



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ

КАТЕДРА “ТЕХНОЛОГИЯ НА СИЛИКАТИТЕ”

Мохамед Собхи Ахмед Ахмед Атаалла

ТЕМА

**“СТЪКЛА И НАНОСТЪКЛОКЕРАМИКИ В ОКСИДНИ СИСТЕМИ С
УЧАСТИЕ НА WO_3 И MoO_3 ЗА ЕКОПРИЛОЖЕНИЯ”**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност: 5.10. Химични технологии (Технология на силикатите,
свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)

Научни ръководители: доц. д-р инж. Анна Станева

проф. дхн. Янко Димитриев

Научен консултант: д-р Маргарита Миланова

Научно жури:

1. Проф. дхн Веселин Димитров – ХТМУ – София, председател, рецензент
2. Проф. дхн Янко Димитриев - ХТМУ - София
3. Доц. д-р Елена Кашчиева – ХТМУ - София
4. Проф. д-р Даниела Ковачева – ИОНХ –БАН, рецензент
5. Доц. д-р инж. Сашо Василев – ИЕЕС –БАН

София, 2016

Дисертационният труд е написан на 125 страници, съдържа 48 фигури и 14 таблици. Цитирани са 213 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Технология на силикатите“, състояло се на 01 .10.2015 г.

Публичната защита ще се проведе на 25. 01. 2016 г. от 14:00 часа в зала 424, сграда „А“ на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности“, стая 406, етаж 4, сграда „А“ на ХТМУ.

У в о д

WO_3 и по-сложни кристални волфраматни оксидни фази са обект на многогодишен изследователски интерес, поради интересните свойства, които те притежават и потенциалните възможности за създаването на многофункционални, перспективни материали. WO_3 е широко използван в газ-сензорната технология и показва много добри резултати при регистриране на NH_3 , H_2S , NO_2 и N_2 . Редкоземните волфраматни ($\text{ARe}(\text{WO}_4)_2$, $\text{A}=\text{K}^+$, Na^+ ; $\text{Re}=\text{Y}$, La , Gd , Tm) са известни, като активни оптични и луминесцентни материали. MWO_4 ($\text{M}=\text{Zn}$, Pb , Cd , Ca , Sr , Ba) намират приложение като катализатори и сензори за влага. $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{R}=\text{Al}$, In , Sc , Y , Er-Lu) се характеризират с висока йонна проводимост, което ги прави потенциални кандидати за твърди електролити в литиеви-йонни батерии.

През последните години, интензивно се изследват стъкла и стъклокерамики, съдържащи WO_3 , поради техните специфични, термични, механични, електрични и оптични свойства, дължащи се на присъствието на волфрамови йони в аморфната мрежа. Ролята на WO_3 в стъкла с негово участие е сложна, поради високата му кристализационна способност. WO_3 е условен стъклообразувател и не може да формира аморфна мрежа самостоятелно при ниски скорости на охлаждане. Неговата стъклообразуваща способност значително се подобрява с добавяне на допълнителни компоненти. Синтезирани са стъкла, съдържащи WO_3 в широки концентрационни области, в бинарни и по-сложни системи с участие на класически стъклообразуватели като P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 и Sb_2O_3 . Определена е широка област на стъклообразуване, обхващаща състави съдържащи 8÷50 mol% WO_3 в системата $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$. Прилагайки високи скорости на охлаждане, са получени стабилни стъкла с висока концентрация на WO_3 , в комбинация с оксиди на алкални метали ($\text{R}_2\text{O-WO}_3$; $\text{R}=\text{Li}$, K , Na , Rb , Cs), оксиди на редкоземни елементи $\text{WO}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Nd}$, Sm , Eu , Gd , Dy , Ho), и с Al_2O_3 , както в трикомпонентната система $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, в които WO_3 изпълнява ролята на основен стъклообразувател. Стъкла с високо съдържание на WO_3 , между 60-75 mol% са синтезирани в многокомпонентни системи, с участие на други нетрадиционни стъклообразуващи оксиди, като V_2O_5 , MoO_3 , Bi_2O_3 . Литературните данни, показват, че стъклообразуването в комплексни системи, където WO_3 е основен

мрежообразувател не е достатъчно добре изучено. Изследването на тенденцията към стъклообразуване в нови системи, с високо съдържание на WO_3 ще разшири възможностите за получаване на стъкла и стъклокерамики с интересни свойства и потенциални възможности за приложения. От друга страна, литературният обзор показва, че структурата на волфраматните стъкла, и по-специално координационното състояние на W атом не е изяснено. Все още стои открит въпросът, дали само WO_6 октаедри, участват в изграждането на волфраматната аморфна мрежа, или в структурата на стъклата, W атоми присъстват под формата на WO_6 октаедри и WO_4 тетраедри.

Анализът на литературните данни, показва, че изучаване на стъклообразуването във волфраматни системи представлява интерес от една страна поради съществуващите нерешени структурни проблеми, а от друга страна, поради възможността за получаване на нови многофункционални материали с широки потенциални възможности за практическо приложение.

Разработената дисертация представлява едно продължение и развитие на изследванията свързани със стъклообразуването в нови системи с участие на нетрадиционни стъклообразуватели, провеждани от няколко години от колектив между института по обща и неорганична химия-БАН и химикотехнологичен и металургичен университет-София.

Основната цел на настоящата дисертационна работа е да се синтезират стъкла и стъклокерамики с високо съдържание на WO_3 в системите $\text{ZnO-WO}_3\text{-Re}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, ($\text{Re}=\text{Nd}$ and La) и да се изследват техните газ-сензорни свойства за влага и амоняк.

За постигане на така поставената цел, бяха формулирани следните основни задачи:

- Изследване на стъклообразуването и фазообразуването на състави с високо съдържание на WO_3 в системите $\text{ZnO-WO}_3\text{-Re}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, ($\text{Re}=\text{Nd}$, La).
- Изследване на термичната стабилност и кристализационната способност на получените стъкла в системите $\text{ZnO-WO}_3\text{-Re}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, ($\text{Re}=\text{Nd}$, La).
- Изясняване на основните структурни единици, които участват в изграждане мрежата на получените стъкла.

- Изследване на газ-сензорните свойства на материали на основата на WO_3 - и ZnO , получени по метода на преохладената стопилка, чрез контролирана кристализация и чрез механохимичен синтез за влага и амоняк.

1. Експериментална методика

1. 1. Метод на преохладената стопилка

Стъклообразуването в системите $\text{ZnO-WO}_3\text{-Re}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, ($\text{Re}=\text{Nd}$ and La) е изследвано по метода на преохладената стопилка, прилагайки две скорости на охлаждане - $10^1\text{-}10^2\text{K/s}$, чрез изливане на стопилката и притискане между две медни плочи и чрез ролкова охладителна техника - $10^3\text{-}10^4\text{K/s}$. Всички състави от изследваните системи са получени от химически чисти оксиди WO_3 , Al_2O_3 , ZnO , Nd_2O_3 и La_2O_3 . Хомогенизираните шихти от изходните суровини са топени за 20 минути, в платинови тигли, в лабораторна силитова пещ, във въздушна среда при 1240°C .

Аморфността на образците е установена с рентгенофазов анализ (РФА). (Bruker D8 Advance diffractometer, using $\text{Cu K}\alpha$ radiation). Чрез диференциално-термичен анализ (ДТА) (LABSYSTM EVO) са установени основните параметри на стъкловидното състояние. Структурата на стъклата е изследвана с инфрачервена спектроскопия (ИЧ) (Varian 660 FTIR spectrometer), Раманова спектроскопия (Jobin-Yvon Horiba (LABRAM HR-800)), дифузно-отражателна УВ-видима спектроскопия (UV-vis) (Evolution 300 UV-vis Spectrophotometer) и Ренгенова-фотоелектронна спектроскопия (РФА) (ESCALAB Mk II (VG Scientific)).

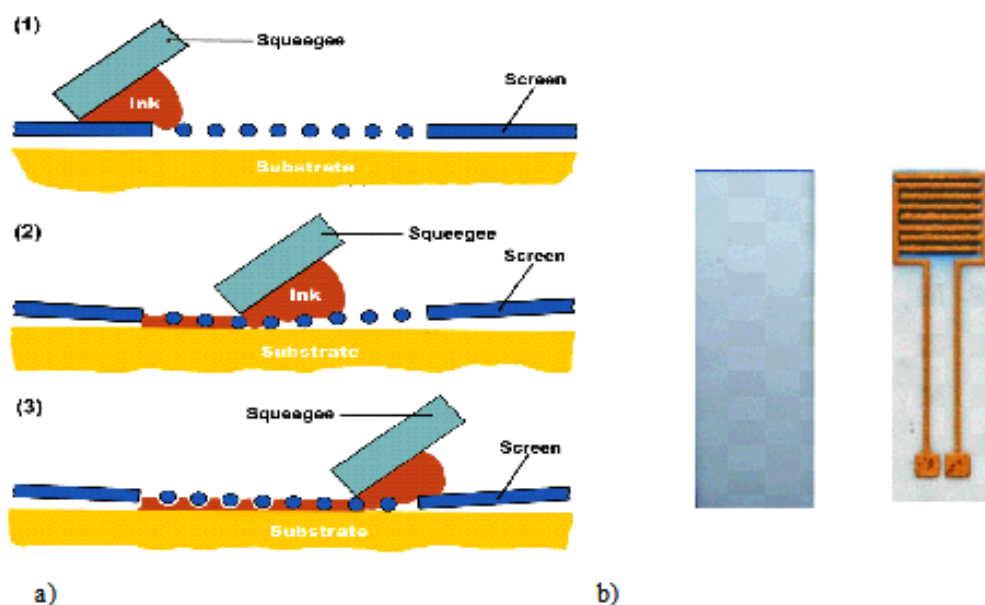
1. 2. Механохимичен синтез

Чрез механохимично активиране е получен образец с високо съдържание на ZnO в системата $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Смес от ZnO , Nd_2O_3 и WO_3 с номинален състав $90\text{ZnO}.5\text{WO}_3.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ беше подложена на интензивна механична обработка в планетарна топова мелница (Fritsch) за 60 минути във въздушна среда. Изходната проба беше поставена в стоманени контейнери. Бяха използвани топки с диаметър от 5 mm, в тегловно съотношение топки/проба-10:1.

1.3. Приготвяне на газ-сензори на основата на WO_3 и на основата на ZnO , чрез „screen printing technique”. Тестване на газ-сензорните им свойства за влага и амоняк.

Изследванията на газ-сензорните свойства на избрани състави от системата $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, са проведени във факултета по наука и технология на политехническият университет в град Торино, Италия. Газ-

сензори на основата на WO_3 и на основата на ZnO , бяха приготвени, чрез „screen printing technique” (Фигура 1). Методът включва следните два етапа: 1) златен електрод, използван като проводник се „отпечатва” върху $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ подложка, използвайки гумена ролка и стоманена мрежичка. След сушене в продължение на една нощ, така приготвения „отпечатан” златен електрод се налява за 18 минути при 520°C , за да се оптимизира електронната проводимост на електрода; 2) вторият етап при приготвяне на сензорите включва, отпечатването на слой, съдържащ сензорния материал.



Фиг. 1. а) Основните етапи на приготвяне на газови сензори- „screen – printing” процес; б) стъпки за конструиране на газ сензори.

Суспензия, получена чрез смесването на 2 г проба от изследвания материал и подходящо количество етиленгликолмонобутил етер (Emflow, Emca Remex, USA), в който поли-винил-бутирал-ко-винил ацетат (PVB, Aldrich, USA), действа като лепило, се „отпечатва” ръчно върху стоманената мрежа на златния електрод. По този начин се получава порьозен тънък филм с дебелина около $30\text{-}40\mu\text{m}$ и площ от около 1 cm^2 . За да се подобри адхезията, между тънкия филм и електрода, към тънките филми, съдържащи материали с високо съдържание на WO_3 е добавен WO_3 , получен по зол-гел метод, а към тънките

филми, в които активната фаза е материал с високо съдържание на ZnO, съответно ZnO, получен чрез зол-гелен синтез.

Всички тестове за влажност и амоняк (NH₃) на сензорите са извършени с помощта на лабораторна апаратура за тяхното изпитване, изработена от термо-камера, работеща при 25°C, в която относителната влажност (RH) може да варира между 0 и 96%, а концентрация на NH₃ между 0 и около 75 ррт. Лабораторната апаратура за тестване на сензорите се калибрира, за да се осигури постоянен поток на въздуха по време на електрическите измервания и относителната влажност (RH) се променя чрез стъпки, от 3 минути. На всеки тестван сензор, се прилага външно променливо напрежение (3.6 V при честота 1 kHz), което действа като променливо съпротивление на електрическата верига, описана по-горе. Чувствителността на сензор, (SR), изразена в %, се определя като относителна промяна на изходното съпротивление в сравнение със съпротивлението, измерено в атмосфера на газ:

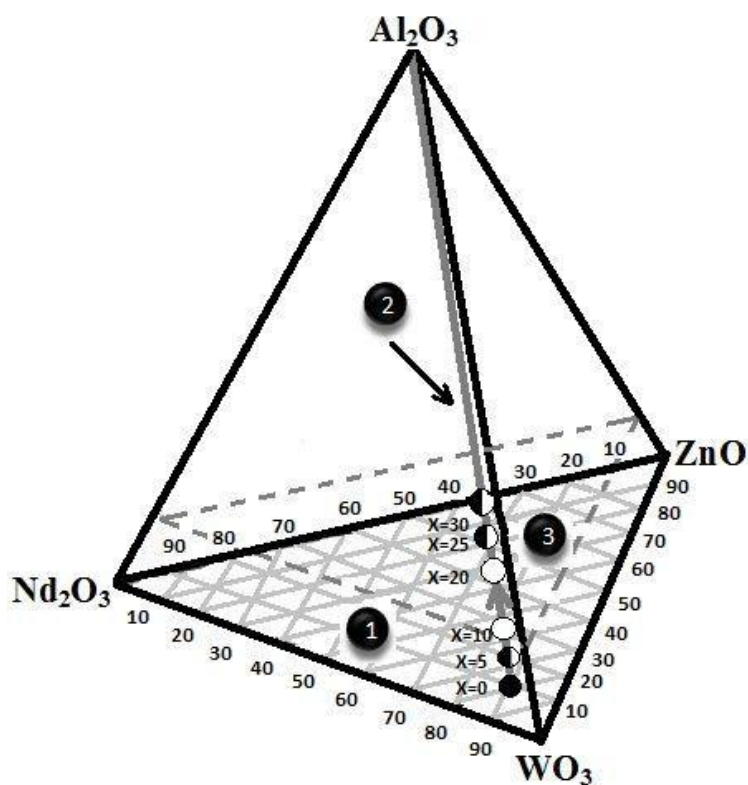
$$SR (\%) = 100 \times \frac{|R_0 - R_g|}{R_0} \quad (1)$$

където R_0 е изходното съпротивление във въздушния поток и R_g е съпротивлението в газова атмосфера до равновесие, т.е. до насищане на активните повърхности

2. Експериментални резултати

2.1. Стъклообразуване и кристализация на стъкла в системата $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

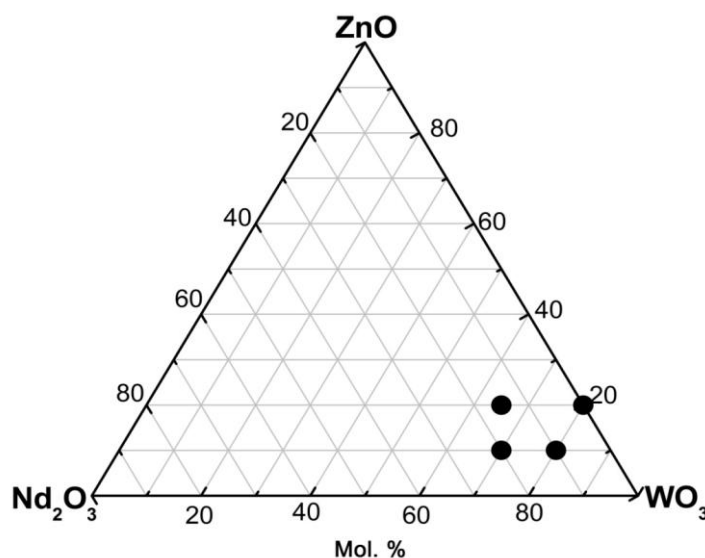
Изследвана е стъклообразуващата способност на различни състави с високо съдържание на WO_3 в три секции от многокомпонентната система $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Фигура 2. представя трите различни секции, в които е изследвана тенденцията към стъклообразуване. Секция 1, включва състави с високо съдържание на WO_3 в трикомпонентната система $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Секция 2 - $(100-x) (0.8\text{WO}_3.0.1\text{ZnO}.0.1\text{Nd}_2\text{O}_3).x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x=5\text{-}30 \text{ mol\%}$, включва състави с високо съдържание на WO_3 , където съотношението между трите оксида $\text{WO}_3/\text{ZnO}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ се запазва постоянно, докато, количеството на Al_2O_3 варира в границите от 5 до 30 mol%. Секция 3 - $90(x\text{WO}_3.y\text{ZnO}.z\text{Nd}_2\text{O}_3).10\text{Al}_2\text{O}_3$, представлява област от състави, богати на WO_3 , с вариращо съотношение на трите оксида WO_3 , ZnO и Nd_2O_3 и постоянна концентрация на Al_2O_3 от 10 mol%.



