

УДК 541.123.3.543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ И ЕЕ ТРИАНГУЛЯЦИЯ

© 2025 г. А. М. Гасаналиев*

Научно-исследовательский институт общей и неорганической химии,
Дагестанский государственный педагогический университет имени Расула Гамзатова,
г. Махачкала, Россия

*E-mail: abdulla.gasanaliev@mail.ru

Дата поступления: 27.02.2025

После доработки: 19.03.2025

Принята к публикации: 25.03.2025

Главной задачей физико-химического анализа является исследование многокомпонентных систем. Знание фазовых уровней и их закономерностей в многокомпонентных системах необходимо для разработки оптимальных условий поиска составов с заданными условиями. С этой целью нами изучена тройная оксидная система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$. По результатам экспериментальных исследований получены первые перспективные области фазовой диаграммы для синтеза ванадий-молибденовых бронз цезия. Композиции, полученные на основе системы, являются перспективными при разработке новых материалов, в частности: антикоррозионных покрытий, ионно-электронных проводников с высокой активностью. Теоретически, по результатам полученных данных, доказано, что при синтезе новых материалов из сложнооксидных фаз методами кристаллизации из расплава и твердофазного синтеза можно провести разбиение трехкомпонентной оксидной системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$, выявить закономерности топологии и фазообразование в них. Топологический образ фазовой диаграммы, построенный сочетанием данных ограничивающих ее элементов, характеризуются наличием на гранях трех конгруэнтно и четырех инконгруэнтно плавящихся бинарных соединений, которые делят ее на четыре подсистемы (I–IV), наиболее интересных на наш взгляд варианта триангуляции данной системы, согласно которым в ней выявили в триангулирующих сечениях, которые делят ее на 10 подсистем, являющихся квазотрехкомпонентными и тройными системами, следовательно они могут быть изучены самостоятельно. Для удобства выполнения экстремальной работы как при синтезе индивидуальных соединений ($D_1 - D_3$), так и при термическом анализе систем, систем использовали комплекс методов физико-химического анализа. В частности, применялись визуально-политермический и дифференциально-термический методы анализа. Наконец, главным в данной работе являются прогнозирование, моделирование и экспериментальное подтверждение фазообразования в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$, исследование стабильных и метастабильных процессов, условий образования и распада фаз, их качественного и количественного состава.

Ключевые слова: соединение, конгруэнтное, инконгруэнтное, диаграмма, фазовый комплекс, проекция, ликвидус, модель, перитектика, отрезок, комплекс, система, прогноз, политерма, стабильный комплекс, твердые растворы, подсистема, бронзы, квазибинарный, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0235010625020054

ВВЕДЕНИЕ

Современная научно-техническая революция тесно связана с развитием материаловедения. Успехи в освоении космоса, в развитии атомной энергетики и гибких автоматизированных систем, а также создание новых нанотехнологий немыслимы без широкого применения сложнооксидных материалов со специальными свойствами.

При разработке многокомпонентных оксидно-солевых композиций, применяемых как в расплавленном, так и в твердом состоянии, важное значение имеют физико-химические принципы синтеза материалов. Чем обширнее становится множество материалов и способов их получения, тем труднее выбрать оптимальный технологический вариант, если не опираться на закономерности, вытекающие из общности физико-химической природы, разнородных процессов фазообразования. Наиболее эффективным является выявление закономерностей прогнозирования, моделирования и эксперимент в ряду составов-структур — свойство многокомпонентных систем (МКС). Ключевым моментом в выявлении законов является образование фаз.

Поэтому для решения задачи поиска материалов с определенными параметрами свойств целесообразно начать с формирования МКС с последующим изучением ее топологии, фазообразования в ней и физико-химических свойств композиций, что базируется на изучении диаграмм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С применением комплекса методов физико-химического анализа, в частности, дифференциально политермического (ДТА) [1], визуально-политермического ВПА [2] с использованием проекционно-термографического метода (ПТГМ) [3] и платиновых тиглей, измерителем температуры служили Pt-Pt/Rh термопары. Для записи кривых ДТА применяли установку на базе электронного автоматического потенциометра КСП-4 с усилителем напряжения F-116. Градуировка установки проведена по температурам фазовых переходов индивидуальных солей и их эвтектических смесей [4]. На установке синхронного термического анализатора, STA 409 PC (Luxx) фирмы «Netsch», выполнили дериватографический анализ, предназначенный для одновременного измерения температуры, а также регистрации изменений массы навесок в широком диапазоне температур (25–1500 °C). Контроль за ходом измерения осуществляли встроенным процессором, подсоединенным к персональному компьютеру.

