}$ .

**Ключевые слова:** боратное стекло, кристаллизация, РЭМ, РФА, вольфраматы, бораты**DOI:** 10.31857/S0132665122020020**ВВЕДЕНИЕ**

Боратные стекла отличаются низкими температурами синтеза, хорошей совместимостью с редкоземельными и переходными металлами, широкими границами стеклообразования и оптической нелинейностью второго и третьего порядка. Боро-лантановые стекла, допированные редкоземельными и переходными металлами представляют большой интерес в качестве материалов активной среды твердотельных лазеров, сцинтилляторов радиационного излучения и прочих фотонных устройств. Ниобатные боро-лантановые стекла первоначально разрабатывались в качестве оптических материалов с очень высоким показателем преломления ( $n_D \geq 1.85$ ). Введение пентаоксида ниобия неизбежно привело к увеличению дисперсии стекол, и для устранения этой проблемы в стекла вводили  $\text{WO}_3$ .

О кристаллизации ниобийсодержащих боро-лантановых стекол представлено не много информации. Данные стекла обладают близкими значениями температур стеклования и кристаллизации и узкими экзотермическими пиками на диаграммах ДСК [1–3].

Ниобий и редкоземельные элементы формируют целый класс оксидов под название ортониобаты ( $\text{ReNbO}_4$ ), которые отличаются характерной сегнетоупругостью и сильной люминесценцией ( $\text{EuNbO}_4$ ,  $\text{ErNbO}_4$ ). Возможно формирования перовскитоподобных структур типа  $\text{Re}_{0.33}\text{NbO}_3$  [4–6].

Соединения вольфраматов привлекают большое внимание из-за их уникальных свойств, например,  $ZnWO_4$  используется как материал для скинтилляторов [7] и фотокатализаторов [8],  $Sc_2(WO_4)_3$ , демонстрирующий отрицательное тепловое расширение [9],  $CaWO_4$  используется в качестве низкотемпературной керамики [10] и  $KYb(WO_4)_2$  используется в роли активной среды твердотельного лазера [11]. Ожидается, что легированные  $Eu^{3+}$  вольфраматы могут быть использованы в качестве красных излучающих люминофоров в белых светодиодах из-за их превосходных фотолюминесцентных (ФЛ) свойств. Для практического применения важно контролировать морфологию и качество кристаллов вольфрамата. Кристаллизация стекла является эффективным методом изготовления прозрачных материалов заданной формы [12–15]. В [16, 17] был применен метод кристаллизации стекла для синтеза вольфраматов, содержащих редкоземельные элементы (РЗЭ), и обнаружили, что в стекле  $50WO_3 \cdot 25La_2O_3 \cdot 25B_2O_3$  наблюдается кристаллизация однофазной фазы  $LaBWO_6$ .

Вольфраматы ниобия используются в качестве электрохромных материалов [18, 19].

Таким образом, изучение кристаллизационных свойств стекол  $37.5B_2O_3 \cdot 22.5La_2O_3 \times \times (40 - x)Nb_2O_5 \cdot xWO_3$  может быть интересно с точки зрения получения на основе данной системы новых видов вольфраматов и ниобатов, содержащих РЗМ, а также ситаллов.

Цель данной работы – изучение влияния оксида вольфрама на кристаллизационные свойства стекол системы  $37.5B_2O_3 \cdot 22.5La_2O_3 \cdot (40 - x)Nb_2O_5 \cdot xWO_3$  (где  $x = 10, 15, 20, 30, 40$  мол. %) при замещении им пентаоксида ниобия и определение состава выделяющихся фаз.

### *Материалы и методы исследования*

В качестве реагентов использовали  $H_3BO_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  и  $WO_3$ . Варку стекол осуществляли на воздухе при температуре  $1280^\circ C$  в корундовом тигле, время варки составило 60 мин. Масса стекла составила 20 г. Выработку стекломассы осуществляли отливкой на стальную пластину с придавливанием или в стальную форму. После выработки стекло отжигали в муфельной печи при температурах, близких к  $T_g$ .