Фиг. 2. Секции от системата $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, в които е изследвана стъклообразуващата тенденция: **1)** $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3$ (секция 1); **2)** $(100-x) (0.8\text{WO}_3.0.1\text{ZnO}.0.1\text{Nd}_2\text{O}_3).x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x=5\text{-}30 \text{ mol\%}$ (секция 2); **3)** $90(x\text{WO}_3.y\text{ZnO}.z\text{Nd}_2\text{O}_3).10\text{Al}_2\text{O}_3$ (секция 3)

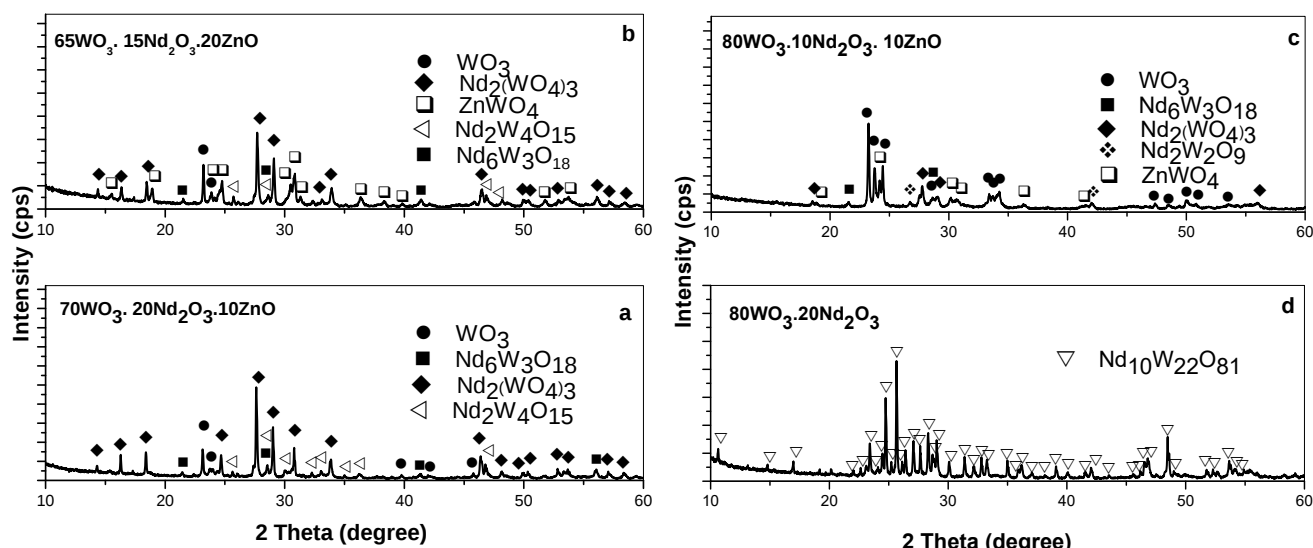
ZnO-WO₃-Nd₂O₃ (секция 1). Стъкла в бинерните системи WO₃-ZnO, WO₃-Nd₂O₃ и WO₃-Al₂O₃ не бяха получени при приложените експериментални условия. Изследваните състави от трикопонентната система ZnO-WO₃-Nd₂O₃ са

посочени на триъгълната диаграма, показан на фигура 2. Според данните от рентгено-фазовият анализ, представен на фигура 3, не се образуват стъкла, след преохлаждане на стопилки с избраните номинални състави. При приложените неравновесни условия на синтез се получават полифазни, кристални продукти, в които бяха идентифицирани следните кристални фази: WO₃-JCPDS-00-



Фиг. 3. Закалени състави от стопилка в системата ZnO-WO₃-Nd₂O₃

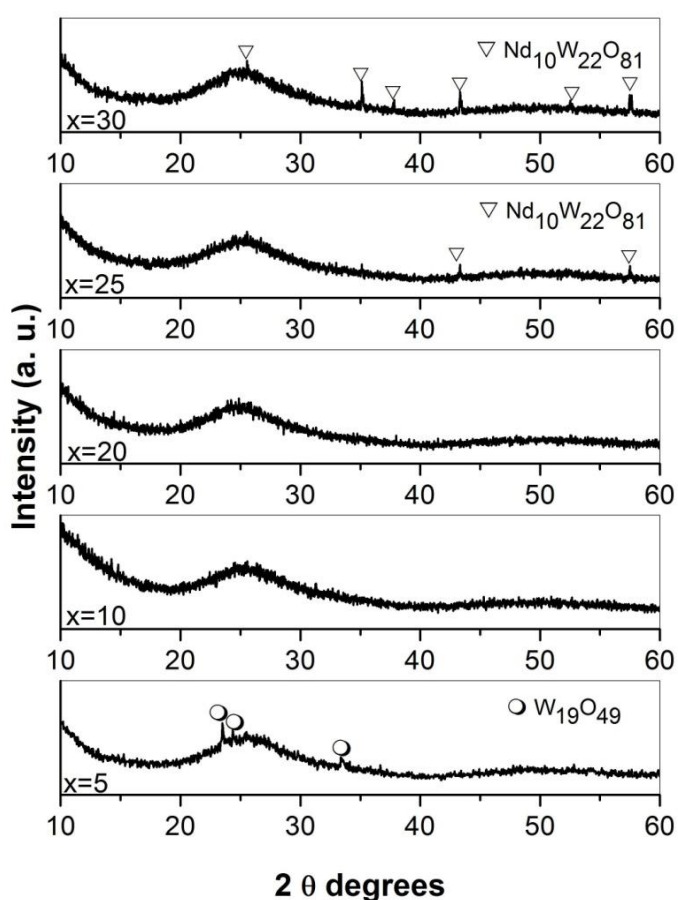
020-1323; Nd₂(WO₄)₃-JCPDS-00-019-0829; ZnWO₄-JCPDS-01-073-0554; Nd₂W₄O₁₅-JCPDS-00-035-0161; Nd₆W₃O₁₈-JCPDS-00-032-0688. Синтезиран е монофазен, кристален Nd₁₀W₂₂O₈₁ (JCPDS-01-070-2755) от преохладена стопилка с евтектичен състав 80WO₃.20Nd₂O₃ в системата WO₃-Nd₂O₃.



Фиг. 4. Дифрактограми на кристализирани образци от секция 1-ZnO-WO₃-Nd₂O₃, получени чрез притискане (скорост на охлаждане 10¹-10² K/s) (a), (b) и чрез ролкова охлаждаелна техника (скорост на охлаждане 10³-10⁴ K/s) (c), (d).

(100-x)(0.1ZnO.0.8WO₃.0.1Nd₂O₃).xAl₂O₃, x=5-30 mol % (секция 2).

Във втората секция на четирикомпонентна система, са изследвани състави с високо съдържание на WO₃, в които съотношението между ZnO, WO₃ и Nd₂O₃ се запазва постоянно, докато количеството на Al₂O₃ варира в границите от 5 до 30 mol%. Данните от рентгенофазовият анализ, показват, че внасянето на малки количества Al₂O₃ значително подобрява стъклообразуващата способност на съставите. В дифрактограмите на преохладени състави (Фиг. 5) , съдържащи 5 mol% Al₂O₃, се наблюдава аморфно хало и дифракционните пикове на W₁₉O₄₉ (JCPDS-01-073-2177).

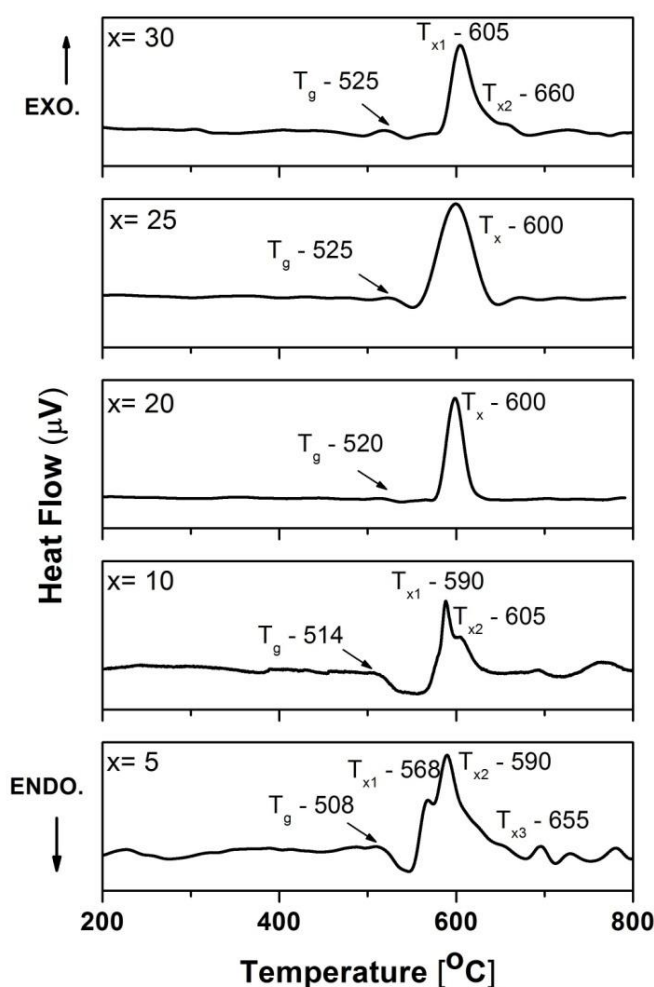


Фиг. 5. Дифрактограми на стъкла и стъкло-кристални образци в секция 2 - (100-x)(0.8 WO₃.0.1Nd₂O₃.0.1ZnO).xAl₂O₃, x=5-30 mol% , получени по метода на преохладена стопилка чрез притискане

Рентгеноаморфни образци са получени при охлаждане на стопилки, съдържащи 10 и 20 mol% Al₂O₃. По нататъшното увеличаване на съдържането на Al₂O₃ влошава стъклообразуването. Nd₁₀W₂₂O₈₁(JCPDS-01-070-2755) е

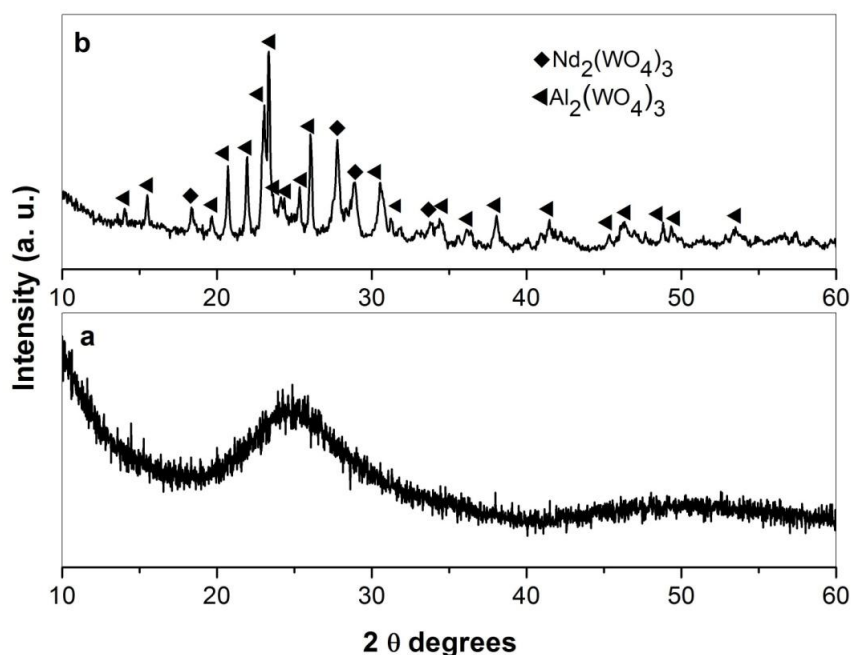
идентифициран като кристална фаза в стъкло-кристални материали, получени от стопилка, съдържаща 30 mol% Al_2O_3 .

Чрез диференциално-термичен анализ са установени основните параметри на стъкловидното състояние. ДТА-криви на получените стъкла са показани на фигура 6. Аморфните образци се характеризират с температура на застъкляване - T_g в интервала 508-525°C и температури на кристализация - T_x , над 590°C. На ДТА-кривите на повечето стъкла се наблюдават два екзотермични ефекта, които са в резултат на образуването на две кристални фази в процеса на нагряване. Температурната разлика $\Delta T = T_x - T_g$ е в интервала 60 ÷ 80°C, което е указание за добра термична стабилност на получените стъкла.



Фиг. 6. ДТА криви на стъкла, получени в секция 2- (100-x)(0.1ZnO.0.8WO₃.0.1Nd₂O₃).xAl₂O₃, x=5-30 mol% от изследваната система.

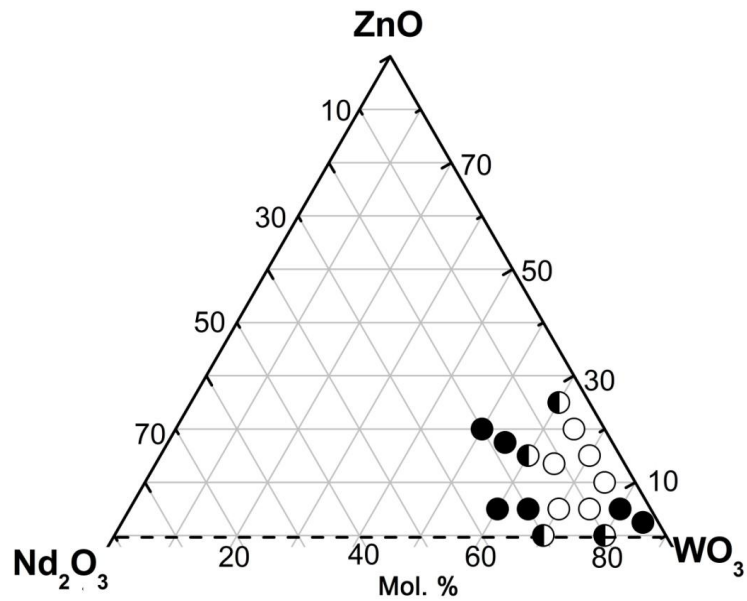
Данните от ДТА анализът са потвърдени и чрез принудителна кристализация на избрани състави стъкла от разглежданата секция. Две фази: $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ (JCPDS-01-081-2415), и $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ (JCPDS-00-019-0829) изкристализират след термично третиране на изходното стъкло с номинален състав $8\text{ZnO}.64\text{WO}_3.8\text{Nd}_2\text{O}_3.20\text{Al}_2\text{O}_3$ за 6 часа при температура, около първия кристализационен пик (600°C) (фигура 7).