По данным литературы [6–8], в двойных системах исследуемой нами оксидной системы, ограничивающих концентрационный треугольник, образуется 14 новых фаз (13 поликсосоли и 1 бронза). Среди них 9 соединений с конгруэнтным и 5 с инконгруэнтным характером. В данной системе реализуется 14 невариантных точек (НВТ), в том числе 10 эвтектического и 4 перитектического типа.

С использованием результатов исследования нами построен топологический образ фазовой диаграммы данной системы (рис. 1). Сюда включены только конгруэнтноплавящиеся соединения, как раз они нужны для триангуляции.

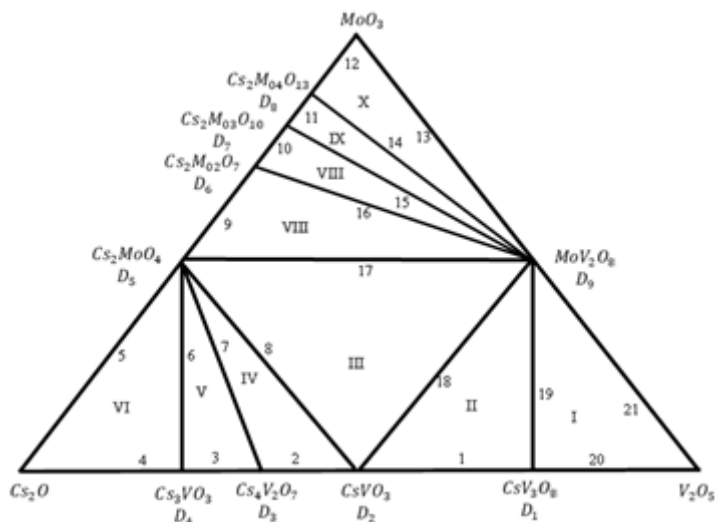


Рис. 1. Топологический образ фазовой диаграммы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее интересные, на наш взгляд, варианты триангуляции представлены на рис. 2. Здесь нами выявлены 9 триангулирующих сечений. Они делят ее на 10 подсистем, являющихся квазитрехкомпонентными. Следовательно, тройные системы можно изучать самостоятельно. Для выполнения экспериментальных работ при синтезе индивидуальных соединений (D_1-D_9) и термического анализа систем

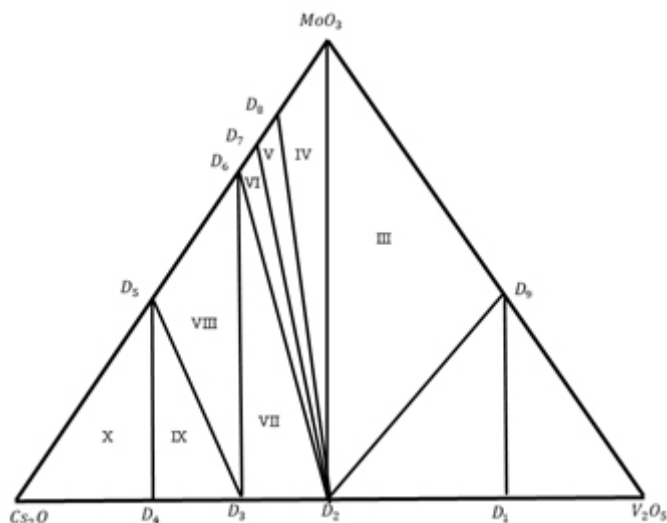


Рис. 2. Варианты триангуляции системы.

использованы и современные методы термического анализа, в частности визуально-политермический, дифференциально-термический, синхронно-термический (СТА) анализ [9–12]. Из этих вариантов нами выбран топологический образ фазовой диаграммы (рис. 1). По результатам выделены 4 основных подсистемы, которые объединяют остальные: **I-II** – $\text{CsVO}_3\text{--MoV}_2\text{O}_8\text{--V}_2\text{O}_5$; **III** – $\text{CsVO}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MoV}_2\text{O}_8$; **IV-VI** – $\text{CsVO}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{O}$; **VII-X** – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MoV}_2\text{O}_8\text{--MoO}_3$.

Для соединения MoV_2O_8 с Cs_2MoO_4 и CsVO_3 провели твердофазный синтез, при котором молекулы ковалентно связаны на твердом носителе и синтезированы шаг за шагом в одном реакционном сосуде [13].

