УДК 541.123.3.546.76

ТРОЙНАЯ ОКСИДНАЯ СИСТЕМА СвVO3-Cs2MoO4-Cs2O

© 2023 г. А. М. Гасаналиев^{а, *}, М. А. Исраилов^а, Б. Ю. Гаматаева^а

^аДагестанский государственный педагогический универистет, НИИ общей и неорганической химии, Махачкала, Россия *e-mail: abdulla.gasanaliev@mail.ru

> Поступила в редакцию 26.05.2022 г. После доработки 13.01.2023 г. Принята к публикации 16.01.2023 г.

Целью данной статьи является физико-химический анализ процессов фазообразования в тройной оксидной системе CsVO₃-Cs₂MoO₄-Cs₂O. При изучении многокомпонентных объектов проводится их предварительный анализ результатов, который позволяет сократить до минимума экспериментальные исследования. Знание фазовых уровней и их закономерности многокомпонентных систем встречает много трудностей, как например, при идентификации равновесных твердых фаз в сложных системах. Кроме того, возникают затруднения изображения этих систем с помощью геометрических фигур. В результате эксперимента выявлены четыре эвтектики и четыре перетектики. С применением комплекса методов физико-химического анализа, в частности, дифференциально-термического анализа (ДТА) [1], визуально-политермического анализа (ВПА) [2], рентгенофазового анализа (РФА) [3] и синхронно-термического анализа на приборе STA 409 PC Luxx фирмы Netsch изучена оксидная система CsVO₃-Cs₂MoO₄-Cs₂O. В результате выявлен характер фазовых реакций взаимодействия CsVO₃-Cs₂MoO₄-Cs₂O в расплавах системы, исследован по совокупности результатов семнадцати внутренних разрезов, на основании которых построена диаграмма плавкости системы, очерчены поля кристаллизующихся фаз. Установлено, что в тройной оксидной системе согласно термохимическому и структурному анализу топологии и фазообразования реализуется неограниченная системность высокотемпературных модификаций.

Ключевые слова: соединение, конгруэнтное, инконгруэнтное, априорный прогноз, диаграмм, политерма

DOI: 10.31857/S0235010623020056, EDN: MEFVAF

введение

В последние годы расплавы солей являются объектом всестороннего изучения. Внимание ученых к исследованию солевых систем объясняется двумя факторами. Вопервых, расплавы являются прекрасным объектом для изучения таких важных разделов, как, например, теория комплексообразования. Во-вторых, расплавы солей широко используются в различных отраслях техники.

Комплексные исследования по физико-химическому анализу многокомпонентных систем позволяют выявить закономерности топологии и образования в них, а также создавать научные основы химических технологий получения материалов с регламентируемыми свойствами [7—11]. Фазовые диаграммы свойств составов на сегодняшний день являются самым информативным способом получения сведений о композиционных материалах. Анализ физико-химических систем с участием оксидов цезия, ванадия и молибдена показывает перспективность полученных данных для решения практических задач.



Рис. 1. Топологический образ фазовой диаграммы системы CsVO₃-Cs₂MoO₄-Cs₂O.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана оксидная система $Cs_2O-V_2O_3-MoO_3$.

Данная оксидно-солевая система является частью оксидной системы $Cs_2O-V_2O_5-MoO_3$ и выявлена нами в результате ее предварительной триангуляции [4], которая не учитывает информацию о фазовой диаграмме сечения D_2-D_5 (CsVO₃-Cs₂MoO₄), являющейся граневым элементом концентрационного треугольника CsVO₃-Cs₂Mo₄-Cs₂O (рис. 1).