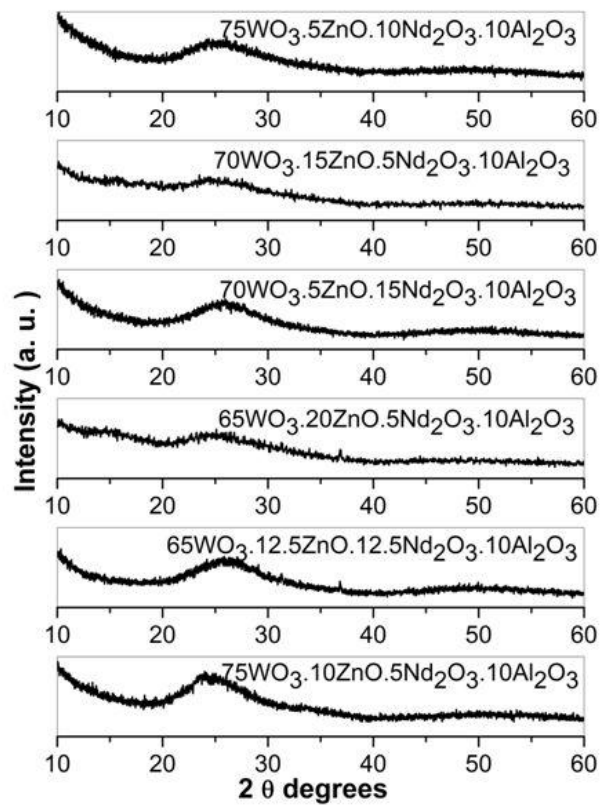
Фиг. 7. Дифрактограми на: **a)** $8\text{ZnO}.64\text{WO}_3.8\text{Nd}_2\text{O}_3.20\text{Al}_2\text{O}_3$ стъкло; **b)** стъкло, термично третирано за 5 часа при 600°C .

$90(x\text{ZnO}.y\text{WO}_3.z\text{Nd}_2\text{O}_3).10\text{Al}_2\text{O}_3$ (секция 3).

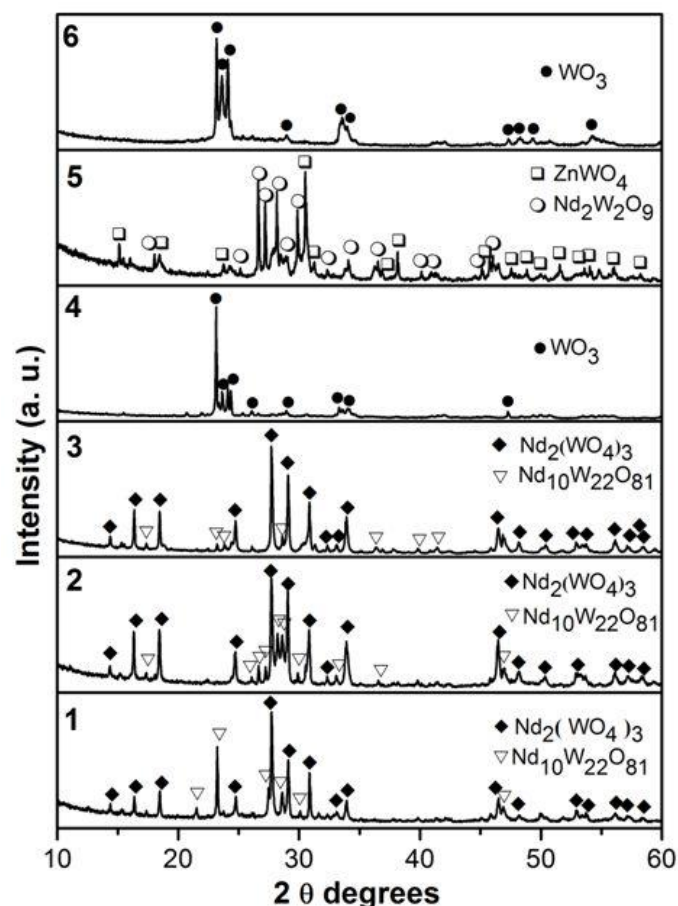
Определена е областта на стъклообразуване в третата секция от състави, с постоянно съдържание на Al_2O_3 от 10 mol% (Фиг. 8). Хомогенни стъкла са получени от стопилки, съдържащи между 65 и 75 mol% WO_3 . Аморфността на образците е потвърдена с рентгенофазов анализ (Фиг. 9). Няколко кристални фази (WO_3 -JCPDS-00-020-1323 и JCPDS-83-049; ZnWO_4 -JCPDS-01-073-0554; $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ -JCPDS-00-019-0829; $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ -JCPDS-00-023-1268 и $\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ -JCPDS-01-070-2755) са идентифицирани в кристализирани образци, извън областта на стъклообразуване (Фиг. 10). Както се вижда от дифрактограмите, различни неодимови волфрамати са преобладаващите фази, които се отделят в процеса на преохлаждане.



Фиг. 8. Област на стъклообразуване в секция 3 - $90(x\text{ZnO}.y\text{WO}_3.z\text{Nd}_2\text{O}_3).10\text{Al}_2\text{O}_3$ на изследваната система: (○) стъкла; (◐) стъкло + кристали; (●) кристали.

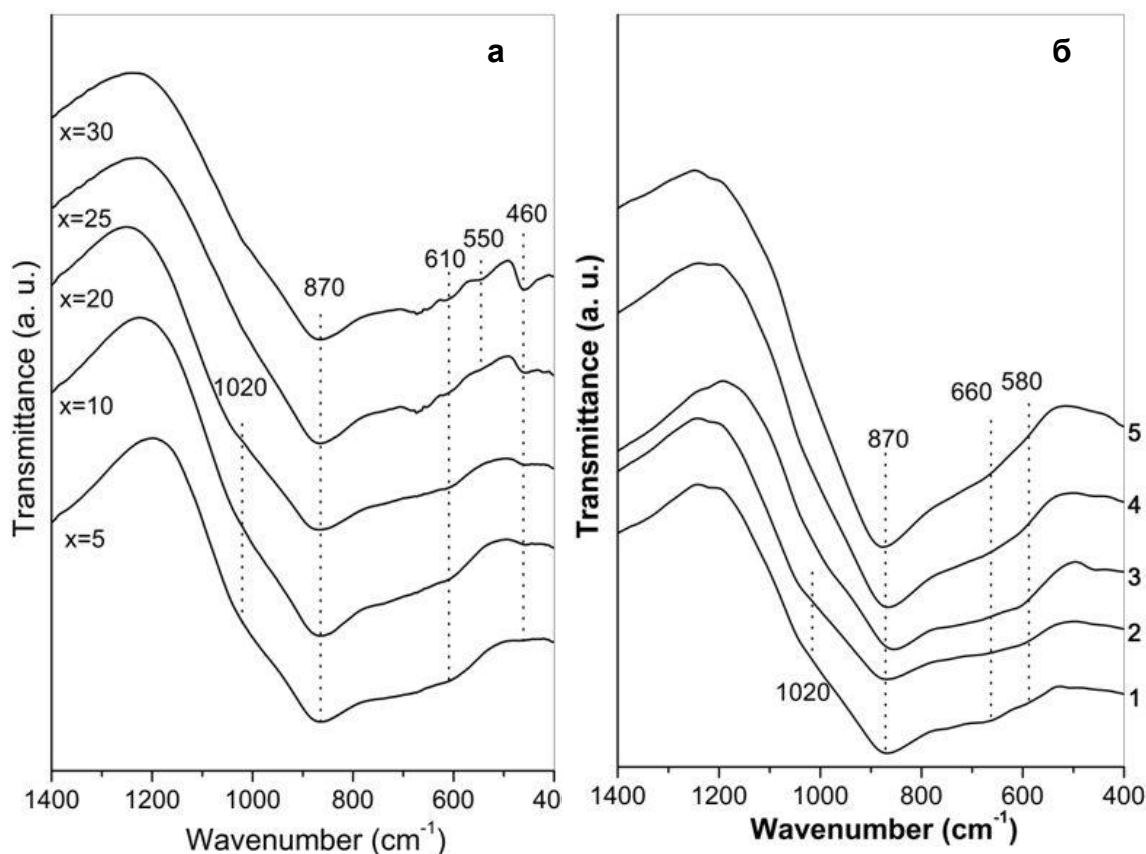


Фиг. 9. Дифрактограми на стъкла от секция 3 - $90(x\text{ZnO}.y\text{WO}_3.z\text{Nd}_2\text{O}_3).10\text{Al}_2\text{O}_3$ на изследваната система.



Фиг. 10. Дифрактограми на кристализирани образци, в секция 3 - $90(x\text{ZnO}.y\text{WO}_3.z\text{Nd}_2\text{O}_3).10\text{Al}_2\text{O}_3$ на изследваната система: **1-** $65\text{WO}_3.5\text{ZnO}.20\text{Nd}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3$; **2-** $60\text{WO}_3.5\text{ZnO}.25\text{Nd}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3$; **3-** $55\text{WO}_3.17.5\text{ZnO}.17.5\text{Nd}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3$; **4-** $85\text{WO}_3.2.5\text{ZnO}.2.5\text{Nd}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3$; **5-** $50\text{WO}_3.20\text{ZnO}.20\text{Nd}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3$; **6-** $80\text{WO}_3.5\text{ZnO}.5\text{Nd}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3$.

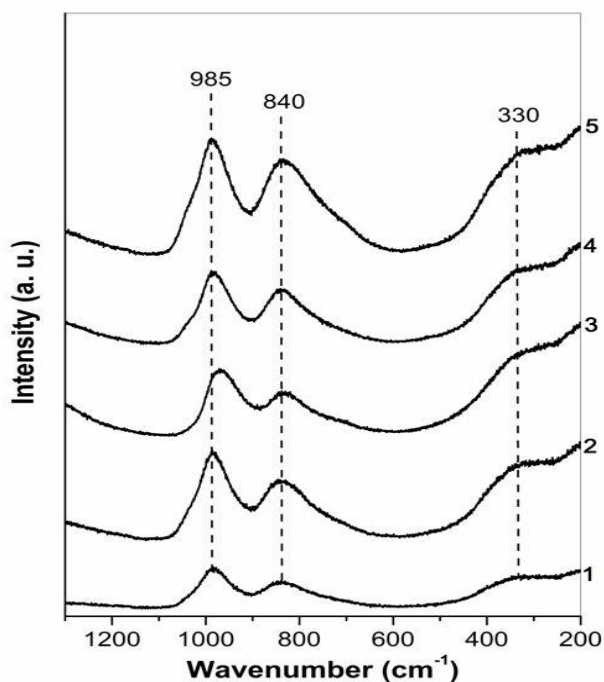
Структурата на получените стъкла в системата $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ е изследвана с помощта на инфрачервена спектроскопия, Раманова спектроскопия, дифузно-отражателна УВ-видима спектроскопия и рентгенова-фотоелектронна спектроскопия. Фигура 11, а, б показва инфрачервените спектри на стъклата, получени в секциите 2 и 3 на изследваната система. Спектрите се характеризират с наличие на високочестотно рамо при 1020 cm^{-1} , силно интензивна ивица при 870 cm^{-1} и две, недобре разрешени ивици в областта $660\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. В спектрите на стъклата от секция 2, се наблюдава и ивица при 460 cm^{-1} , чийто интензитет расте, с нарастване на съдържанието на Al_2O_3 .



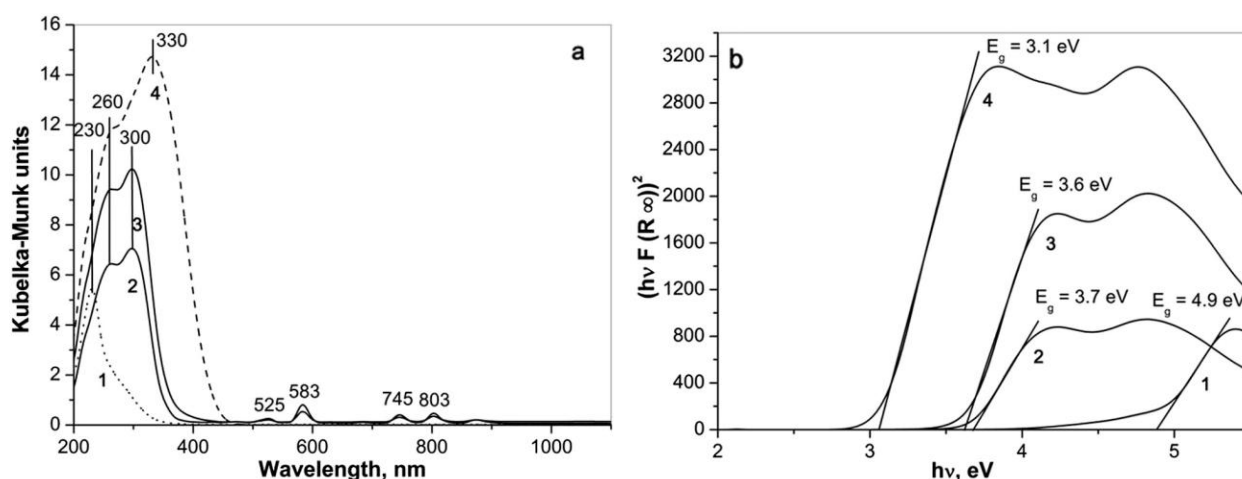
Фиг. 11, а) ИЧ спектри на стъкла от секция 2- $(100-x)(0.8\text{WO}_3 \cdot 0.1\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{ZnO}) \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x=5-30$ mol% ; **б)** ИЧ спектри на стъкла от секция 3-90 $(x\text{ZnO} \cdot y\text{WO}_3 \cdot z\text{Nd}_2\text{O}_3) \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$: **1**- $65\text{WO}_3 \cdot 20\text{ZnO} \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$; **2**- $70\text{WO}_3 \cdot 15\text{ZnO} \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$; **3**- $70\text{WO}_3 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 15\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$; **4**- $75\text{WO}_3 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$; **5**- $75\text{WO}_3 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$

Рамановите спектри на избрани състави стъкла от изследваната система са показани на фигура 12. Всички спектри се характеризират с широки ивици при 985 cm^{-1} , 840 cm^{-1} и при 330 cm^{-1} .