Топологический анализ и обзор граничных элементов тройной оксидной системы с последующей ее триангуляцией выявили, что в ней реализуется двойная и двухкомпонентная, а также 10 тройных и трехкомпонентных систем (рис. 3).

Выбранная нами в качестве базовой система для исследования $\text{Cs}_2\text{O--V}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3$ (рис. 1) включает 11 двойных (1-11), 10 квазидвухкомпонентных (12-21), 3 тройных (IV-VI), 7 квазитрехкомпонентных (I-VI, VIII-X) систем, из которых 5 квазибинарных (5, 12, 13, 20, 21) из квазибинарных (I, VI, X) являются оксидно-солевыми системами, остальные включаются в сложнооксидные фазы, являющиеся поливанадатами ($D_5\text{--}D_8$) и поливанадатным молибденом (D_9). Проведено разбиение трехкомпонентной оксидной системы $\text{Cs}_2\text{O--V}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3$.

Выявили закономерности топологии и фазообразования в них, на их основе создана научная основа химической технологии. В рамках общего исследования многокомпонентных систем с использованием разработанных методов проведен топологический анализ и самой системы [14–15].

Избранный нами методологический подход вторичного объединения подсистем (рис. 4) по принципу минимизации трудоемкого эксперимента и достижения максимальной информации по процессам фазообразования в системе, позволили решить задачи. Другим вариантом триангуляции максимального набора солевых под-

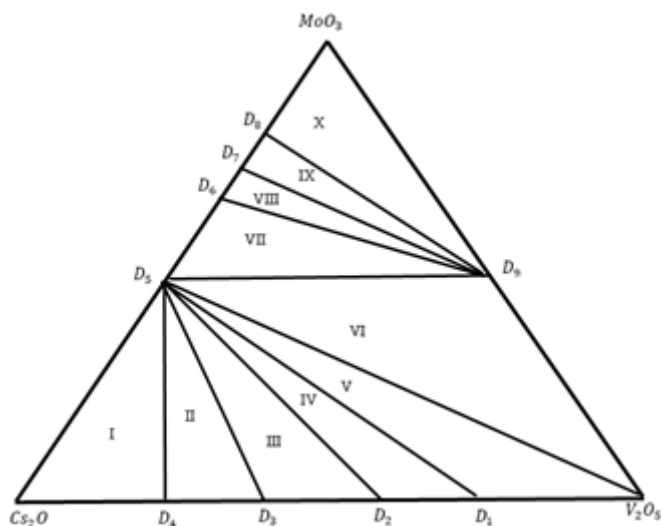


Рис. 3. Топологический образ граничных элементов.

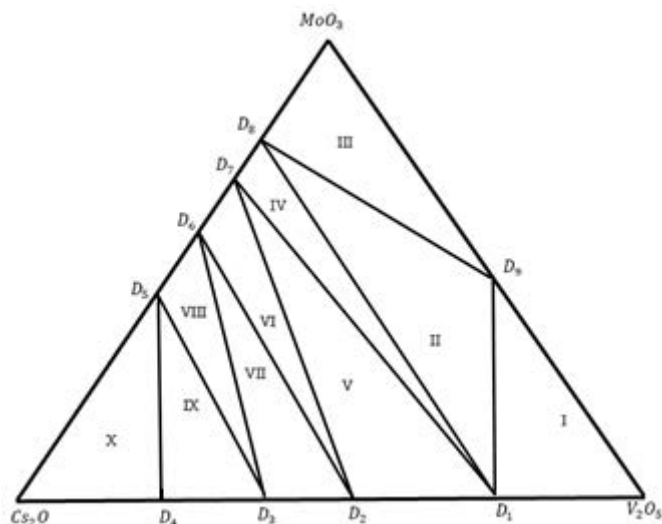


Рис. 4. Варианты разбиения системы на подсистемы.

систем является (рис. 5) (1-4, 6-11; VI, III, V-IX) с учетом ограняющих оксидных систем, что обеспечивает прогнозирование и планирование эксперимента.