Характеристические температуры для определения температурно-временного режима термообработки стекол были определены на основании данных, полученных при анализе кривой дифференциального термического анализа (ДТА). Измерения и математическую обработку данных проводили на термомеханическом анализаторе серии ТМА-60 (Shimadzu), скорость нагревания образцов составила 10 К/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре общего назначения Rigaku Smartlab III с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения и детектором D/teX Ultra. Термическую обработку проводили в муфельной печи в температурных интервалах между температурой стеклования  $T_g$  и температурой плавления  $T_{пл}$ . Время выдержки для кристаллизации стекол составило 6 ч. Растровую электронную микроскопию проводили с помощью СЭМ Tescan Vega 3SBH; микрорентгеноспектральный анализ химического состава осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec X-Act (Oxford Instruments, кремниевый дрейфовый детектор). Для достоверности расчета данных энергодисперсионного анализа, площадь спектров составляла минимум 500000 импульсов.

### *Элементный анализ*

Состав стекол по синтезу и по анализу представлен в табл. 1. Как можно видеть, в стеклах с оксидом вольфрама наблюдается тенденция растворения материалов вароч-

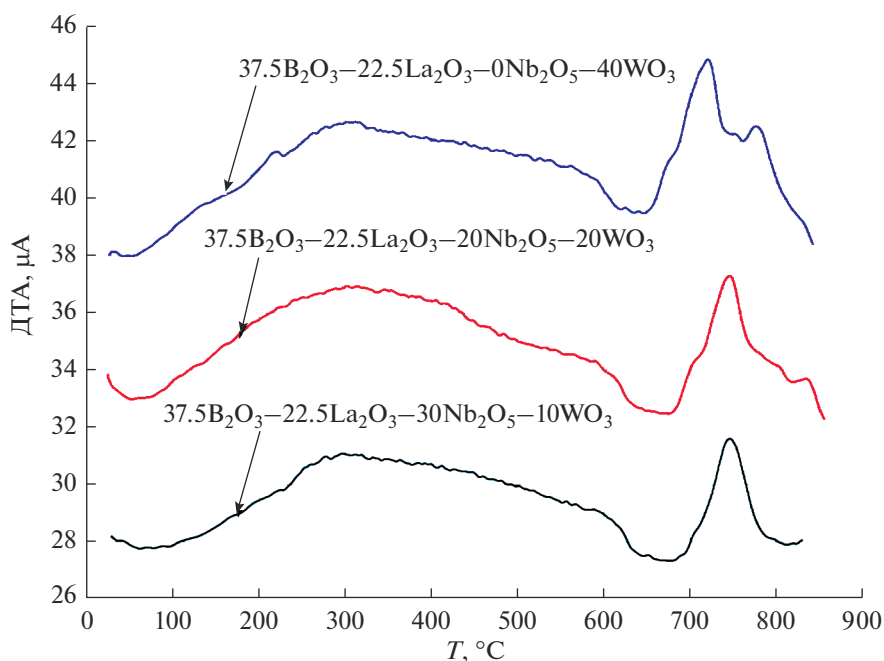
**Таблица 1.** Состав стекол по синтезу и по анализу

Состав по синтезу, мол. %				Состав по анализу, мол. %				
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
37.5	22.5	40	0	53.1	19.9	27.0	0.0	0.0
37.5	22.5	30	10	42.5	17.9	24.4	9.6	5.7
37.5	22.5	20	20	29.6	26.3	21.4	16.4	6.2
37.5	22.5	10	30	45.2	17.0	11.6	13.7	12.5
37.5	22.5	0	40	49.4	15.6	0.0	20.1	14.8

ных тиглей в стекле. Стоит отметить, что с увеличением концентрации оксида вольфрама наблюдается также увеличение содержания оксида алюминия.

*Дифференциальный термический анализ.* Дифференциальный термический анализ показал (рис. 1), что введению оксида вольфрама в состав стекла приводит к смещению температуры стеклования  $T_g$  от 620°C для стекла с 10 мол. % WO<sub>3</sub>, до 590°C при полном замещении Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. С увеличением содержания вольфрама наблюдается уширение экзотермических пиков вплоть до образования второго экзотермического пика для стекла с 40 мол. % WO<sub>3</sub>. Вслед за температурой стеклования, снижается и температура начала кристаллизации стекол  $T_x$ .

РЭМ-фотографии образцов стекол, закристаллизованных при 750°C представлены на рис. 2. Как можно увидеть, с увеличением концентрации оксида вольфрама увеличивается количество игольчатых кристаллов.