Фиг. 12. Раманови спектри на стъкла от секция 3-90 $(x\text{ZnO} \cdot y\text{WO}_3 \cdot z\text{Nd}_2\text{O}_3) \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$: **1**- $65\text{WO}_3 \cdot 20\text{ZnO} \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$; **2**- $70\text{WO}_3 \cdot 15\text{ZnO} \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$; **3**- $70\text{WO}_3 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 15\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$; **4**- $75\text{WO}_3 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$; **5**- $75\text{WO}_3 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$

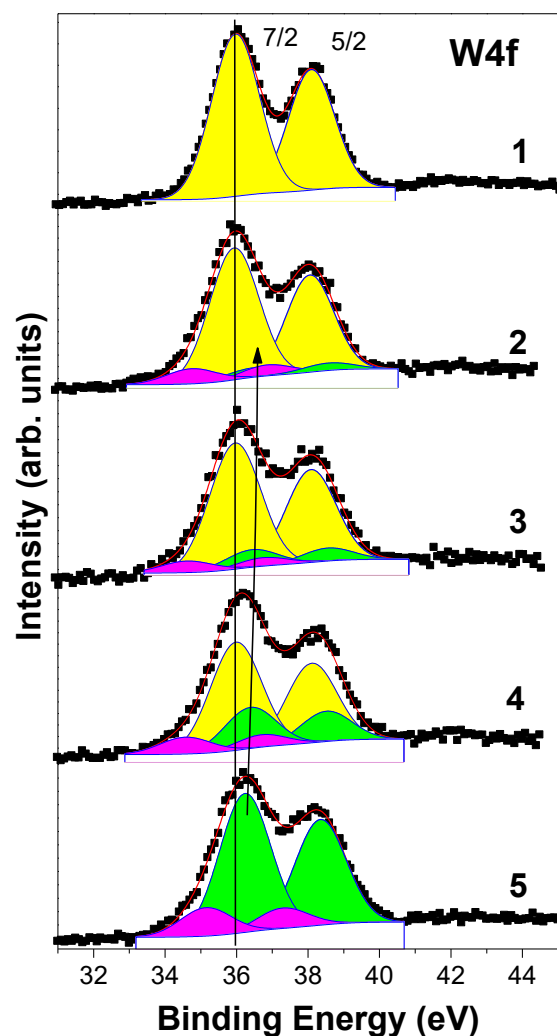


Структурата на стъклата е изследвана и чрез дифузно-отражателна УВ-видима спектроскопия (UV-vis). Фигура 13, а представя дифузно-отражателни спектри във видимата област на избрани състави стъкла от системата $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, спектъра на чист WO_3 , използван като стандарт за октаедрично координиран волфрамов атом и спектъра на $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ използван като стандарт за тетраедрично координиран волфрамов атом. Във всички спектри се наблюдават абсорбционни максимуми в областта 220-330 nm и няколко пика във видимата област на спектъра (525, 583, 745 and 803 nm). Оптичната ширина на забранената зона (E_g) на горепосочените образци, определена по уравнението на Таук е дадена на фигура 13, b.



Фиг. 13. а) Дифузно-отражателни спектри във видимата област на: 1) $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, 2) $65\text{WO}_3 \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{ZnO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ стъкло, 3) $765\text{WO}_3 \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ стъкло, 4) WO_3 ; **б)** Дифузно-отражателни спектри във видимата област и E_g стойности на същите образци.

Структурна информация, е получена и чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС). На фигура 14 са сравнени W4f спектри на избрани състави стъкла от системата $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ със спектри на чист WO_3 и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, използвани като референтни фази за доказване, съответно на наличие на октаедрично (WO_6) и тетраедрично (WO_4) координирани спрямо кислорода волфрамови атоми. Данните от РФС анализ са обобщени в Таблица 1.



Фиг. 14. *W4f* фотоелектронни спектри на: 1) WO_3 ; 2) $65\text{WO}_3 \cdot 20\text{ZnO} \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ стъкло; 3) $70\text{WO}_3 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 15\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ стъкло; 4) $75\text{WO}_3 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ стъкло; 5) $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$

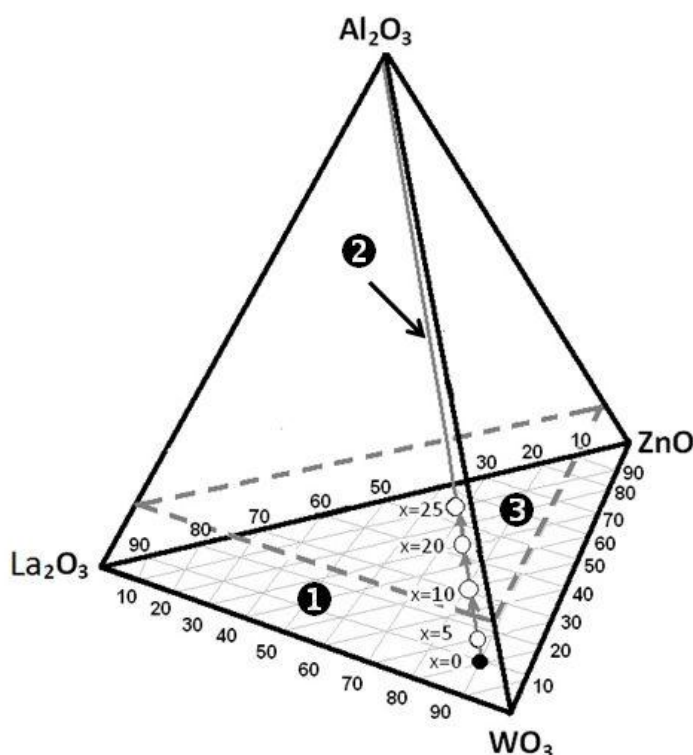
Таблица 1. Стойностите на свързващата енергия на $\text{W}4f_{7/2}$ нивото (в eV) и концентрации (в at.%) на W атоми в различно координационно състояние в стъкла и кристални фази от системата $\text{WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$.

Образец	Свързваща енергия (eV) Концентрация (at%)	окта- W^{6+}	тетра- W^{6+}	$\text{W}^{5+}(\text{W}^{4+})$
$\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$	eV at. %	-	36.3 83.0	35.1 17.0
$75\text{WO}_3 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$	eV at. %	36.0 64.9	36.4 24.9	34.6 10.2
$70\text{WO}_3 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 15\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$	eV at. %	36.0 80.9	36.4 11.6	34.6 7.5
$65\text{WO}_3 \cdot 20\text{ZnO} \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$	eV at. %	35.9 83.3	36.45 6.7	34.75 10.0
WO_3	eV at. %	35.9 100	-	-

W4f фотоелектронният спектър на чистия WO_3 показва единичен пик при 35.9 eV. W4f спектърът на $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ е разложен с два пика с максимуми при 36.3 eV и при 35.1 eV. W4f фотоелектронните линии на стъклата се състоят от три компонента, със свързващи енергии съответно при 35.9 - 36.0 eV; 36.4 - 36.45 eV и 34.6 - 34.75 eV.

2.2. Стъклообразуване и кристализация на стъкла в системата $\text{ZnO-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

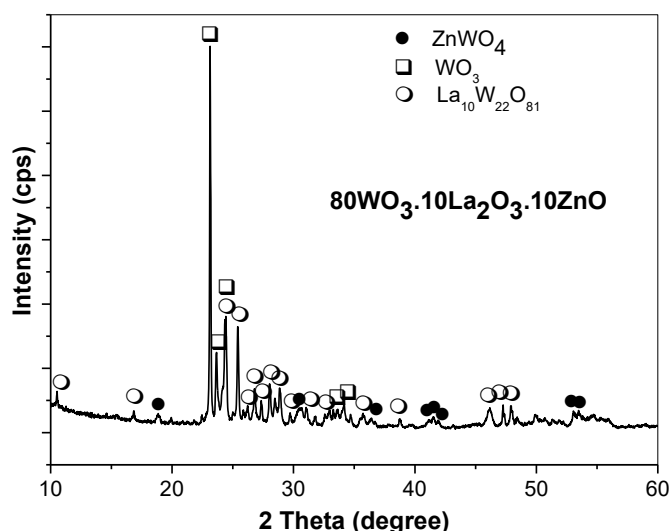
По метода на преохладената стопилка, е изследвана стъклообразуващата способност на избрани състави в три секции: $\text{WO}_3\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (секция 1); $(100-x)(0.8\text{WO}_3.0.1\text{ZnO}.0.1\text{La}_2\text{O}_3).x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x=5\text{-}25$ mol% (секция 2) и $90(x\text{WO}_3.y\text{ZnO}.z\text{La}_2\text{O}_3).10\text{Al}_2\text{O}_3$ (секция 3) от многокомпонентната система $\text{WO}_3\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Фиг. 15).



Фиг. 15. Секции от системата $\text{WO}_3\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, в които е изследвана стъклообразуващата тенденция: 1) $\text{WO}_3\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3$ (секция 1); 2) $(100-x)(0.8\text{WO}_3.0.1\text{ZnO}.0.1\text{La}_2\text{O}_3).x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x=5\text{-}25$ мол. % (секция 2); 3) $90(x\text{WO}_3.y\text{ZnO}.z\text{La}_2\text{O}_3).10\text{Al}_2\text{O}_3$ (секция 3)

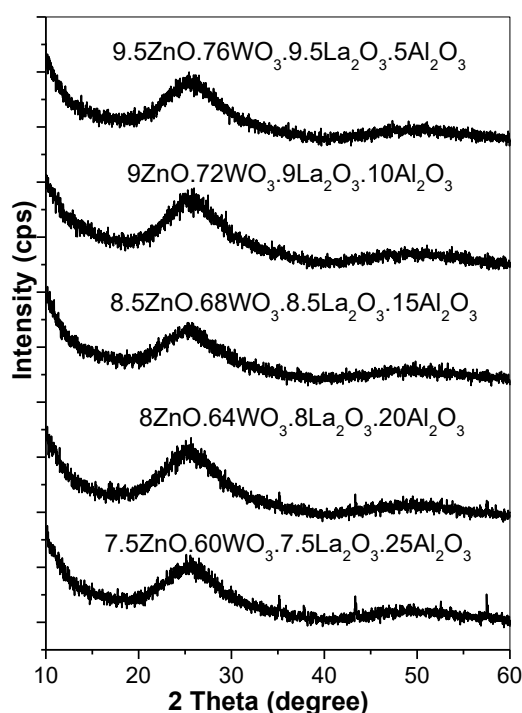
$\text{ZnO-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ (секция 1). Стъкла в бинерните системи $\text{WO}_3\text{-ZnO}$, $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-La}_2\text{O}_3$, както и в трикомпонентната система $\text{ZnO-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ не бяха получени при приложените експериментални условия. На Фиг. 16. е показана дифрактограма на кристализиран образец, получен при преохлаждане на стопилка с номинален състав $80\text{WO}_3.10\text{La}_2\text{O}_3.\text{ZnO}$, в която са идентифицирани

няколко кристални фази: WO_3 (JSPDS-00-032-1395); ZnWO_4 (JSPDS-01-073-0554); $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ (JSPDS- 00-034-0651)



Фиг. 16. Дифрактограма на кристализиран образец от секция 1- ZnO - WO_3 - La_2O_3 получени чрез притискане (скорост на охлаждане 10^1 - 10^2 K/s).

(100-x)(0.1ZnO.0.8WO₃.0.1La₂O₃).xAl₂O₃, x=5-25 mol% (секция 2). В тази секция, са изследвани няколко състави, с висока концентрация на WO_3 , постоянно $\text{ZnO}:\text{WO}_3:\text{La}_2\text{O}_3$ съотношение и различно количество на Al_2O_3 . Стабилни

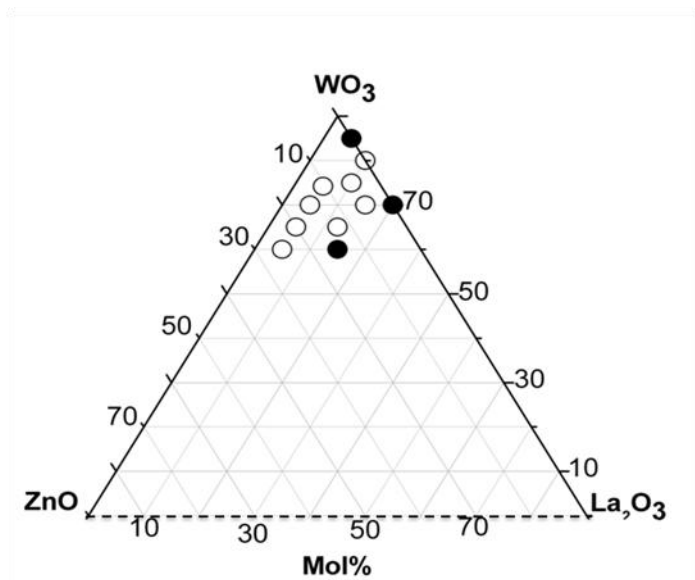


трикомпонентни стъкла, които не съдържат кристални включения са получени от състави, съдържащи между 60 и 75 mol% WO_3 , и от 5 до 25 mol% Al_2O_3 .

Аморфността на образците е доказана чрез ретгенофазов анализ, данните от който са показани на фигура 17.

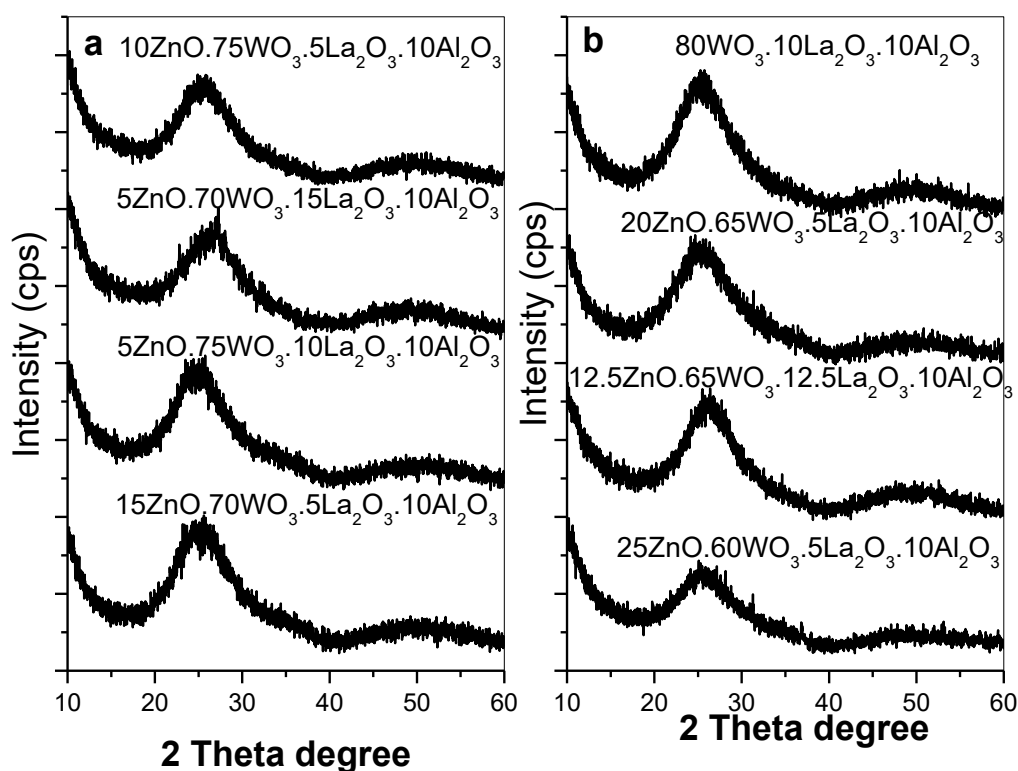
Фиг. 17. Дифрактограми на стъкла в секция 2 - $(100-x)(0.8\text{WO}_3.0.1\text{La}_2\text{O}_3.0.1\text{ZnO}).x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x=5$ -25 mol%, получени по метода на преохлаждана стопилка чрез притискане

90(xZnO.yWO₃.zLa₂O₃).10Al₂O₃ (секция 3). Определената област на стъклообразуване в третата секция 90(xZnO.yWO₃.zLa₂O₃).10Al₂O₃ на изследваната система е представена на фигура 18. Стъкла са получени в тясна концентрационна област от състави с високо съдържание на WO₃ (60-80 mol%).