Целью данной работы является прогнозирование, моделирование и экспериментальное подтверждение фазообразования в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ с его стабильными и метастабильными процессами. Максимально раскрыты механизмы, природа, условия образования и распад, качественно-количественный состав новых фаз. Триангуляция (рис. 1) и предварительный прогноз составлен нами на основании

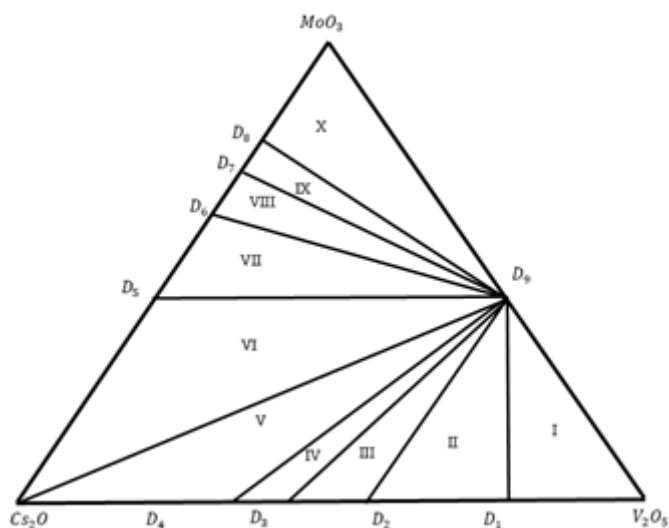


Рис. 5. Прогноз моделирования и разбиения системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$.

анализа диаграмм состояния триангулирующих сечений D_s ($\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--V}_2\text{O}_5$) (рис. 3) и D_2 (CsVO_3) (рис. 2) и D_s (MoV_2O_8) (рис. 2), составы которых подтвердили термическим анализом с последующим термогравиметрическим и рентгенофазовым анализом [15–16]. При разбиении первых двух из них получаем полные фазовые диаграммы, в них образуется 7 новых фаз, с инконгруэнтным характером плавления по перитектическим реакциям. Это свидетельствует об их метастабильности. Стабильная картина наблюдается в сечении D_2 Cs_2O , поскольку преобладают эвтектические процессы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании теоретического анализа и экспериментальных данных проведено разбиение трёхкомпонентной оксидной системы $\text{Cs}_2\text{O--V}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3$. Выявили закономерности топологии и фазообразования в ней, впервые в рамках общего алгоритма исследования многокомпонентных систем с использованием результатов проведена триангуляция системы. Выделены 10 триангуляционных сечений, которые делят её на 10 подсистем. Проведен твердофазный синтез полученных индивидуальных соединений. Различные оксидно-солевые композиции на основе системы $\text{Cs}_2\text{O--V}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3$ перспективны при разработке новых материалов, в частности антикоррозионных покрытий, ионно-электронных проводников с высокой активностью, катализаторов, электродов сравнения для потенциометрических окислительно-восстановительных и кислотно-основных титрований, электрооптических материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Слободин Б.В. Системы $\text{MVO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Rb}_2\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} - \text{Li, Na, Rb, Cs}$) // ЖНХ. 1995. **640**. № 5. С. 847–848.
2. Слободин Б.В. Сурат Л.Л. Фазообразование в системах $\text{M}_2\text{O} - \text{BaO--Y}_2\text{O}_5$ ($\text{M} - \text{Li, Na, KB, Cs}$) // ЖНХ. 1995. **47**. № 5. С. 1340–1355.
3. Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А. Дифференциация многокомпонентных систем / М.: Издательство Е-полиграф. 2011.
4. Бурмистров В.А. Клещев Д.Г., Конев В.Н., Клещев К.В. Превращение гидрата пентаоксида сурьмы при нагревании // Известия АН СССР. Сер. неорган. материалы. 1982. **18**. № 1. С. 91.
5. Гасаналиев А.М. Топология, обмен и комплексообразование в многокомпонентных взаимных солевых системах / Дисс д.х.н., г. Ташкент. 1989.
6. Слободин Б.В., Сурат Л.Л. Фазовые соотношения в субсолидусной области систем $\text{M}_2\text{O} - \text{M}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Li, Na, Rb, K, Cs; M}_2 - \text{Mg, Ca}$) // Неорганические материалы. 2004. **40**. № 2. С. 232–238.
7. Мохосов И.В., Базаров Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–V группы. М.: 1990.
8. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник. Москва: Металлургия. 1977.
9. Уэндландт, У.У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под ред. В.А. Степанова, В.А. Берштейна. Москва: Мир. 1978.