Топологический образ ее фазовой диаграммы, построенный сочетанием данных ее ограняющих элементов, характеризуются наличием на гранях трех конгруэнтно (D_1 , D_2 , D_3) и четырех инконгруэнтно плавящихся бинарных соединений, которые делят ее на четыре подсистемы (I–IV), а условно – восемь (I–VIII) подсистем (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ [12–17]

Априорное прогнозирование ее фазового комплекса позволило предположить, что возможна реализация 8 НВТ (нонвариантные точки), четыре из которых – эвтектики (E_1-E_4) и четыре – перитектики (P_1-P_4) . Для исследования фазового комплекса системы в ней методом ВПА изучено 17 внутренних разрезов (табл. 1, рис. 2, I–VII). Для уточнения характеристик НВТ (табл. 2) построена проекция поверхности ликвидуса системы на сторону Cs₂O–CsVO₃ (рис. 3), а также методом ДТА сняты термограммы нагревания (охлаждения) и штрихрентгенограммы всех точек [3].



Рис. 2. Диаграмма составов системы CsVO₃-Cs₂MoO₄-Cs₂O.

По совокупности результатов исследований подтвержден прогноз о количестве и характерах HBT, построена экспериментальная модель ее фазовой диаграммы, в которой очерчены поля кристаллизующихся фаз.

Поверхность ликвидуса системы представлена полями кристаллизации 10 фаз (рис. 2): $Cs_2O-C_4E_4e_3$; $Cs_2MoO_4-p_4P_1P_2$; $Cs_2MoO_4-p_4P_1P_2$; $CsVO_3-e_5E_4P_1$; $D_1(Cs_7Mo_2V_3O_{17})-e_1E_3P_2E_2e_2$; $D_2(CsV_2O_7)-e_6P_4P_3E_4e_5$; $D_3(Cs_3Vo_4)-e_4E_1P_2P_4e_6$; $S_1(Cs_5MoV_3O_{13})-p_1E_4P_3e_1$; $S_2(Cs_{11}MoV_9O_3)-p_2P_1E_2e_2$; $S_3(Cs_4MoO_5)-p_3P_2E_3P_3P_4E_1e_3$; $S_4(Cs_{20}Mo_9O_{37})-D_1P_1E_2P_2P_3$.

Анализ полученной фазовой диаграммы позволяет сделать вывод о том, что в системе наблюдается явление переноса HBT в соседнюю подсистему с изменением характера процесса фазообразования, что сложно прогнозировать в системах с развитым комплексообразованием. В частности, кривая P_1E_2 (рис. 2) является эвтектической до точки d пересечения с триангулирующим сечением D_3 —Cs₂MoO₄, т.е. отрезок E_2d , а процессы на отрезке dP₁ носят перитектический характер. Аналогично и на следующих кривых: $P_3P_2E_3$ (отрезок P_3P_2n — перитектические процессы; а и E_3 — эвтектические); E_1P_4 (E_1K — эвтектические, а KP_4 — перитектические процессы) и т.д. На диаграмме также видно, что исходные компоненты и бинарные комплексы взаимно растворимы в широком интервале температур и концентраций.