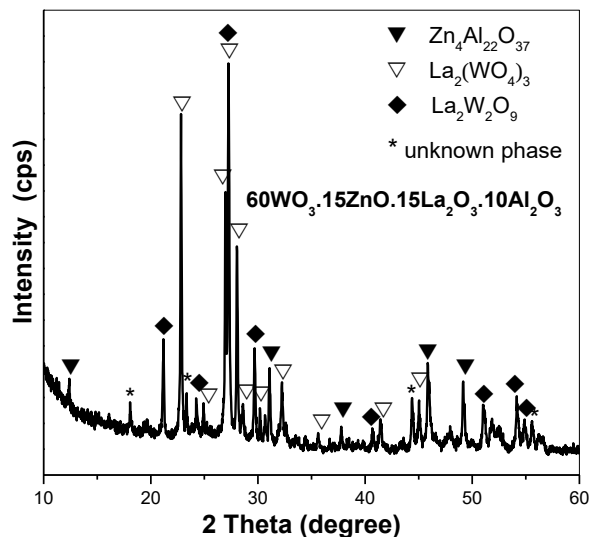
На фигура 19 са показани типични дифрактограми на рентгеноаморфни образци, получени в секция 3.

Фиг. 18. Област на стъклообразуване в секция 3 - 90(xZnO.yWO₃.zLa₂O₃).10Al₂O₃ на изследваната система: (○) стъкла; (●) кристали.



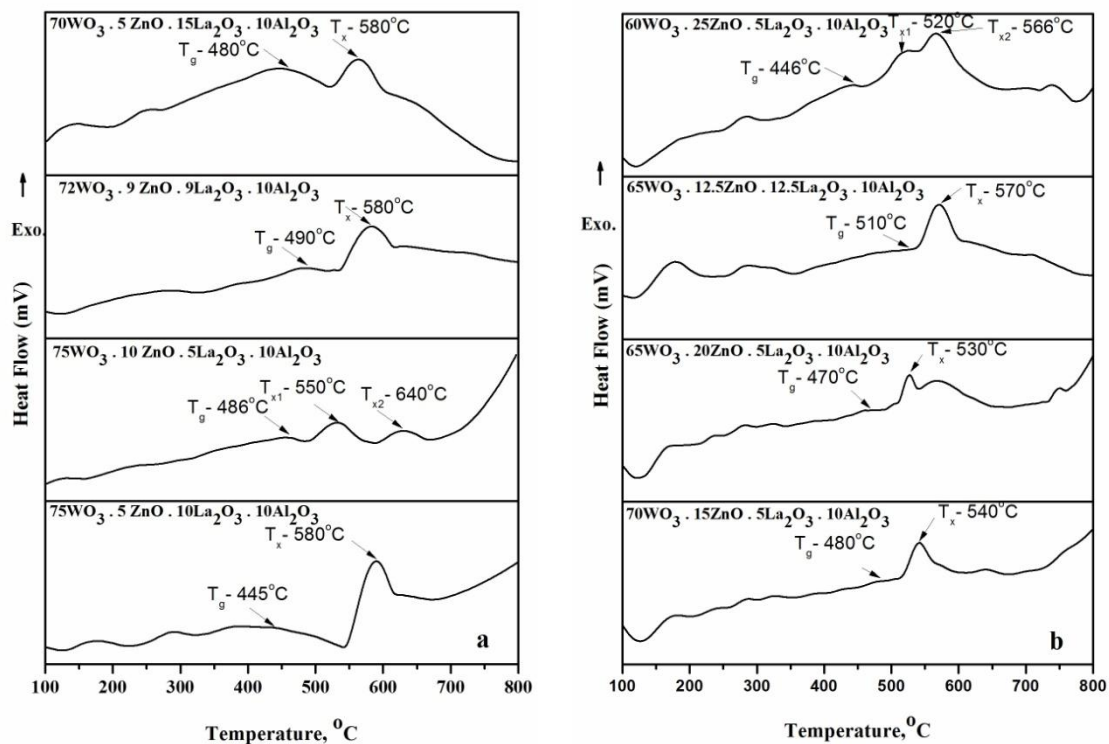
Фиг. 19. Дифрактограми на стъкла от секция 3 - 90(xZnO.yWO₃.zLa₂O₃).10Al₂O₃ на изследваната система.

$\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$ - JCPDS-00-023-1491; $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ - JCPDS-00-019-0669; $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ - JCPDS-00-034-0652 са фазите, които са открити в кристализиран образец, извън областта на стъклообразуване (Фиг. 20).



Фиг. 20. Дифрактограма на кристализиран образец, в секция 3 - $90(x\text{ZnO} \cdot y\text{WO}_3 \cdot z\text{La}_2\text{O}_3) \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ на изследваната система.

Термичните параметри на получените стъкла са установени чрез диференциално-термичен анализ (ДТА) (фиг. 21).



Фиг. 21. ДТА криви на стъкла, получени в секция 3 - $90(x\text{ZnO} \cdot y\text{WO}_3 \cdot z\text{La}_2\text{O}_3) \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ от изследвана система.

Температурата на застъкляване - T_g , за различните състави е в интервала 440-510°C, а температурата на кристализация - T_x е в интервала 520-650°C. Известна оценка за термичната стабилност на стъклата може да бъде направена, прилагайки модифицирания критерий на Hruby ($\Delta T = T_x - T_g$), според който, по-високите стойности на ΔT предполагат по-висока термична стабилност на стъклата. Температурната разлика $\Delta T = T_x - T_g$ е в интервала 60 ÷ 135°C, което е указание за добра термична стабилност на получените стъкла. Данните от термичният анализ са обобщен в Таблица 2.

Таблица 2. Номинални състави и термични параметри на стъкла от системата $90(x\text{ZnO} \cdot y\text{WO}_3 \cdot z\text{La}_2\text{O}_3) \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$

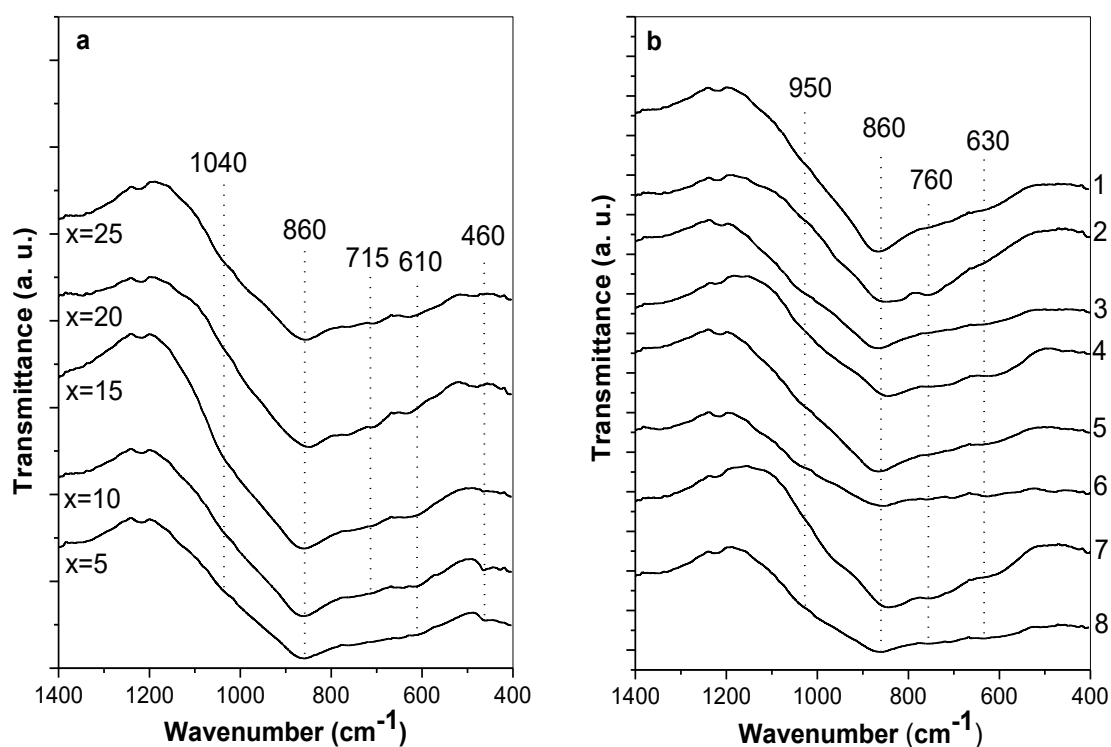
No	Състави, mol%	T_g (°C)	T_x (°C)	$\Delta T = T_x - T_g$
1	$75\text{WO}_3\text{-}5\text{ZnO-}10\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$	445	580	135
2	$75\text{WO}_3\text{-}10\text{ZnO-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$	486	550, 640	64
3	$72\text{WO}_3\text{-}9\text{ZnO-}9\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$	490	580	90
4	$70\text{WO}_3\text{-}5\text{ZnO-}15\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$	480	580	100
5	$70\text{WO}_3\text{-}15\text{ZnO-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$	480	540	60
6	$65\text{WO}_3\text{-}20\text{ZnO-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$	470	530	60
7	$65\text{WO}_3\text{-}12.5\text{ZnO-}12.5\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$	510	570	60
8	$60\text{WO}_3\text{-}25\text{ZnO-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$	446	520, 566	74

Структурата на всички стъкла, е изследвани с няколко методи. Фигура 22, а, б показва инфрачервени спектри на стъклата, които са получени в секции 2 и 3 на изследваната система. Всички спектри се характеризират с високочестотно рамо в спектралната област 1040- 950 cm^{-1} , интензивна ивица при 860 cm^{-1} и ивици в областта 760-715 cm^{-1} и в областта 630-610 cm^{-1} . В спектрите на стъклата от втората секция на изследваната система, с нарастващо съдържание на Al_2O_3 е регистрирана и нискочестотна ивица при 460 cm^{-1} . На фигура 23 са представени Раманови спектри на избрани състави стъкла от системата $\text{ZnO-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Във всички спектри се наблюдават ивици при 990 cm^{-1} , 840 cm^{-1} и 345 cm^{-1} .

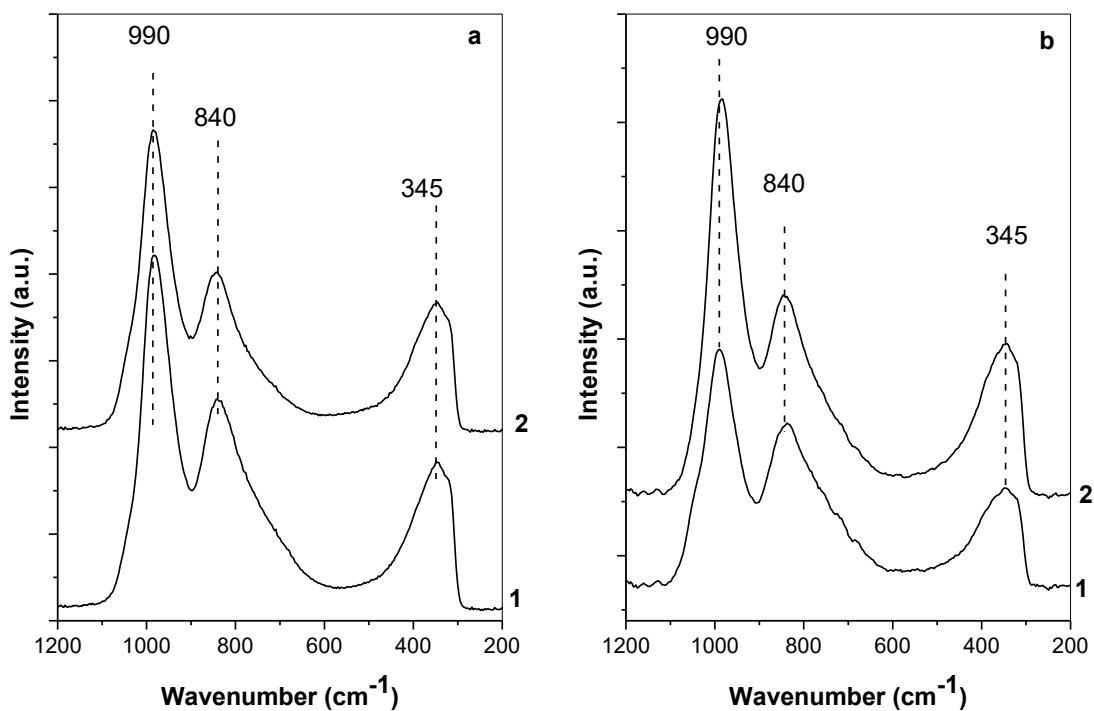
Структурна информация е получена и с помощта на дифузно-отражателна УВ-видима спектроскопия. Фигура 24 сравнява спектрите на дифузно отражение на два избрани състави стъкла от изследваната система и на чист WO_3 и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Посочените кристални фази са използвани като стандарти за доказване на наличие, съответно на WO_6 и WO_4 групи в структурата на стъклата. Както се вижда от фигурата, спектрите на двете

стъкла са съпоставими с този на чистия WO_3 . И в трите спектъра се наблюдават две ивици на поглъщане при 260 nm и 300-330 nm. Отражателният спектър на $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, притежава една абсорбционна ивица при 230 nm. На същата фигура 24 са посочени и стойностите на оптичната ширина на забранената зона (E_g) на същите образци, изчислена по уравнението на Таук. Получените E_g стойности на стъклата са 3.6-3.7 eV и са значително по-ниски от E_g стойността, пресметнати за $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ ($E_g=4.9$ eV) и по-високи от стойността на ширина на забранената зона, установена за чистия WO_3 ($E_g=3.1$ eV).

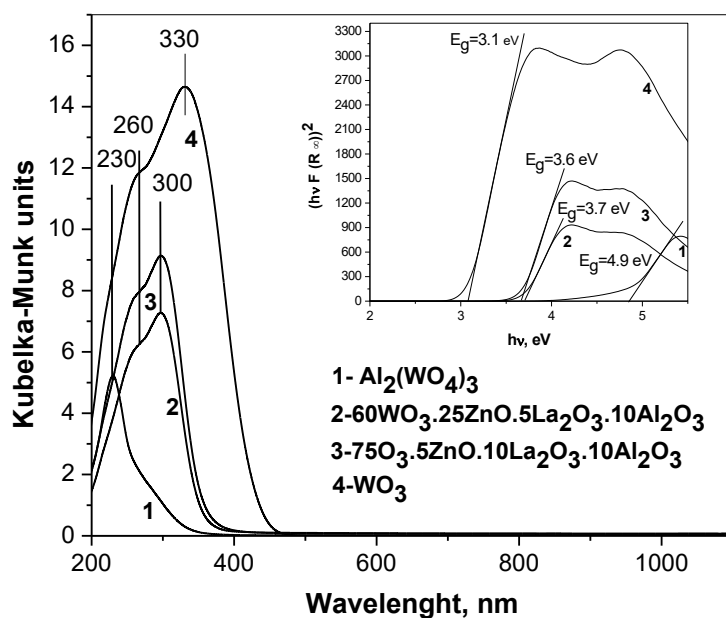
Структурата на изследваните стъкла е изследвана и чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия, прилагайки същия подход на сравнителен анализ на спектралните резултати на избрани състави стъкла и стандартни кристални съединения.