10. Введение в термографию / Акад. Наук СССР. Казан. филиал. Хим. ин-т им. А. Е. Арбузова. Москва: Изд-во Акад. наук СССР. 1961.
11. Бергман А.Г. Политермический метод изучения сложных солевых систем. // Труды IV Менделеевского Съезда по теоретической и прикладной химии. 1932. №1. С.631–637.
12. Жигалов В.С. Твердофазный синтез тонкопленочных материалов: учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению 010700.62 «Физика» / М-во образования и науки Российской Федерации, Сибирский гос. аэрокосмический ун-т им. М. Ф. Решетнева, Ин-т физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской акад. наук. Красноярск: Сибирский гос. аэрокосмический ун-т им. М. Ф. Решетнева. 2011.
13. Исраилов М-А. М. Топология и фазообразование в тройной оксидной системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$; автореферат дис. ... кандидата химических наук: 02.00.01 / Исраилов Мухмад-Амин Маазович; [Место защиты: Дагестан. гос. пед. ун-т]. Махачкала. 2009.
14. Кочкаров Ж.А. Топология многокомпонентных гетерофазных систем из молибдатов, вольфраматов и других солей щелочных металлов: автореферат дис. ... доктора химических наук: 02.00.01 / Кубан. гос. ун-т. Нальчик. 2001.
15. Прасолов ВВ. Элементы комбинаторной и дифференциальной топологии / Изд. 2-е, испр. и доп. Москва: МЦНМО. 2004.
16. Трунов В. К. Ковба Л. М., Рентгенофазовый анализ / Изд.2-е, доп. и перераб. Москва: Изд-во Моск. ун-та. 1976.

STUDY OF THE TERNARY SYSTEM $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MOO}_3$ AND ITS TRIANGULATION

A. M. Gasanaliyev*

*Research Institute of General and Inorganic Chemistry, Dagestan State Pedagogical University
named after Rasul Gamzatov, Makhachkala, Russia*

**E-mail: abdulla.gasanaliyev@mail.ru*

The main task of physicochemical analysis is the study of multicomponent systems. Knowledge of phase levels and their regularities in multicomponent systems is necessary for the development of optimal conditions for the search for compositions with given conditions. For this purpose, we studied the ternary system $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$. Based on the results of experimental studies, the first promising areas of the phase diagram for the synthesis of vanadium-molybdenum bronzes of cesium were obtained. Compositions obtained on the basis of the system are promising in the development of new materials, in particular: anti-corrosion coatings, ion-electronic conductors with high activity. Theoretically, based on the results of the data obtained, it was proved that the synthesis of new materials from complex oxide phases by crystallization methods from a solid-phase fusion melt can be used to break down a three-component oxide system $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$, to identify topology patterns and phase formation in them. The topological image of the phase diagram constructed by a combination of data from its faceting elements is characterized by the presence of three congruent and four incongruently melting binary compounds on the faces, which divide it into four subsystems (I–IV), the most interesting, in our opinion, variants of triangulation of this system, according to which it was identified in triangulating sections, which divide it into 10 subsystems, which are quasi-three-component and triple systems, hence, they can be studied independently. For the convenience of performing extreme work both on the synthesis of individual compounds (D_1-D_3) and thermal analysis of sys-

tems, a set of methods of physical and chemical analysis was used. In particular, visual polythermic, differential thermal analysis. Finally, the main thing in this work is the prediction, modeling and experimental confirmation of phase formation in the system $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$, its stable and metastable processes, which will make it possible to maximize the mechanism of the conditions for the formation and decay of the qualitative and quantitative composition of the phases.

Keywords: compound, congruent, incongruent, diagram, phase complex, projection, liquidus, model, peritectics, segment, complex, system, prognosis, polytherm, stable complex, solid solutions, subsystem, bronzes, quasibinary, crystallization