**Рис. 1.** ДТА стекол с различным содержанием WO<sub>3</sub>.

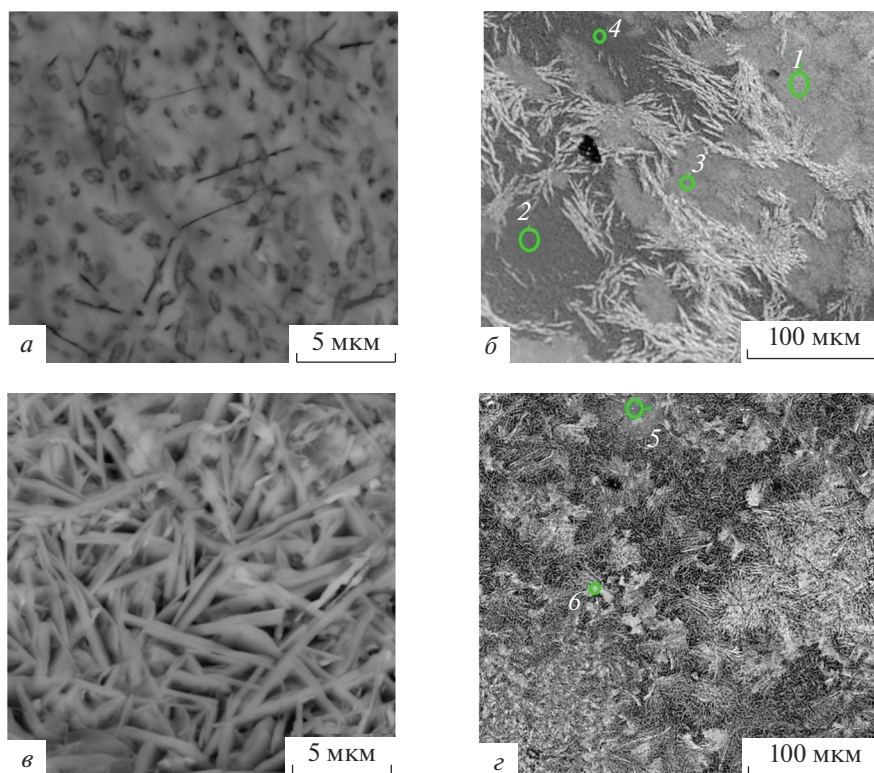
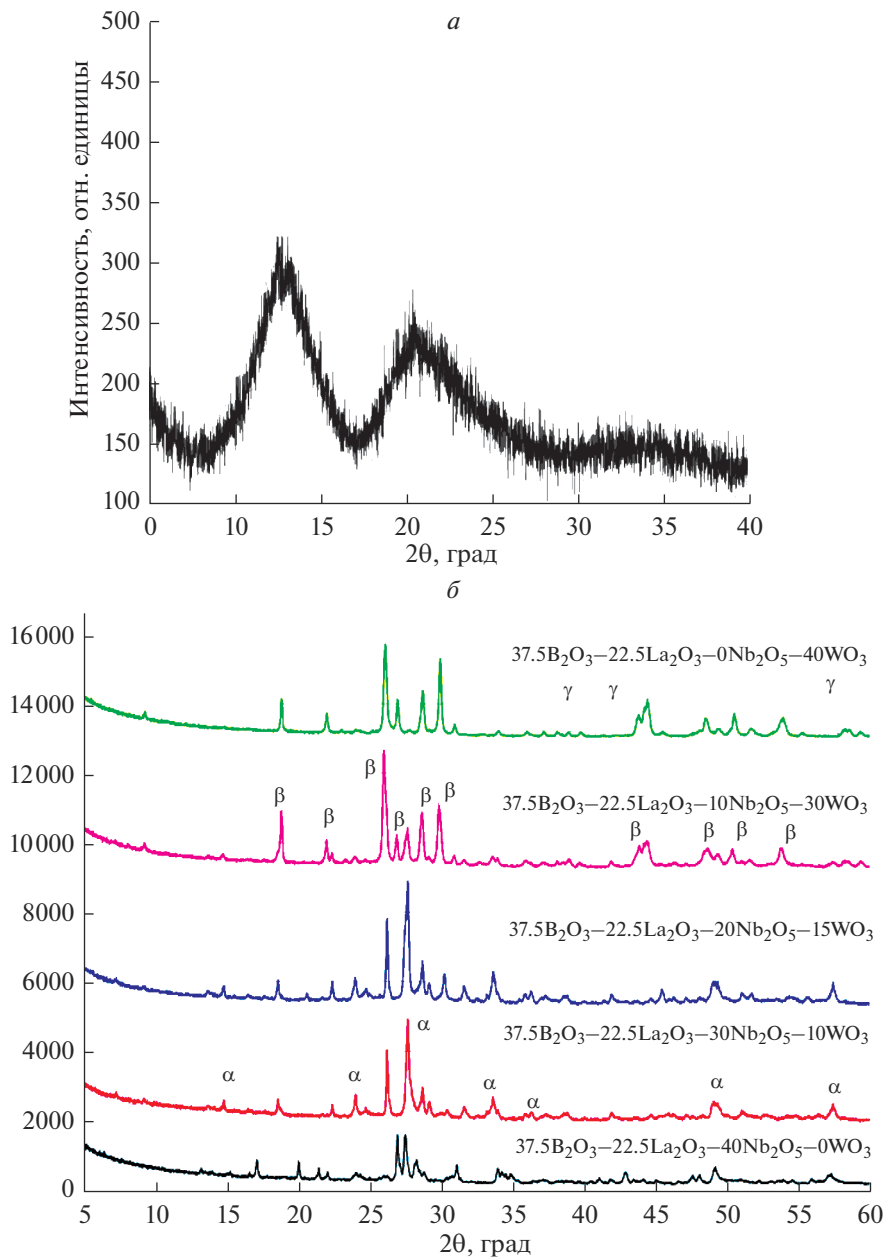