Фиг. 22, а) ИЧ спектри на стъкла от секция 2- $(100-x)(0.8\text{WO}_3.0.1\text{La}_2\text{O}_3.0.1\text{ZnO}).x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x=5-25$ mol% ; **б)** ИЧ спектри на стъкла от секция 3- $90(x\text{ZnO}.y\text{WO}_3.z\text{La}_2\text{O}_3).10\text{Al}_2\text{O}_3$: **1**- $65\text{WO}_3.20\text{ZnO}.5\text{La}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3$; **2**- $70\text{WO}_3.15\text{ZnO}.5\text{La}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3$; **3**- $70\text{WO}_3.5\text{ZnO}.15\text{La}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3$; **4**- $75\text{WO}_3.5\text{ZnO}.10\text{La}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3$; **5**- $75\text{WO}_3.10\text{ZnO}.5\text{La}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3$



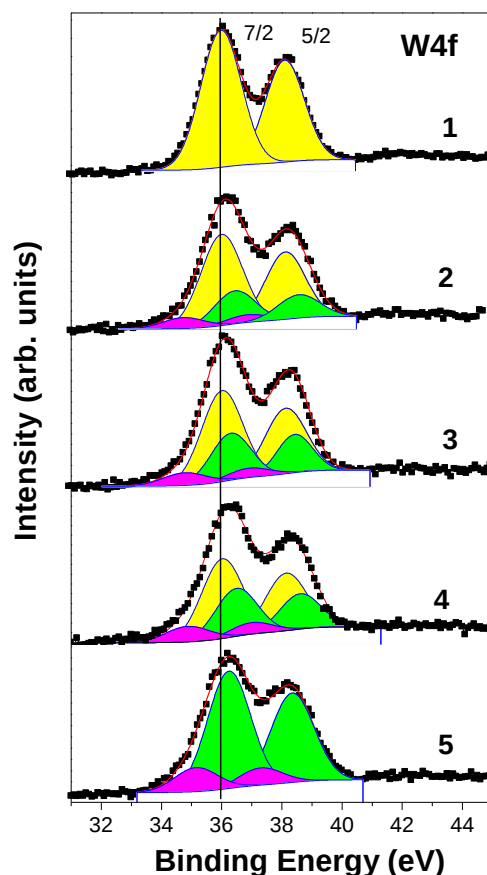
Фиг. 23. Раманови спектри на: **а)** стъкла от секция 2, $(100-x)(0.1\text{ZnO}.0.8\text{WO}_3.0.1\text{La}_2\text{O}_3).x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x=5-25$ mol%: 1) $76\text{WO}_3-9.5\text{ZnO}-9.5\text{La}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$, 2) $60\text{WO}_3-7.5\text{ZnO}-7.5\text{La}_2\text{O}_3-25\text{Al}_2\text{O}_3$; **б)** стъкла от секция 3, $90(x\text{ZnO}.y\text{WO}_3.\text{La}_2\text{O}_3).10\text{Al}_2\text{O}_3$: 1) $75\text{WO}_3-10\text{ZnO}-5\text{La}_2\text{O}_3-10\text{Al}_2\text{O}_3$, 2) $60\text{WO}_3-25\text{ZnO}-5\text{La}_2\text{O}_3-10\text{Al}_2\text{O}_3$



Фиг. 24. Дифузно-отражателни спектри във видимата област и E_g стойности (на малката фигура) на: 1) $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, 2) 65WO_3 . $5\text{La}_2\text{O}_3.20\text{ZnO}.10\text{Al}_2\text{O}_3$ стъкло, 3) 765WO_3 . $5\text{La}_2\text{O}_3.10\text{ZnO}.10\text{Al}_2\text{O}_3$ стъкло, 4) WO_3

На фигура 25 са сравнени W4f спектри на избрани състави стъкла от системата ZnO-WO₃-La₂O₃-Al₂O₃ със спектри на чист WO₃ и Al₂(WO₄)₃, използвани като референтни фази за доказване, съответно на WO₆ октаедри и WO₄ тетраедри в структурата на стъклата. Както се вижда от фигурата, W 4f фотоелектронната линия на Al₂(WO₄)₃, е разложена с два пика с максимуми при 36.3 eV и 35.1 eV. W 4f спектрите на стъклата съдържат три двойки 4f_{7/2} и 4f_{5/2} пикове съответно при 36.0 eV; 36.3-36.5 eV и при 34.7-34.9 eV.

Данните от РФС анализ са обобщени в Таблица 3.



Фиг. 25. W4f фотоелектронни спектри на: 1) WO₃; 2) 60WO₃.5La₂O₃.25ZnO.10Al₂O₃ стъкло; 3) 76WO₃.9,5La₂O₃.9,5ZnO.5Al₂O₃ стъкло; 4) 80WO₃.10La₂O₃.10Al₂O₃; 5) Al₂(WO₄)₃

Таблица 3. Стойностите на свързващата енергия на W4f_{7/2} нивото (в eV) и концентрации (в at.%) на W атоми в различно координационно състояние в стъкла и кристални фази от системата WO₃-La₂O₃-ZnO-Al₂O₃.

Образец	Свързваща енергия (eV) Концентрация (at%)	окта- W ⁶⁺	тетра- W ⁶⁺	W ⁵⁺ (W ⁴⁺)
Al ₂ (WO ₄) ₃	eV at. %	-	36.3 83.0	35.1 17.0
80WO ₃ .10La ₂ O ₃ .10Al ₂ O ₃	eV at. %	36.0 55.0	36.5 34.0	34.9 11.0
76WO ₃ .9,5 La ₂ O ₃ .9,5ZnO.5Al ₂ O ₃	eV at. %	36.0 60.5	36.3 30.5	34.8 9.0
60WO ₃ .5La ₂ O ₃ .25ZnO.10Al ₂ O ₃	eV at. %	36.0 67.6	36.4 24.4	34.7 8.0
WO ₃	eV at. %	35.9 100	-	-

2.3. Хипотеза за формиране на аморфната мрежа на стъклата в системите $\text{WO}_3\text{-ZnO-Re}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, (Re= Nd, La).

Основните експериментални резултати, описани в дисертацията са свързани с изучаване на стъклообразуването и структурата на нетрадиционни стъкла в неизследвани досега системи с участие на WO_3 и без участие на типични модификатори като оксиди на алкални и алкалоземни метали. В системата $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ са получени нови, оригинални стъкла, в тясна концентрационна област от състави с високо съдържание на WO_3 (65-75 mol%). В системата $\text{WO}_3\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ е определена по-широка област на стъклообразуване – между 60 и 80 mol% WO_3 . И в двете системи WO_3 е основен мрежообразувател. Установено е, че внасянето на Al_2O_3 (от 5 до 30 mol%) подобрява стъклообразуващата способност на съставите. Доказано е, че ZnO и Re_2O_3 , Re=Nd, La изпълняват ролята на модификатори. Структурата на получените стъкла е изследвана с различни спектроскопични методи за анализ, като инфрачервена спектроскопия, Раманова спектроскопия, дифузно-отражателна УВ-видима спектроскопия и рентгенова-фотоелектронна спектроскопия.

С помощта на инфрачервена и Раманова спектроскопии, са определени основните структурни единици, изграждащи мрежата на получените стъкла. При анализиране на спектрите на стъклата в продължение на много години се прилага емпиричният подход на Tarte и Condrate на сравняване на спектрите на стъклата с тези на съответни кристални фази, за които има данни относно вида на кристалната структура и техните вибрационни спектри. Анализът на вибрационните спектри на стъклата е направен в рамките на приближението за колебания на единици с определена точкова група на симетрия. Възможността за такава интерпретация се основава на факта, че в стъклата съществува локална симетрия на отделните молекулни групи и вътрешномолекулните колебания са по-интензивни отколкото тези между отделните групи, поради отсъствие на далечен порядък. В Таблица 4 са посочени характеристичните вибрационни честоти на различни WO_n , $n=4, 6$ групи в Раман и ИЧ спектрите и тяхното отнасяне за някои кристални волфраматни фази, използвани в дисертацията при дискутиране на структурата на изследваните от нас стъкла. Въз основа на обобщените спектрални данни, най-интензивната ивица при $870\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ и ивиците в спектралната област $760\text{-}715\text{ cm}^{-1}$, и в областта $660\text{-}610\text{ cm}^{-1}$,

наблюдавани в спектрите на всички стъкла (Фигура 11, а, b и Фигура 22, а, b) могат да се припишат на валентните колебания на WO_6 октаедри, които са свързани с мостови W-O-W връзки.

Таблица 4. Абсорбционни честоти на кристални волфраматни фази

Кристал	Раман ивица (cm^{-1})	ИЧ ивица (cm^{-1})	Отнасяне
m- WO_3	807, 715	940, 870, 810, 760, 740, 460	WO_6
$Bi_2W_2O_9$	851 ν_{as} (W—O _{ap}) 799 ν_s (W—O _{ap}) 739, 699 ν_{as} (W—O)	963, 855 ν_{as} (W—O _{ap}) 799 ν_s (W—O _{ap}) 759, 709, 647 ν_{as} (W—O)	WO_6
$WO_3 \cdot xH_2O$	945-960 ν (W=O) 800, 645-685 (O—W—O)	918-1007 ν (W=O) 600-695, 700-880 ν (O—W—O)	WO_6
$M_2W_2O_7$; M=K, Na	934-933 ν_s (W=O) 888-876 ν_s (W=O) ~500-800 ν (W-O-W), ~200-300 δ (W-O-W)		WO_4 WO_6
$(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42}$	~976 ν_s (W=O) 958, 930, 834 ν_{as} (W=O) 700-500 ν (W-O-W); 330- 190 δ (W-O-W)		WO_6
$Na_3PW_{12}O_{40}$	1015-950 ν_s (W=O) 930-825 ν_{as} (W=O)		WO_6
$A_2(WO_4)_3$; A=Sc, In, Al	1023-974 ν_1 (WO_4) 959-800 ν_3 (WO_4) 390-314 ν_{2+} ν_4 (WO_4)	1010-960 ν_1 (WO_4) 921-799 ν_3 (WO_4) 420-300 ν_{2+} ν_4 (WO_4)	WO_4

Това отнасяне е направено, имайки предвид структурните и спектрални данни за моноклинен WO_3 , който притежава тримерна ReO_3 - тип структура, изградена от върхово свързани WO_6 октаедри, както и въз основа на данните за волфрамати със слоеста структура, която се състои от деформирани WO_6 групи, споделящи общи върхове, като например $Bi_2W_2O_9$ и $WO_3 \cdot xH_2O$. Техните ИЧ-спектри, съдържат абсорбционни ивици в спектралната област $810-600\text{ cm}^{-1}$, отнесени към вибрациите на W-O-W мостови връзки между WO_6 октаедри.

Високочестотното рамо в спектралната област $1040-950\text{ cm}^{-1}$ в спектрите на стъклата (Фигура 11, а, b и Фигура 22, а, b) може да се припише на колебанията на къси W=O връзки във WO_6 полиедри по аналогия с ИЧ спектрите на $Bi_2W_2O_9$ и $WO_3 \cdot xH_2O$ хидрати, в чиято полимерна структура, за разлика от тримерната структура на WO_3 , присъстват WO_6 , съдържащи къси W=O връзки с изолиран характер. Това рамо е слабо изразено върху базовата

линия, което може да бъде в резултат на широкото разпределение по дължини на връзките във WO_6 . Вибрациите на WO_4 тетраедри е трудно да бъдат идентифицирани, поради припокриване на техните абсорбционни ивици, с тези на WO_6 групите. Както се вижда от Таблица 4, ортоволфраматите, в чиято структура присъстват изолирани WO_4 тетраедри се характеризират спектроскопски с отсъствие на ивици в спектралната област $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ и наличие на силно интензивна ивица в областта $800\text{-}920\text{ cm}^{-1}$. Независимо, че в спектрите на стъклата, не се наблюдава типичната за волфрамовите тетраедрични групи ивица около 920 cm^{-1} , присъствието на WO_4 тетраедри в аморфната мрежа, не може да бъде изключено категорично.

Според литературните данни, Рамановите спектри на волфрамати с полимерна структура, изградена с участие на WO_6 групи се характеризират с ивици в няколко спектрални области. Високочестотните ивици в спектралната област $1015\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ се приписват на симетричните, а ивиците в областта $825\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ на асиметричните валентни колебания на къси W=O връзки от WO_6 единици. Ивиците, свързани с трептенията на мостови W-O-W , между волфрамовите октаедри, са регистрирани в спектралните области $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{W-O-W})$) и $330\text{-}190\text{ cm}^{-1}$ ($\delta(\text{W-O-W})$). Предвид горепосочените данни, ивиците, в Рамановите спектри на избрани състави стъкла от изследваните системи (Фигура 12, и Фигура 23, а, b) при $985\text{-}990\text{ cm}^{-1}$, 840 cm^{-1} и при $345\text{-}330\text{ cm}^{-1}$, могат да се отнесат към трептенията на терминални W=O връзки, присъстващи в WO_6 групи, и на вибрациите на W-O-W мостове.

Допълнителна структурна информация е получена и чрез дифузно-отражателна УВ-видима спектроскопия (UV-vis). Според литературата е възможно да бъдат разграничени тетраедричните (WO_4) и октаедричните (WO_6) групи на волфрама, въз основа на позицията на абсорбционните ивици, дължащи се на електронни преходи от лиганда към метала ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$), наблюдавани в дифузно-отражателните спектри. Чрез сравнителен анализ на UV-vis спектрите на стъклата със спектъра на чист WO_3 , използван като стандарт за октаедрично координиран спрямо кислорода волфрамов атом и спектъра на $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ използван като стандарт за доказване на волфрамов атом в тетраедрична кислородна координация (WO_4), е доказано че волфрамовите атоми, присъстват в мрежата на изследваните стъкла предимно под формата на октаедрични групи. В дифузно-отражателния спектъра на WO_3

се наблюдават две абсорбционни ивици при 260 и 330 nm, дължащи се на WO_6 октаедри, докато спектъра на $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, присъства една абсорбционна ивица при 230 nm, която е характерна за WO_4 (Фигури 13, а и Фигура 24). UV-vis спектрите на стъклата са подобни на спектъра на чист WO_3 и в тях се наблюдават две абсорбционни ивици при 260 и 300 nm, които по аналогия със наблюдаваните ивици в спектъра на чистия WO_3 , могат да се припишат на WO_6 октаедри (Фигури 13, а и Фигура 24).

Структурата на стъклата е изследвана и чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФА), прилагайки същия подход на сравнителен анализ на спектралните резултати на избрани състави стъкла и стандартни кристални съединения (Фигури 14 и 25). Като референтна фаза за доказване на WO_6 октаедри е използван чист WO_3 , чиято структура съдържа само волфрамови октаедри. $\text{W}4f$ фотоелектронния спектър на WO_3 се характеризира с единичен пик при 35.9 eV, типичен за W^{6+} йони в октаедрична килородна координация (WO_6). $\text{W}4f$ линията на $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, който е използван като стандартна фаза за доказване съответно на WO_4 тетраедри се състои от два компонента. Доминиращият компонент при 36.3 eV, се дължи на W^{6+} йони в тетраедрично кислородно обкръжение (WO_4), докато нискоинтензивният пик при 35.1 eV, може да се свърже с наличие на известно количество волфрамови йони в по-ниска степен на окисление (W^{5+} и W^{4+}). Въз основа на тези данни, пикът при 35.9-36.0, наблюдаван в $\text{W}4f$ фотоелектронния спектър на всички стъкла (Фигури 14 и 25) може да бъде отнесен към W^{6+} йони в октаедрична килородна координация (WO_6), докато пика при 36.3 - 36.45 eV може да се припише на W^{6+} йони в тетраедрично килородно обкръжение. Нискоенергийният компонент на $\text{W}4f$ фотоелектронната линия при 34.6-35.1 eV в спектрите на всички стъкла, може да се свърже с присъствие на редуцирани волфрамови йони (W^{5+} и W^{4+}). Данните от рентгеновият фотоелектронен анализ потвърждават резултатите от другите спектроскопски методи, които бяха използвани за структурно охарактеризиране на получените стъкла за наличие на WO_6 октаедри, като основни структурни единици, на аморфната мрежа. За разлика от другите структурни методи, чрез рентгеновата фотоелектронна спектроскопия беше доказано и формиране на WO_4 тетраедри в аморфната мрежа на стъклата, получени в системите $\text{WO}_3\text{-ZnO-Re}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Re} = \text{Nd, La}$. Трябва да се отбележи също, че според количествените данни от РФС-

анализът, обобщени в Таблицы 1 и 3, количеството на WO_4 групите в системата $ZnO-WO_3-La_2O_3-Al_2O_3$, е по-високо-между 24. 4 и 34. 0 at. %, в сравнение с установената концентрация на тетраедричните единици, в системата $ZnO-WO_3-Nd_2O_3-Al_2O_3$ (6.7 ÷ 24.9 at. %).