REFERENCES

1. Slobodin B.V. Sistemy $\text{MVO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Rb}_2\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} - \text{Li, Na, Rb, Cs}$) [$\text{MVO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Rb}_2\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} - \text{Li, Na, Rb, Cs}$) systems] // Journal of Inorganic Chemistry. 1995. **640**. №5. P. 847–848. [In Russian].
2. Slobodin B.V. Surat L.L. Fazoobrazovaniye v sistemakh $\text{M}_{20}-\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_5$ ($\text{M} - \text{Li, Na, KB, Cs}$) [Phase formation in $\text{M}_{20} - \text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_5$ ($\text{M} - \text{Li, Na, KB, Cs}$) systems] // Journal of Inorganic Chemistry. 1995. **47**. №5. P. 1340–1355. [In Russian].
3. Gasanaliyev A.M., Akhmedova P.A. Differentsiatsiya mnogokomponentnykh system [Differentiation of multicomponent systems]. Moscow: E-polygraph Publishing House. 2011. [In Russian].
4. Burmistrov V.A. Kleshchev D.G., Konev V.N., Kleshchev K.V. Prevrashcheniye gidrata pentaoksida sur'my pri nagrevanii [Transformation of antimony pentoxide hydrate by heating] // Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Ser. inorganic materials. 1982. **18**. № 1. P. 91. [In Russian].
5. Gasanaliyev A.M. Topologiya, obmen i kompleksobrazovaniye v mnogokomponentnykh vzaimnykh solevykh sistemakh [Topology, exchange and complexation in multicomponent mutual salt systems]. Dissertation, Doctor of Chemical Sciences. Tashkent. 1989. [In Russian].
6. Slobodin B.V., Surat L.L. Fazovyie sootnosheniya v subsolidusnoy oblasti system $\text{M}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Li, Na, Rb, K, Cs; M}_2 - \text{Mg, Ca}$) [Phase relations in the subsolidus region of the $\text{M}_2\text{O} - \text{M}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Li, Na, Rb, K, Cs; M}_2 - \text{Mg, Ca}$) systems] // Inorganic Materials. 2004. **40**, № 2 P. 232–238. [In Russian].
7. Mokhosov I.V., Bazarov Zh.G., Slozhnyye oksidy molibdena i vol'frama s elementami I–V gruppy [Complex oxides of molybdenum and tungsten with elements of groups I–V] / Moscow. 1990. [In Russian].
8. Posypayko V.I., Alekseeva E.A. Diagrammy plavkosti solevykh sistem: Spravochnik [Melting diagrams of salt systems: Handbook] / Moscow: Metallurgiya Publ. 1977. [In Russian].
9. Wendlandt, W.W. Termicheskiye metody analiza [Thermal methods of analysis] / Translated from English, edited by V.A. Stepanov, V.A. Berstein. Moscow: Mir Publ. 1978. [In Russian].
10. Vvedeniye v termografiyu [Introduction to thermography] / Akad. Sciences of the USSR. The cauldron. branch. Chemical. A. E. Arbuzov Institute. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR. 1961. [In Russian].
11. Bergman A.G. Politermicheskiy metod izucheniya slozhnykh solevykh system [Polythermal method for studying complex salt systems]. // Proceedings of the IV Mendeleev Congress on Theoretical and applied chemistry. 1932. №1. P.631–637. [In Russian].
12. Zhigalov V.S., Tverdogaznyy sintez tonkopenochnykh materialov: uchebnoye posobiye dlya studentov, obuchayushchikhsya po napravleniyu 010700.62 “Fizika” [Solid-phase synthesis of thin-film materials : a textbook for students studying in the direction 010700.62 “Physics”] / Ministry

of Education and Science of the Russian Federation, Siberian State University of Aerospace named after M. F. Reshetnev, Institute of Physics named after L. V. Kirensky Siberian Branch Research Institute of the Russian Academy of Sciences. Krasnoyarsk: Siberian State Aerospace University named after M. F. Reshetnev. 2011. [In Russian].

13. Israilov M.-A.M. Topologiya i fazoobrazovaniye v troynoy oksidnoy sisteme $\text{Cs}_2\text{O}-\text{VO}_5-\text{MoO}_3$; avtoreferat dis. ... kandidata khimicheskikh nauk: 02.00.01 [Topology and phase formation in the triple oxide system $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$: abstract of the dissertation of the Candidate of Chemical Sciences: 02.00.01] / Israilov Mukhmad-Amin Maazovich. Dagestan State Pedagogical University. Makhachkala. 2009. [In Russian].
14. Kochkarov J.A. Topologiya mnogokomponentnykh geterofaznykh sistem iz molibdatov, vol'framatov i drugikh soley shchelochnykh metallov: avtoreferat dis. ... doktora khimicheskikh nauk: 02.00.01 [Topology of multicomponent heterophase systems from molybdates, tungstates and other alkali metal salts: abstract of the dissertation for Doctor of Chemical Sciences: 02.00.01] / Kuban State University. Nalchik. 2001. [In Russian].
15. Prasolov V. V. Elementy kombinatornoy i differentsial'noy topologii [Elements of combinatorial and differential topology] / 2nd ed., ed. and add. Moscow: ICNMO. 2004. [In Russian].
16. Trunov V. K. Kovba L. M., Elementy kombinatornoy i differentsial'noy topologii [X-ray phase analysis] / 2nd ed., supplemented and revised. Moscow: Publishing House of Moscow University. 1976. [In Russian].