№ разреза	Состав исходных веществ, мол. %	Добавочный компонент, мол. % $t_{пл}$, °С		Кристаллизующиеся фазы	
Ι	5CsO-95CsVO ₃	12Cs ₂ MoO ₄ 357		$S_1 + C_{sVO_3}$	
		17Cs ₂ MoO ₄	322	$D_1 + S_1$	
		19Cs ₂ MoO ₄	376	$D_1 + S_4$	
		36Cs ₂ MoO ₄	390	$S_2 + Cs_2MoO_4$	
II	20Cs ₂ O-80CsVO ₃	12.5Cs ₂ MoO ₄	350	$S_1 + D_2$	
		$20 Cs_2 MoO_4$	330	$S_{3} + S_{3}$	
		$28 Cs_2 MoO_4$	309	$S_3 + D_1$	
		19Cs ₂ MoO ₄	356	$D_1 + S_4$	
		80Cs ₂ MoO ₄	370	$S_2 + Cs_2MoO_4$	
III	34Cs ₂ O-66CsVO ₃	11Cs ₂ MoO ₄	444	$D_2 + S_3$	
		$30 Cs_2 MoO_4$	327	$S_3 + D_1$	
		$20 Cs_2 MoO_4$	335	$S_2 + S_4$	
		72Cs ₂ MoO ₄	363	$S_2 + Cs_2MoO_4$	
IV	45Cs ₂ O-55CsVO ₃	15Cs ₂ MoO ₄	420	$D_3 + S_3$	
		$30 Cs_2 MoO_4$	345	$S_4 + D_4$	
		52Cs ₂ MoO ₄	326	$S_2 + S_4$	
		65Cs ₂ MoO ₄	355	$S_2 + Cs_2MoO_4$	
V	52Cs ₂ O-48CsVO ₃	16Cs ₂ MoO ₄	389	$D_3 + S_3$	
		$29.5 \text{Cs}_2 \text{MoO}_4$	355	$S_4 + D_4$	
		54Cs ₂ MoO ₄	333	$S_2 + S_4$	
		62Cs ₂ MoO ₄	348	$S_2 + Cs_2MoO_4$	
VI	65Cs ₂ O-35CsVO ₃	19Cs ₂ MoO ₄	303	$D_3 + S_3$	
		$30 Cs_2 MoO_4$	376	$S_3 + D_4$	
		60Cs ₂ MoO ₄	341	$S_4 + S_2 + Cs_2MoO_4(P_1)$	
VII	75Cs ₂ O-25CsVO ₃	16Cs ₂ MoO ₄	319	$Cs_2O + D_3$	
		24Cs ₂ MoO ₄	301	$Cs_2O + S_3$	
		33Cs ₂ MoO ₄	390	$S_3 + S_4$	
		$70 \text{Cs}_2 \text{MoO}_4$	357	$S_4 + Cs_2MoO_4$	
VIII	87.5Cs ₂ O-12.5CsVO ₃	30Cs ₂ MoO ₄	357	$S_3 + Cs_2O$	
		30Cs ₂ MoO ₄	408	$S_3 + S_4$	
		78Cs ₂ MoO ₄	397	$S_4 + Cs_2MoO_4$	
IX	90Cs ₂ O-10Cs ₂ MoO ₄	16CsVO ₃	390	$Cs_2O + D_3$	
		57CsVO ₃	606	$D_{3} + D_{2}$	
		85CsVO ₃	500	$D_2 + C_s VO_3$	
Х	80Cs ₂ O-20Cs ₂ MoO ₄	21CsVO ₃	319	$Cs_2O + D_3$	
		55CsVO ₃	521	$D_{3} + D_{2}$	
		78CsVO ₃	341	$D_2 + C_{sVO_3}$	
XI	50Cs ₂ O-50Cs ₂ MoO ₄	12CsVO ₃	332	$S_3 + D_1 + S_4(P_2)$	
		63CsVO ₃	330	$S_3 + S_1$	
		74CsVO ₃	346	$S_1 + C_{sVO_3}$	