Въз основа на получените структурни данни, а също така имайки предвид и класическите концепции относно стъклообразуването в системи с участие на класически стъклообразуватели, възникват следните основни въпроси, относно стъклообразуването при нетрадиционните волфраматни стъкла:

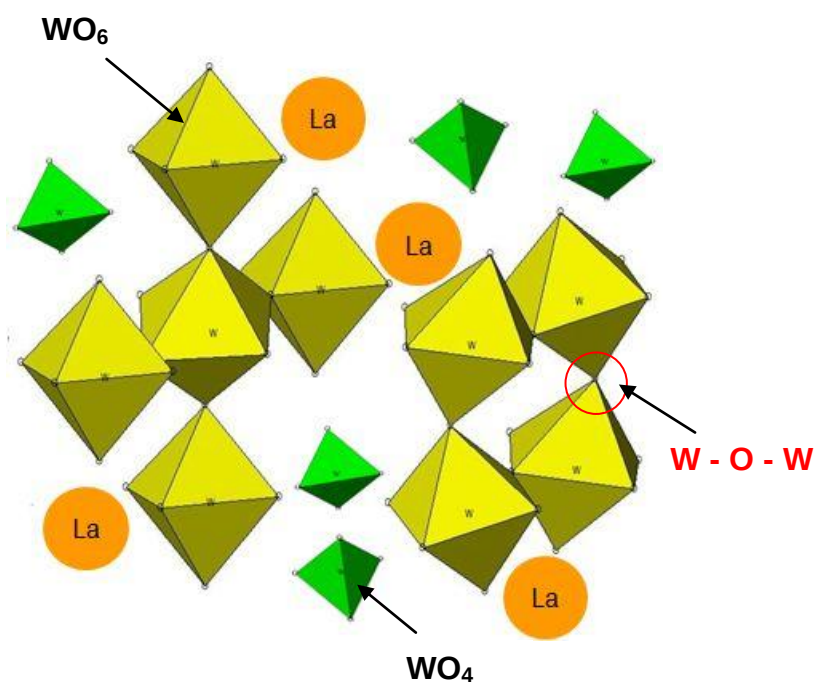
а) какви са основните структурни единици, участващи във формиране на аморфната мрежа (MeO_4 , MeO_5 , MeO_6)?

б) по какъв начин тези структурни единици, са свързани по между си (с общи върхове, или с общи ръбове)?

Така очертаните въпроси, са в съответствие също и с направеното от литературния преглед заключение за съществуването на нерешени структурни проблеми. Направеният литературен преглед на стъклообразуването в системи с участие на WO_3 показва, че съществуват противоречиви заключения за начина, по който се изгражда мрежата на сложните волфраматни стъкла. Първите структурни изследвания на аморфни тънки филми от WO_3 (A. Balerna et. al. (1991); E. Burattini et. al. (1993)) показват, че тяхната структура се състои от силно деформирани WO_6 октаедри, споделящи общи върхове. Възможността, за формиране на аморфна мрежа само от октаедрични волфрамови групи е демонстрирана и чрез моделиране (J. Greneche et. al.; (1987); J. Coey et. al. (1982)). Съществуват структурни изследвания, които доказват едновременно наличие на WO_6 октаедри и на WO_4 тетраедри в аморфната мрежа на комплексни волфраматни стъкла (R. El-Mallawany et. al. (1999); M. Tatsumisago et. al. (1994); V. Dimitrov et. al. (1984)). Според други автори (V. Kozhukharov et. al. (1986); T. Sekya et. al. (1994); J. Subcik et. al. (2009)), структурата на комплексите волфраматни стъкла е изградена само от октаедрични волфрамови групи WO_6 и без участие на тетраедрични WO_4 единици.

Имайки предвид, казаното по-горе, а също и въз основа на получените експериментални резултати, възникнаха някои идеи, относно начина на формиране на аморфната мрежа на разглежданите волфраматни стъкла. Според данните от рентгенофазофийт анализ, различни неодимови, лантанови

волфраматни, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ и ZnWO_4 кристализират в процеса на преохлаждане на състави, извън областта на стъклообразуване, както и след принудителна кристализация на аморфни образци. В структурата на всички тези кристални съединения присъстват или ръбово свързани WO_6 ($\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ и ZnWO_4), или изолирани WO_4 , между, които няма мостови W-O-W връзки ($\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$). Предвид това, ние предполагаме, че формирането на изолирани тетраедри WO_4 или наличие на WO_6 , споделящи общи ръбове, ще влоши стъклообразуването. Върхово свързани волфрамови октаедри и WO_4 , и WO_6 , ще подобри стъклообразуващата способност на съставите. Според получените спектроскопски данни, може да се предположи, че изследваните волфраматни стъкла притежават, частично полимеризирана структура, изградена основно с участието на WO_6 октаедри в които присъстват къси, изолирани W=O връзки. WO_6 октаедрите са свързани помежду си с мостови W-O-W връзки. Малко количества WO_4 тетраедри, също присъстват в аморфната мрежа на получените волфраматни стъкла. В разглеждания случай, може да се приеме, че тримерната ReO_2 -тип структура, характерна за моноклинен WO_3 , се разгражда и трансформира в структура, формирана от WO_6 - клъстери с различна степен на полимеризация.



Фиг. 26. Структурен модел на формиране на аморфната мрежа на волфраматни стъкла, получени в системите $\text{WO}_3\text{-ZnO-Re}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, (Re= Nd, La).

Получените спектроскопски резултати, не позволяват да се направят заключения, относно ролята на WO_4 групи за стъклообразуването, както и за това, дали WO_4 и WO_6 са свързани помежду си. Направените обобщения за формирането на аморфната мрежа в изследваните от нас волфраматни системи показват, че структурата на аморфните състави не удовлетворяват едновременно всичките критерии на Zachariasen 1932 г. за изграждане на аморфни мрежи, валидни за класическите стъклообразователи (SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2), отнасящи се до формиране на мрежи от полиедри с малко координационно число и наличие на здрави мостови връзки между тях. Според Zahariazen не е възможно застъкляване при наличие на мрежа от октаедри. В случая обаче всички изследвани от нас стъкла, притежават мрежа, изградена предимно от октаедрични групи. Както и при други нетрадиционни стъкла, като молибдатни, ванадатни, бисмутатни, така и при разглежданите волфраматни стъкла, определящ фактор за застъкляване е формирането на мостови връзки W-O-W, а не наличието на полиедри с малко координационно число.

Друг въпрос, който остава нерешен в настоящата дисертационна работа е защо Al_2O_3 , в ограничени количества (5-30 mol%) подобрява стъклообразуващата способност на съставите. Интересно е да се отбележи, че чрез ЯМР, в структурата на аморфен $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ са открити AlO_4 и AlO_5 групи. Ето защо може да се предположи, в структурата на комплексни волфраматни стъкла, Al^{3+} могат да съществуват освен като AlO_6 и в по-ниска кислородна координация – AlO_4 и AlO_5 . Наличието на AlO_4 и AlO_5 ще стабилизира аморфната структура, тъй - като от една страна, подобно на Nd_2O_3 , La_2O_3 и ZnO ще способства за разрушаването на тримерната мрежа, а от друга страна тези групи ще участват във формиране на смесени мостови връзки от типа $\text{WO}_4 - \text{AlO}_4 - \text{WO}_6$ и по този начин ще стабилизират безпорядъка в преохладената стопилка и съответно ще улеснят реализирането на аморфното състояние. Както е известно, AlO_4 единиците изпълняват подобна роля в силикатните стъкла. Това предположение, може да даде начало на по-детайлни изследвания и на разработване на правдоподобна хипотеза, относно ролята на Al_2O_3 за застъкляването на комплексни волфаматни състави.

2. 4. Наноразмерни материали с високо съдържание на WO_3 и на ZnO в системите $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, като газ-сензори за влага и амоняк.

Въз основа на получените данни, за фазообразуване в системата $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, по метода на преохладената стопилка, бяха избрани състави, с високо съдържание WO_3 и бяха изследвани техните газ-сензорни свойства за влага и NH_3 . Също така, беше изследвана и възможността, да се получат наноразмерни газ-сензорни материали, съдържащи високи концентрации на WO_3 и ZnO , прилагайки нови методи на синтез, различни от известните в литературата, като контролирана кристализация на стъкла и механохимичен синтез. В Таблица 5, са посочени номиналните състави на изследваните образци и методът, по който са получени материалите.

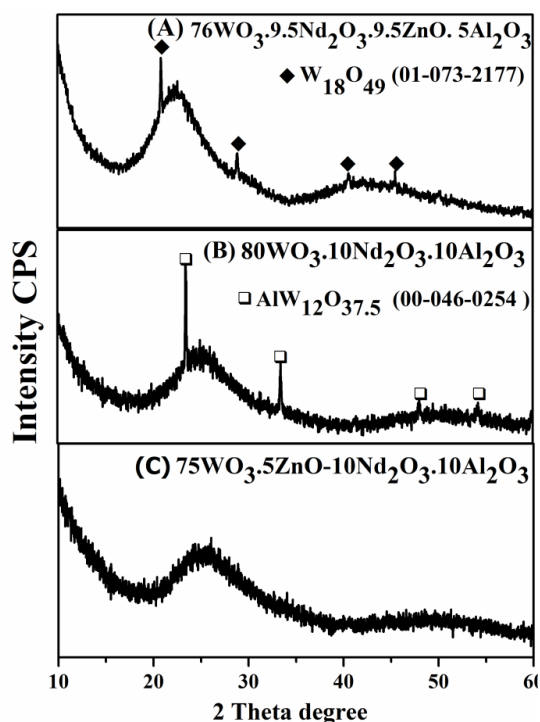
Таблица 5. Изследвани състави в системата $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Номинален състав	Класификация	Символ	Метод на синтез
$76\text{WO}_3 \cdot 9.5\text{ZnO} \cdot 9.5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	стъкло+кристали $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$	A	преохладена стопилка
$80\text{WO}_3 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$	стъкло+кристали $\text{AlW}_{12}\text{O}_{37.5}$	B	преохладена стопилка
$75\text{WO}_3 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$	стъкло	C	преохладена стопилка
$80\text{WO}_3 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$	стъкло+кристали $\text{AlW}_{12}\text{O}_{37.5}$	D	контролирана кристализация на стъкло
$75\text{WO}_3 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$	стъкло+кристали $\text{AlW}_{12}\text{O}_{37.5}$	E	контролирана кристализация на стъкло
$80\text{WO}_3 \cdot 20\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$	F	преохладена стопилка
$80\text{WO}_3 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$	G	преохладена стопилка
$90\text{ZnO} \cdot 5\text{WO}_3 \cdot 5\text{Nd}_2\text{O}_3$	ZnO	H	механохимичен синтез

Фазообразуване и микроструктура на материалите.

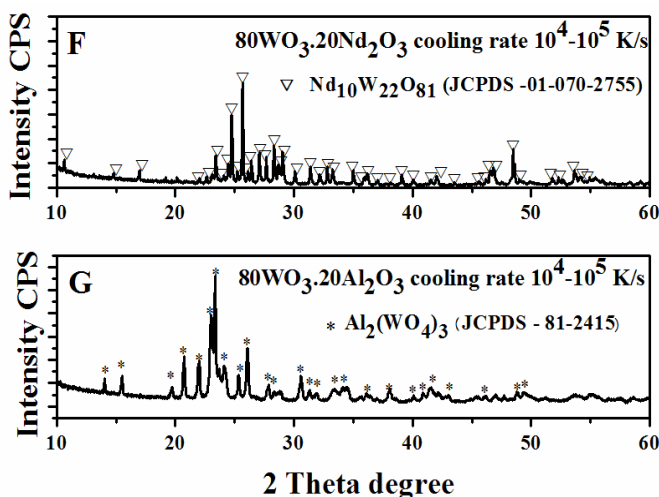
$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, със среден размер на кристалитите, пресметнат по формулата на Шерер от около 60 nm, е идентифициран, като кристална фаза в стъклокристален образец, получен при преохлаждане на стопилка с номинален състав $76\text{WO}_3 \cdot 9.5\text{ZnO} \cdot 9.5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (образец A) (Фигура 27). $\text{AlW}_{12}\text{O}_{37.5}$, кристализира при преохлаждане на стопилка с номинален състав

80WO₃.10Nd₂O₃.10Al₂O₃ (образец В), докато образецът, получен чрез притискане на стопилка с номинален състав 75WO₃.10Nd₂O₃.5ZnO.10Al₂O₃ (образец С) е рентгеноаморфен.



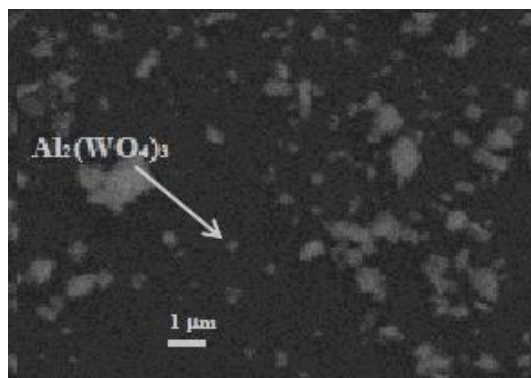
Фиг. 27. Дифрактограми на стъкло и стъкло-кристални материали, получени по метода на преохладената стопилка, чрез притискане (скорости на охлаждане- 10^1 - 10^2 K/s).

Прилагайки ролкова охладителна техника (10^4 - 10^5 K/s), са получени монофазни кристални продукти (Фиг. 28) . Рентгеновият дифракционен спектър на образец, получен от стопилка с номинален състав 80WO₃.20Nd₂O₃ (образец F), съдържа



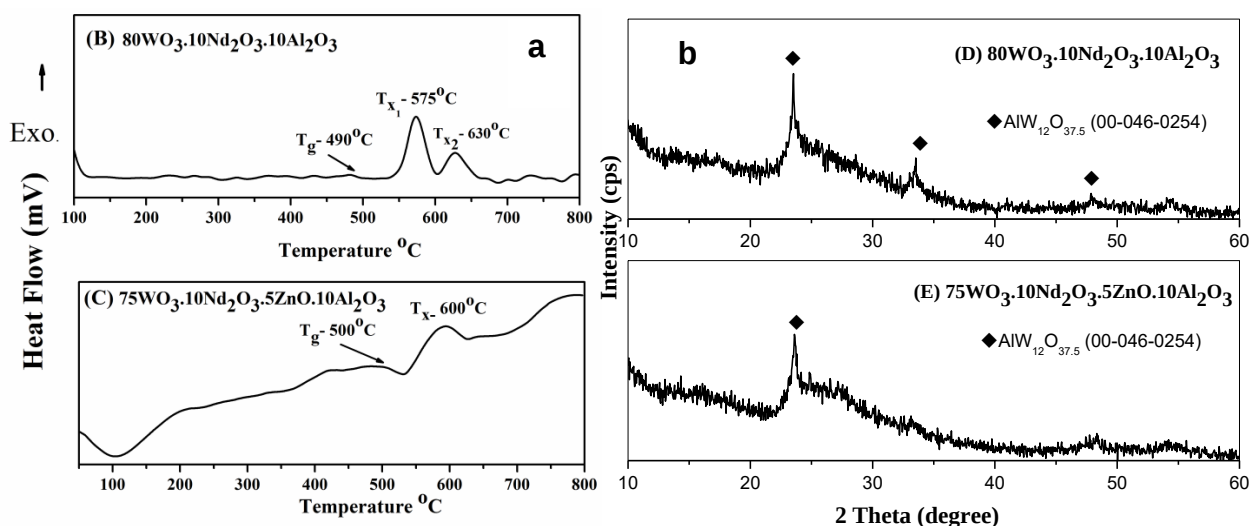
Фиг. 28. Дифрактограми на кристални образци, получени чрез ролкова охладителна техника (скорости на охлаждане- 10^4 - 10^5 K/s).