Рис. 2. Фотографии микроструктуры закристаллизованных стекол с 10 (а, б) и 20 мол. %  $WO_3$  (в, г).

Методами рентгенофлуоресцентного микроанализа установлено (табл. 2), что образующиеся игольчатые кристаллы не имеют в своем составе бора. Серые области представляют собой боросодержащую остаточную стеклофазу или закристаллизованные твердые растворы на основе  $LaBO_3$ . Алюминий обнаружен как в фазах содержащих бор, так и в игольчатых кристаллах. Концентрация вольфрама в серых областях значительно ниже, чем в игольчатых кристаллах.

Таблица 2. Микроанализ продуктов кристаллизации

Метка спектра	B, ат. %	O, ат. %	Al, ат. %	Nb, ат. %	La, ат. %	W, ат. %	Всего
$37.5B_2O_3 \cdot 22.5La_2O_3 \cdot 25Nb_2O_5 \cdot 15WO_3$							
1	30.51	59.11	3.19	3.72	2.79	0.67	100.00
2	18.68	64.70	3.45	6.06	5.63	1.49	100.00
3	24.89	63.12	3.21	4.66	3.37	0.75	100.00
4	28.53	57.22	2.20	5.52	5.14	1.39	100.00
$37.5B_2O_3 \cdot 22.5La_2O_3 \cdot 20Nb_2O_5 \cdot 20WO_3$							
5	0.00	75.05	5.63	8.07	8.19	3.06	100.00
6	0.00	71.26	2.33	7.26	13.13	6.02	100.00



**Рис. 3.** Дифрактограмма стекла с 10 мол. %  $\text{WO}_3$  до кристаллизации (*a*), дифрактограммы закристаллизованных стекол с различным содержанием оксида вольфрама, где  $\alpha$  –  $\text{La}_2\text{Nb}_6\text{B}_c\text{Al}_6\text{B}_j\text{O}_g$ ,  $\beta$  –  $\text{La}_x\text{Nb}_y\text{Al}_z\text{W}_n\text{O}_m$ ,  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (*b*).

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 3. Стекло с 10 мол. %  $\text{WO}_3$  демонстрирует абсолютную рентгеноаморфность (рис. 3*a*). Как можно видеть, для стекол без вольфрама (рис. 3*b*) в процессе кристаллизации наблюдается образова-