Таблица 1. Внутренние разрезы системы CsVO₃-Cs₂MoO₄-Cs₂O

№ разреза	Состав исходных веществ, мол. %	Добавочный компонент, мол. % t _{пл} , °C		Кристаллизующиеся фазы
XII	34Cs ₂ O-66Cs ₂ MoO ₄	35CsVO ₃	327	$S_4 + D_1$
		57CsVO ₃	309	$D_1 + D_3$
		66CsVO ₃	302	$S_1 + S_3$
		73.5CsVO ₃	342	$S_1 + CsVO_3$
XIII	15Cs ₂ O-85Cs ₂ MoO ₄	15CsVO ₃	420	$S_4 + Cs_2MoO_4$
		20CsVO ₃	360	$S_2 + Cs_2MoO_4$
		41CsVO ₃	356	$S_2 + D_1$
		68CsVO ₃	318	$D_1 + S_1$
		74CsVO ₃	351	$S_1 + CsVO_3$
XIV	35CsVO ₃ -65Cs ₂ MoO ₄	21Cs ₂ O	326	$S_2 + S_4$
		19Cs ₂ O	390	$S_3 + S_4$
		69Cs ₂ O	322	$S_3 + Cs_2O$
XV	45CsVO ₃ -55Cs ₂ MoO ₄	10Cs ₂ O	356	$D_1 + S_2$
		22Cs ₂ O	327	$D_1 + S_4$
		46Cs ₂ O	376	$S_4 + S_3$
		57Cs ₂ O	301	$S_3 + Cs_2O$
XVI	60CsVO ₃ -40Cs ₂ MoO ₄	33Cs ₂ O	327	$D_1 + S_3$
		53Cs ₂ O	303	$S_3 + D_3$
		70Cs ₂ O	368	$D_3 + Cs_2O$
XVII	90CsVO ₃ -10Cs ₂ MoO ₄	16Cs ₂ O	333	$CsVO_3 + D_2$
		37Cs ₂ O	580	$D_2 + D_3$
		83Cs ₂ O	425	$D_3 + Cs_2O$

Таблица 1. Окончание

Таблица 2. Характеристики HBT системы $CsVO_3-Cs_2MoO_4-Cs_2O$

HBT	<i>t</i> _{пл} , °С	Состав, мол. %		%	Кристаллизионнося фазы
		CsVO ₃	Cs ₂ MoO ₄	Cs ₂ O	кристаллизующиеся фазы
E ₁	288	25	20	55	$Cs_2O + D_1 + S_3$
E ₂	320	30	50	20	$S_2 + S_4 + D_1$
E ₃	300	66	24	10	$S_3 + D_1 + S_1$
E_4	330	75	10	15	$CsVO_3 + S_1 + D_2$
P ₁	341	14	60	26	$S_4 + Cs_2MoO_4 + S_2$
P ₂	332	42	30	28	$D_1 + S_4 + S_3$
P ₃	443	59	14	27	$S_1 + D_2 + S_3$
P ₄	457	52.5	14.5	33	$D_2 + S_3 + D_3$

Данные комплексы являются бинарными (ванадаты (D1, D₃), молибдаты (S₃, S₄) и тройные ванадатомолибдаты (D₁, S₁, S₂)) сложнооксидными фазами, каждая из которых сохраняет объем кристаллизации в концентрационном треугольнике (рис. 2).



Рис. 3. Проекция поверхности ликвидуса системы CsVO₃-Cs₂MoO₄-Cs₂O на двойную сторону Cs₂O-CsVO₃.

В результате, на основании совокупности экспериментальных данных построена фазовая диаграмма тройной оксидной системы $CsVO_3-Cs_2MoO_4-Cs_2O$, выявлены четыре эвтектики и четыре перетектики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Берг А.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969.
- Бергман А.Г. Политермический метод изучения сложных систем // Труды IV Менделеевского съезда по теоретической и прикладной химии. 1932. № 1. С. 631–637.
- 3. Трунов В.К., Ковба А.М. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976.
- Краева А.Г. Определение комплексов триангуляции *п*-мерных полиэдров. Прикладная многомерная геометрия // Сб. науч. трудов МАИ. 1969. № 187. С. 76–82.
- 5. Трунин А.С. Алгоритм априорного определения стабильного секущего комплекса во взаимных системах с комплексообразованием // Журн. прикладной химии. 1983. **56**. № 4. С. 965.
- 6. Расулов А.И., Мамедова А.К., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Априорное прогнозирование и построение древа фаз четырехкомпонентной системы LiNO₃–KNO₃–NaCl–Sr(NO₃)₂ // Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование. Материалы международной научной конференции. Пермь, 2011. 2.
- 7. Scrosati B. Acient Advances in lithium ion battery materials // Electronics. 2000. P. 2461–2466.
- 8. Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиева П.Н., Гаматаев Т.Ш. Исследование типологии многокомпонентных систем методами комбинаторной геометрии // American Scientific J. 2020. № 36. С. 33–39.