всички дифракционни пикове, отговарящи на кристалната фаза Nd₁₀W₂₂O₈₁ (ICSD-01-070-2755). Наноразмерен Al₂(WO₄)₃ (JCPDS-81-2415) (среден размер на кристалити ~ 61 nm) е синтезиран от стопилка с евтектичен състав 80WO₃.20Al₂O₃ (образец G). Получаването на наноразмерен кристален Al₂(WO₄)₃ е потвърдено и чрез сканираща електронна микроскопия (Фигура 29)



Фиг. 29. SEM изображение на кристален образец, получен при преохлаждане на стопилка с номинален състав $80\text{WO}_3.20\text{Al}_2\text{O}_3$ (образец G).

Стъклото с номинален състав $75\text{WO}_3.10\text{Nd}_2\text{O}_3.5\text{ZnO}.10\text{Al}_2\text{O}_3$ (образец C) и стъклокристалният образец с номинален състав $80\text{WO}_3.10\text{Nd}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3$ (образец B), бяха подложени на допълнително термично третиране, при температури, близки до температурата на кристализация, съответстваща на първия екзотермичен пик, наблюдаван в ДТА-кривите на образците (Фигура 30, а). На фигура 30, b са показани рентгенови дифракционни спектри на образците, нагрявани за 6 часа, съответни при 530°C (образец D) и 560°C (образец E).

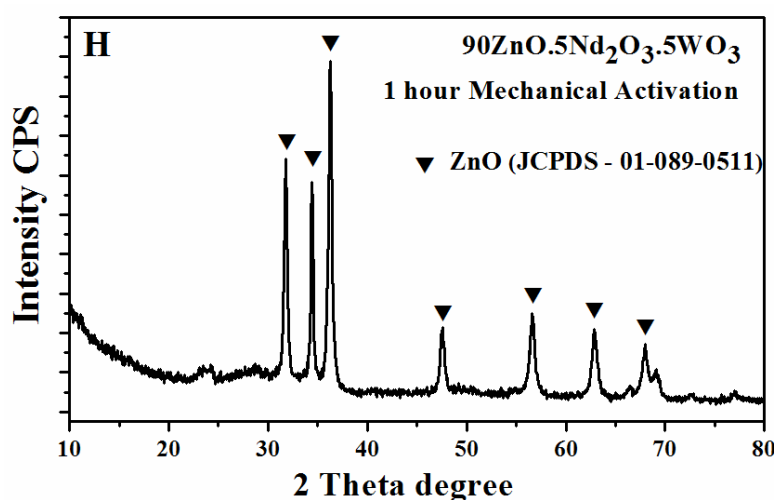


Фиг 30. а) ДТА криви на стъкло-кристален образец с номинален състав $80\text{WO}_3.10\text{Nd}_2\text{O}_3.10\text{Al}_2\text{O}_3$ (образец B) и на стъкло с номинален състав $75\text{WO}_3.10\text{Nd}_2\text{O}_3.5\text{ZnO}.10\text{Al}_2\text{O}_3$ (образец C); **(b)** дифрактограми на същите образци, нагрявани за 6 часа, съответно при 530°C и 550°C .

Данните от рентгенофазовият анализ, показват, че получените образци, са стъкло-кристални. В дифракционните спектри се наблюдава аморфно хало и

дифракционни пикове, на кристални фази, които се отделят в аморфната матрица, след термичното третиране на изходните стъкло и стъкло-кристален образец. Наблюдаваните дифракционни пикове в образец (D) се дължат на $\text{AlW}_{12}\text{O}_{37.5}$ (JCPDS -00-046-0254). Идентифицирането на кристалното съединение в образец (E) е затруднено, поради наличието само на един дифракционен пик. Имайки предвид, че материалът е с близък състав до състава на образец D, а също и факта, че регистрирания в дифрактограмата пик съвпада с най-силно интензивен дифракционен пик типичен за $\text{AlW}_{12}\text{O}_{37.5}$, ние приемаме, че същото съединение - $\text{AlW}_{12}\text{O}_{37.5}$ се отделя като кристална фаза и в образец E.

Образецът с високо съдържание на ZnO е получен чрез механохимичен синтез. Според рентгенофазовият анализ, наноразмерен ZnO (~ 32 nm) е основната кристална фаза, която се получава след 1 час механично третиране на смес от изходни оксиди с номинален състав $90\text{ZnO}.5\text{WO}_3.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Фиг. 31).



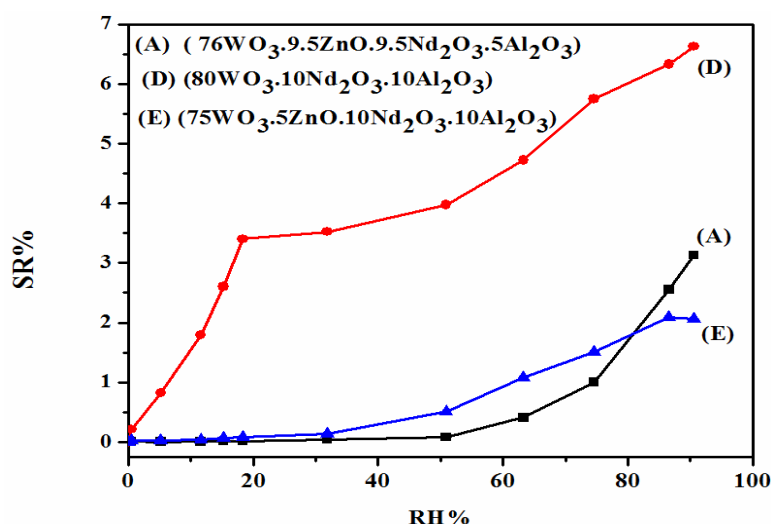
Фиг. 31. Дифрактограма на кристален образец с номинален състав $90\text{ZnO}.5\text{Nd}_2\text{O}_3.5\text{WO}_3$ (образец H), получен чрез механохимичен синтез.

Газ-сензорни свойства на материалите.

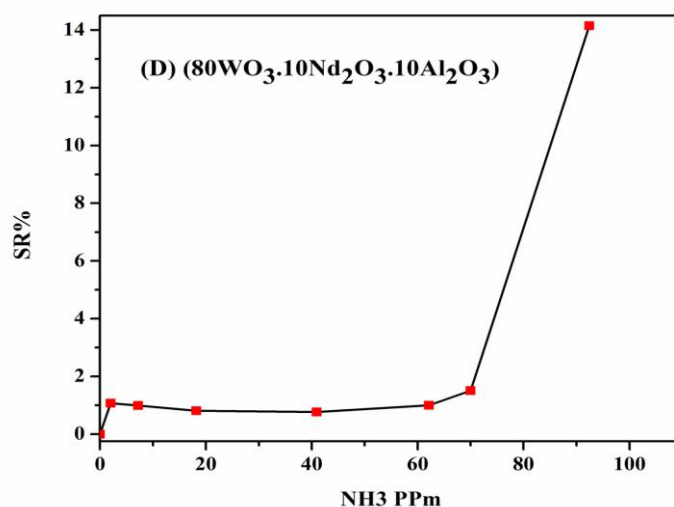
Газ-сензорните свойства на получените материали са изследвани, чрез така наречената „screen printing gas sensor technique”, по-детайлното описание, на която са дадени в глава 1. „Методика на експеримента, част 1.3. Приготвяне на газ-сензори на основата на WO_3 и на основата на ZnO, чрез „screen printing technique”. Тестване на газ-сензорни им свойства за влага и амоняк” на

автореферата, както и в експерименталната част на дисертацията (виж Experimental, part 2. 3).

На фигура 32 са представени резултатите от газ-сензорните тестове за влага на образците, с високо съдържание на WO_3 , получени по метода на преохладената стопилка и чрез контролирана кристализация на стъкло. Според резултатите, сензорите на основата на образци А- и Е, показват чувствителност при над 50% относителна влажност (RH), докато сензорът на основата на образец D показва чувствителност при 10% относителна влажност. Сензорът, от образец D като активна фаза (образец с номинален състав $80\text{WO}_3 \cdot 10\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$), беше единственият сензор, който показва добра чувствителност по отношение на NH_3 (Фигура 33).



Фиг. 32. Сензорна чувствителност (SR %) на образци А, D и Е като функция от относителна влажност (RH %).



Фиг. 33. Сензорна чувствителност (SR %) на образец D спрямо NH_3

2. 5. Изводи

- За първи път е изследвано стъклообразуването в системите $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{WO}_3\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, и е доказано, че в тези системи, WO_3 е основен мрежообразувател. Стъкла са получени от състави с високо съдържание на WO_3 (60-80 мол. %) прилагайки две скорости на охлаждане. Получените стъкла се характеризират с добра термична стабилност ($\Delta T = 60 \div 135^\circ\text{C}$).
- Извън областта на стъклообразуване в системата $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ са получени полифазни кристални образци, съдържащи фазите: WO_3 , ZnWO_4 , $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$.
Извън областта на стъклообразуване в системата $\text{WO}_3\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ са получени полифазни кристални образци, съдържащи фазите: $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$, $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.
Получени са монофазни кристални материали- $\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, от стопилки с евтектични състави в бинарните системи $\text{WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, прилагайки високи скорости на охлаждане - $10^4\text{-}10^5\text{K/s}$.
- Структурата на стъклата е изследвана чрез инфрачервена спектроскопия, Раманова спектроскопия, дифузно-отражателна УВ-видима спектроскопия и рентгенова-фотоелектронна спектроскопия. Установено е, че WO_6 октаедрите са основните структурни единици, които участват в изграждането на аморфната мрежа. Данните от рентгенова-фотоелектронна спектроскопия доказват, че известно количество WO_4 тетраедри, също присъстват в аморфната структура.
- Предложен е структурен модел, за формиране на аморфната мрежа на изследваните нетрадиционни волфраматни стъкла. Предположено е, че е тези стъкла притежават, частично полимеризирана структура, изградена основно с участието на WO_6 октаедри (ИЧ ивици в спектралната област $870\text{-}850\text{ cm}^{-1}$), в които присъстват къси, изолирани W=O връзки (ИЧ ивици в областта $1040\text{-}950\text{ cm}^{-1}$). WO_6 октаедрите са свързани помежду си с мостови W-O-W връзки (ИЧ ивици в областта $700\text{-}610\text{ cm}^{-1}$). Тази структура не удовлетворяват критериите на Zachariasen 1932 г. за изграждане на аморфни мрежи, валидни за

класическите стъклообразователи, отнасящи се до участие на полиедри с малко координационно число (MeO_4).

- Избрани състави от системата $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, с високо съдържание на WO_3 и с високо съдържание на ZnO , получени по метода на преохладената стопилка, чрез контролирана кристализация на стъкло и чрез механохимичен синтез са изследвани като газ-сензори за влага и амоняк. Доказано е, че по метода на преохладената стопилка, могат да се получат наноразмерни $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Чрез механохимичен синтез се получава наноразмерен ZnO . Установено е, че газ-сензор, съдържащ $\text{AlW}_{12}\text{O}_{37.5}$, като активна фаза, показва висока чувствителност по отношение на NH_3 и влажност.

Списък на публикациите включени в дисертацията

1. **M. Ataalla**, M. Milanova, M. Hassan, J.M. Tulliani, Y. Dimitriev, C. Iliev, "Synthesis of nanosized materials in the WO_3 -ZnO- Nd_2O_3 - Al_2O_3 system for application in the environmental monitoring", J. Nanoscience & Nanotechnology. 14 (2014) 126-128.
2. **M. Ataalla**, M. Milanova, M. Hassan, Ahmed S. Afify, J.M. Tulliani, Y. Dimitriev, "Nano- and micro-sized phases in the WO_3 -ZnO- Nd_2O_3 - Al_2O_3 system for applications in environmental monitoring", Journal of Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, (46) (2015).
3. R. Iordanova, **M. Ataalla**, M. Milanova, L. Aleksandrov, A. Staneva, Y. Dimitriev, "Glass formation and structure of glasses in the WO_3 -ZnO- Nd_2O_3 - Al_2O_3 system", J. Non-Cryst. Solids, (414) (2015) 42-50.
4. **M. Ataalla**, M. Milanova, L. Aleksandrov, R. Iordanova, A. Staneva, Y. Dimitriev, "Glass formation in the WO_3 -ZnO- La_2O_3 - Al_2O_3 system", J. Univ. Chem. Technol. Metall., 50 (4) (2015) 423-428.

Списък с участия на конференции и училища:

1. **M. Ataalla**, M. Milanova, L. Aleksandrov, R. Iordanova, A. Staneva, Y. Dimitriev, "Glass formation and structure of glasses in the ZnO- WO_3 - Nd_2O_3 - Al_2O_3 system", Anniversary scientific conference (60 years UCTM), 4-5 June 2013, Sofia, **Bulgaria**, p IV-34.
2. L. Aleksandrov, M. Milanova, **M. Ataalla**, R. Iordanova, A. Staneva, Y. Dimitriev, "Glasses in the ZnO- WO_3 - Nd_2O_3 - Al_2O_3 system for optical applications", Jubilee scientific session (Interdisciplinary chemistry), 17-18 October 2013, Bankya, **Bulgaria**, p 55
3. **M. Ataalla**, M. Milanova, M. Hassan, J.M. Tulliani, Y. Dimitriev, "Synthesis of nanosized materials in the WO_3 -ZnO- Nd_2O_3 - Al_2O_3 system for application in the environmental monitoring", 15th International workshop on Nanoscience and Nanotechnology, (NANO 2013), 21-23 November 2013 Sofia, **Bulgaria**, p 77.
4. **M. Ataalla**, M. Milanova, M. Hassan, A. Afify, J.M. Tulliani, Y. Dimitriev, "Nanosized phases in the WO_3 -ZnO- Nd_2O_3 - Al_2O_3 system for application in the environmental monitoring", Nano-science Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security (NATO Conference) 29 May – 6

June 2014, Sozopol, **Bulgaria**, p. 64.

5. **M. Ataalla**, M. Milanova, L. Aleksandrov, R. Iordanova, A. Staneva, Y. Dimitriev, "*Synthesis of crystalline materials in the WO_3 -ZnO- La_2O_3 - Al_2O_3 system by melt quenching technique*", 5th National Crystallographic Symposium, 25-27 September 2014 Sofia, **Bulgaria**.
6. **M. Ataalla**, M. Milanova, L. Aleksandrov, R. Iordanova, A. Staneva, Y. Dimitriev, "*Glass formation and structure of glasses in the WO_3 -ZnO- La_2O_3 - Al_2O_3 system*", 18th Conference on Glass and Ceramics, 1-4 October 2014 Nessebar, **Bulgaria**, p. 52.
7. Thematic intensive school on Conservation Science on paper materials-from diagnosis to conservation, by The Euromediterranean CO-operation in Research and Education & the SEKA Paper Museum, from 17 to 26 June 2014 organized in Izmit, Kocaeli, **Turkey**.
8. Intensive School on Conservation Science focused on Surface Processing of ceramic and cultural heritage materials Organized by the European Chemistry and Chemical Engineering Network, the Institute of Materials Science (CSIC-Seville University) & Euromediterranean co-operation in Research and Education, from 14 to 19 July 2014 in **Seville, Spain**.
9. Screen printing of gas sensors based on several compositions (in the quaternary phase diagram WO_3 -ZnO- Nd_2O_3 - Al_2O_3) which synthesized by melt quenching technique. Performing DC resistance measurements under relative humidity and ammonia, at the **Department of Applied Science and Technology (DISAT), Polytechnic University of Turin, Italy**, from 16/06/2013 to 31/07/2013 during the experimental work of the doctoral research.