**Таблица 3.** Стехиометрический состав продуктов кристаллизации стекол при различной концентрации оксида вольфрама

Содержание WO <sub>3</sub>	Оксид	Борат
0WO <sub>3</sub>	LaNbO <sub>8</sub>	LaNbB <sub>6.83</sub> O <sub>7.83</sub>
10WO <sub>3</sub>	La <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.9</sub> Al <sub>0.3</sub> W <sub>0.4</sub> O <sub>7.2</sub>	La <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.9</sub> Al <sub>0.3</sub> W <sub>0.1</sub> B <sub>1.9</sub> O <sub>6.3</sub>
20WO <sub>3</sub>	La <sub>1.1</sub> Nb <sub>0.7</sub> Al <sub>0.4</sub> W <sub>0.5</sub> O <sub>7.2</sub>	La <sub>0.7</sub> Nb <sub>0.7</sub> Al <sub>0.4</sub> W <sub>0.2</sub> B <sub>1.4</sub> O <sub>6.5</sub>
30WO <sub>3</sub>	La <sub>1</sub> Nb <sub>0.5</sub> Al <sub>0.8</sub> W <sub>0.4</sub> O <sub>7.3</sub>	La <sub>0.6</sub> Nb <sub>0.3</sub> Al <sub>0.4</sub> W <sub>0.3</sub> B <sub>3.3</sub> O <sub>5.1</sub>
40WO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>0.6</sub> Al <sub>0.6</sub> W <sub>0.5</sub> B <sub>2.2</sub> O <sub>6.1</sub>

ние кристаллической фазы, чьи дифракционные пики могут быть идентифицированы с использованием международной дифракционной базы ICDD как пики DyBO<sub>3</sub>, HoBO<sub>3</sub>. Учитывая тот факт, что в составе рассматриваемых стекол нет других лантаноидов кроме лантана, можно предположить, что образуемые фазы является боратом LaNbB<sub>6.8</sub>O<sub>7.8</sub>. Также в данном стекле наблюдается образование в процессе кристаллизации оксида лантана ниобия LaNbO<sub>8</sub>.

Для стекол с 10, 15, 30 мол. % WO<sub>3</sub> наблюдается образование параллельных дифракционных пиков, характерных для твердых растворов La<sub>a</sub>Nb<sub>b</sub>W<sub>c</sub>Al<sub>e</sub>B<sub>f</sub>O<sub>g</sub> и La<sub>x</sub>Nb<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>W<sub>1</sub>O<sub>3</sub>. Данные рентгенофлуоресцентного анализа продуктов кристаллизации всех стекол представлены в табл. 3.

Как можно видеть, при увеличении концентрации WO<sub>3</sub> увеличивается содержание вольфрама в образуемых боратах, в то время как в оксидах его концентрация остается постоянной. Как уже отмечалось выше, увеличение концентрации вольфрама приводит к увеличению содержания алюминия в стекле и в продуктах его кристаллизации. Содержание алюминия увеличивается с увеличением концентрации вольфрама. В боратах концентрация алюминия незначительно варьируется и становится равной 6 ат. % лишь при полном замещении оксида ниобия. Стоит отметить, что при 40 мол. % WO<sub>3</sub> в качестве оксидной фазы выделяется корунд, что говорит о том, что содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в La<sub>0.6</sub>Al<sub>0.6</sub>W<sub>0.5</sub>B<sub>2.2</sub>O<sub>6.1</sub> является предельным.

Опираясь на результаты рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа можно утверждать, что экзотермические пики представленные рис. 3 являются комплексными. Образование второго пика для стекла с 40 мол. % WO<sub>3</sub> является следствием кристаллизации оксида алюминия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе синтеза стекол системы 37.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·22.5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(40 – x)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xWO<sub>3</sub> (где x = 10–40 мол. %) в корундовых тиглях при увеличении концентрации вольфрама наблюдается увеличение объемов растворимого оксида алюминия.