- Gasanaliev A., Gamataeva B., Gasanalieva P., Gamataev T., Maglaev P. Differentiation of reciprocal salt systems with complexing of eight salts // Scientific discussion. 2020. № 48.
- 10. Gasanaliev A.M., Gamataeva B.Yu., Gasanalieva P.N., Gamataev T.Sh., Amirov A.M. Ternary system of sodium, caesium and calcium sulphates // American Scientific J. 2020. № 37. P. 54–60.
- Gasanaliev A., Akhmedova P. Differentiation of multicomponent systems. Moscow, 2011.
 Мамедова А.К. Фазовый комплекс и физико-химические свойства системы LiNO₃-NaNO₃-NaCl-KNO₃-Sr(NO₃)₂. Дис. ... канд. хим. наук. Махачкала: изд-во ДГПУ, 2012.
- Гасаналиев А.М., Гасаналиева Б.Ю. Теплоаккумилирующие свойства расплавов. Махачкала: ИРТЭ, 2000.
- 14. Väyrynen A., Satminen J. Lithium ion batten producti // Thermodynamics. 2012. 46. P. 80–85.
- 15. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. Справочник. М.: МЭИ, 2003.
- Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Теплоаккумулирующие свойства расплавов // Успехи химии. 2000. 69. № 2. С. 192–200.
- Гасаналиева П.Н. Фазовый комплекс и свойства системы LiNO₃-NaNO₃-NaCl-KNO₃-Sr(NO₃)₂. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Махачкала, ДГПУ, 2009. 108 с.

CsVO₃-Cs₂MoO₄-Cs₂O TRINARY OXIDE SYSTEM

A. M. Gasanaliev¹, M. A. Israilov¹, B. Yu. Gamataeva¹

¹Dagestan State Pedagogical University,

Research Institute of General and Inorganic Chemistry, Makhachkala, Russia

The aim of this paper is a physicochemical analysis of phase formation processes in the trinary oxide system $C_{s}VO_{3}-Cs_{2}MoO_{4}-Cs_{2}O$. The given system was studied using a complex of methods of physico-chemical analysis, in particular, differential thermal analysis (DTA), visual polythermal analysis (VPTA), X-ray phase analysis (XRPA) and synchronous thermal analysis STA 409 PC Luxx by Netsch company. As a result, the nature of the phase reactions of the $C_{s}VO_{3}-Cs_{2}MoO_{4}-Cs_{2}O$ interaction in the melts of the system was revealed, the results of seventeen internal sections were studied on the basis of which the melting diagram of the system was constructed, the fields of crystallizing phases were outlined. It is established that in the triple oxide system, according to the thermochemical and structural analysis of topology and phase formation, an unlimited consistency of high-temperature modifications is realized.

Keywords: compound, congruent, incongruent, a priori prediction, diagram, polytherm

REFERENCES

- 1. Berg A.G. Vvedeniye v termografiyu [Introduction to thermography]. M.: Nauka, 1969. [In Russian].
- 2. Bergman A.G. Politermicheskiy metod izucheniya slozhnykh sistem [Polythermal method for studying complex systems] // Trudy IV Men-deleyevskogo s"yezda po teoreticheskoy i prikladnoy khimii. 1932. № 1. P. 631–637. [In Russian].
- 3. Trunov V.K., Kovba A.M. Rentgenofazovyy analiz [X-ray phase analysis]. M.: MGU, 1976. [In Russian].
- 4. Krayeva A.G. Opredeleniye kompleksov triangulyatsii *n*-mernykh poliedrov. Pri-kladnaya mnogomernaya geometriya [Definition of triangulation complexes of *n*-dimensional polyhedra. Applied multidimensional geometry] // Sb. nauch. trudov MAI. 1969. № 187. P. 76–82. [In Russian].
- 5. Trunin A.S. Algoritm apriornogo opredeleniya stabil'nogo sekushchego kompleksa vo vzaimnykh sistemakh s kompleksoobrazovaniyem [Algorithm for a priori determination of a stable secant complex in reciprocal systems with complex formation] // Zhurnal prikladnoy khimii. 1983. 56. № 4. P. 965. [In Russian].
- Rasulov A.I., Mamedova A.K., Gasanaliyev A.M., Gamatayeva B.Yu. Apriornoye pro-gnozirovaniye i postroyeniye dreva faz chetyrekhkomponentnoy sistemy LiNO₃-KNO₃-NaCl-Sr(NO₃)₂ [A priori prediction and construction of the phase tree of the four-component system LiNO₃-KNO₃-NaCl-Sr(NO₃)₂] // Sintez znaniy v yestestvennykh naukakh. Rudnik budushchego: proyekty, tekhnologii, oborudovaniye. Materialy mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii. Perm', 2011. 2. [In Russian].
- 7. Scrosati B. Acient Advances in lithium ion battery materials // Electronics. 2000. P. 2461–2466.
- Gasanaliyev A.M., Gamatayeva B.Yu., Gasanaliyeva P.N., Gamatayev T.SH. Issledovaniye tipologii mnogokomponentnykh sistem metodami kombinatornoy geometrii [Study of the typology

of multicomponent systems using combinatorial geometry] // American Scientific J. 2020. № 36. P. 33–39. [In Russian].

- 9. Gasanaliev A., Gamataeva B., Gasanalieva P., Gamataev T., Maglaev P. Differentiation of reciprocal salt systems with complexing of eight salts // Scientific discussion. 2020. № 48.
- 10. Gasanaliev A.M., Gamataeva B.Yu., Gasanalieva P.N., Gamataev T.Sh., Amirov A.M. Ternary system of sodium, caesium and calcium sulphates // American Scientific Journal. 2020. № 37. P. 54–60.
- Gasanaliev A., Akhmedova P. Differentiation of multicomponent systems [Differentiation of multicomponent systems]. Moscow, 2011. [In Russian].
- Mamedova A.K. Fazovyy kompleks i fiziko-khimicheskiye svoystva sistemy L-NO₃-NaNO₃-NaCl-KNO₃-Sr(NO₃)₂ [Phase complex and physicochemical properties of the L-NO₃-NaNO₃-NaCl-KNO₃-Sr(NO₃)₂ system] Diss. ... kand. khim. nauk. Makhachkala: izd-vo DGPU, 2012. [In Russian].
- Gasanaliyev A.M., Gasanaliyeva B.Yu. Teploakkumiliruyushchiye svoystva rasplavov [Heat storage properties of melts]. Makhachkala: IRTE, 2000. [In Russian].
- 14. Väyrynen A., Satminen J. Lithium ion batten producti // Thermodynamics. 2012. 46. P. 80–85.
- Korovin N.V., Skundin A.M. Khimicheskiye istochniki toka [Chemical current sources]. Spravochnik. M.: MEI, 2003. [In Russian].
- 16. Gasanaliyev A.M., Gamatayeva B.Yu. Teploakkumuliruyushchiye svoystva rasplavov [Heat storage properties of melts] // Uspekhi khimii. 2000. 69. № 2. P. 192–200. [In Russian].
- Gasanaliyeva P.N. Fazovyy kompleks i svoystva sistemy LiNO₃-NaNO₃-NaCl-KNO₃-Sr(NO₃)₂ [Phase complex and properties of the LiNO₃-NaNO₃-NaCl-KNO₃-Sr(NO₃)₂ system]. Avtoref. diss. ... kand. khim. nauk. Makhachkala, DGPU, 2009. [In Russian].