Кристаллизация стекол с содержанием оксида вольфрама от 10 до 30 мол. % характеризуется одновременным выделением оксидов La<sub>x</sub>Nb<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>W<sub>1</sub>O<sub>3</sub>, и боратов типа La<sub>a</sub>Nb<sub>b</sub>W<sub>c</sub>Al<sub>e</sub>B<sub>f</sub>O<sub>g</sub>. Данная особенность кристаллизации представленных систем может быть полезной при производстве сложных вольфраматов, содержащих редкоземельные ионы и ионы переходных металлов.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-73-10180).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vernacotola D.E.* Alkali niobium and tantalum silicate glasses and ferroelectric glass-ceramics // *Mech. Corros. Prop. Ser. A, Key Eng. Mater.* 1994. V. 94–95. P. 379–408.
2. *Kamaruddin W.H.A., Rohani M.S., Sahar M.R., Liu Hong, Sang Yuanhua.* Synthesis and characterization of lithium niobium borate glasses containing neodymium // *J. Rare Earths.* 2016. V. 34. № 12. P. 1199–1205.
3. *Töpfer T., Hein J., Philipps J., Ehrh D., Sauerbrey R.* Tailoring the nonlinear refractive index of fluoride-phosphate glasses for laser applications // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2000. V. 71. № 2. P. 203–206.
4. *Nico C., Monteiro T., Graça M.P.F.* Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects // *Prog. Mater. Sci.* Elsevier Ltd. 2016. V. 80. P. 1–37.
5. *Iyer P.N., Smith A.J.* Double oxides containing niobium, tantalum, or protactinium. III. Systems involving the rare earths // *Acta Crystallogr. International Union of Crystallography.* 1967. V. 23. № 5. P. 740–746.
6. *Anokhina E.V., Essig M.W., Day C.S., Lachgar A.*  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ , a novel niobium oxide cluster compound with “Chevrel phase” intercluster connectivity type // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 29. P. 6827–6833.
7. *Osotsi M.I., Macharia D.K., Zhu B., Wang Z., Shen X., Liu Z., Zhang L., Chen Z.* Synthesis of  $\text{ZnWO}_4-x$  nanorods with oxygen vacancy for efficient photocatalytic degradation of tetracycline // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2018. V. 28. № 4. P. 408–415.
8. *Ida T., Shinozaki K., Honma T., Komatsu T.* Synthesis and photocatalytic properties of  $\alpha\text{-ZnWO}_4$  nanocrystals in tungsten zinc borate glasses // *J. Asian Ceram. Soc. Taibah University.* 2014. V. 2. № 3. P. 253–257.
9. *Evans J.S.O., Mary T.A., Sleight A.W.* Negative Thermal Expansion in  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  // *J. Solid State Chem.* 1998. V. 137. № 1. P. 148–160.
10. *Kim E.S., Kim S.H., Lee B.I.* Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of  $\text{CaWO}_4$  ceramics for LTCC applications // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. № 10–11. P. 2101–2104.
11. *Klopp P., Griebner U., Petrov V., Mateos X., Bursukova M.A., Pujol M.C., Sole R., Gavaldà J., Aguilo M., Güell F., Massons J., Kirilov T., Diaz F.* Laser operation of the new stoichiometric crystal  $\text{KYB}(\text{WO}_4)_2$  // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2002. V. 74. № 2. P. 185–189.
12. *Zhang Q., Meng Q., Tian Y., Feng X., Sun J., Lü S.* Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$  and  $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$  nanophosphors prepared via co-precipitation method // *J. Rare Earths. The Chinese Society of Rare Earths.* 2011. V. 29. № 9. P. 815–821.
13. *Yin X., Wang Y., Bai Xi., Wang Yu., Chen L., Xiao Ch., Diwu J., Du Sh., Chai Zh., Albrecht-Schmitt T.E., Wang Sh.* Rare earth separations by selective borate crystallization // *Nat. Publ. Gr. Nature Publishing Group.* 2017. V. 8. P. 1–8.
14. *Wang Y., Honma T., Komatsu T.* Effects of  $\text{WO}_3$  substitution on crystallization behavior and laser patterning in  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glasses // *J. Non. Cryst. Solids.* Elsevier B.V. 2014. V. 383. P. 86–90.
15. *Venkataiah G., Babu P., Martín I.R., Venkata Krishnaiah K., Suresh K., Lavín V., Jayasankar C.K.* Spectroscopic studies on  $\text{Yb}^{3+}$ -doped tungsten-tellurite glasses for laser applications // *J. Non. Cryst. Solids.* Elsevier. 2018. V. 479. № May. P. 9–15.
16. *Iordanova R., Milanova M., Aleksandrov L., Shinozaki K., Komatsu T.* Structural study of  $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  glasses // *J. Non. Cryst. Solids.* Elsevier. 2020. V. 543. № April. P. 120132.
17. *Aleksandrov L., Komatsu T., Iordanova R., Dimitriev Y.* Raman spectroscopic study of structure of  $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glasses with no color and crystallization of  $\text{LaBWO}_6$  // *Opt. Mater. (Amst). Elsevier B.V.* 2011. V. 34. № 1. P. 201–206.
18. *Griffith K.J., Wiaderek K.M., Cibir G., Marbella L.E., Grey C.P.* Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage // *Nature.* Springer US. 2018. V. 559. № 7715. P. 556–563.
19. *Wang W.Q., Yao Z.J., Wang X.L., Xia X.H., Gu C.D., Tu J.P.* Niobium doped tungsten oxide mesoporous film with enhanced electrochromic and electrochemical energy storage properties // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 535. P. 300–307.