



На правах рукописи

Россел

Алихаджиева Баянту Саидовна

**Термо- и электрокристаллизация фаз в
системах $\text{MPO}_3\text{-M}_2\text{WO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ (M-Na,K)**

02.00.01 - неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

16 ИЮН 2011

Махачкала - 2011

22

Работа выполнена в лабораториях физико-химического анализа и термодинамики расплавов Научно-исследовательского института общей и неорганической химии ГОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки РФ,
Гасаналиев Абдулла Магомедович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Магомедов Гасан Мусаевич

кандидат химических наук, доцент
Савенкова Мария Андреевна

Ведущая организация:

ГОУ ВПО «Астраханский государственный университет» (г. Астрахань)

Защита состоится «29» июня 2011 г. в 15.00 ч. на заседании диссертационного совета К212.051.06 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ГОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет» по адресу: РД, г. Махачкала, ул. Ярагского 57, конференц-зал НИИ ОНХ

Факс: 8(8722) 68-26-53. E-mail: abdulla.gasanaliev@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет».

Автореферат разослан 27 мая 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Умарова Ю.А.

Введение

Актуальность темы. В настоящее время известно много патентов изобретений, авторских свидетельств и публикаций, в которых сообщены результаты конкретного использования неорганических сложнооксидных соединений и переходных щелочных металлов в качестве катализаторов восстановления кислорода и водорода в топливных элементах, активной части датчиков для определения концентрации ионов водорода, фтора, ртути, серебра, растворенного кислорода и др.

Высокие требования, предъявляемые к качеству таких материалов, привели к необходимости разработки принципиально новых методов их получения, отличающихся как химико-технологическим исполнением, так и качеством, составом, свойствами, структурой и строением самих веществ. Одним из них признан физико-химический дизайн на базе многокомпонентных систем, получивший широкое развитие в течение последних лет и являющийся основой моделирования и прогнозирования новых фаз, обладающих полифункциональностью. Его применение апробировано в мировой науке и практике при синтезе материалов для многих отраслей техники и материаловедения. В частности, для получения сегнето-, пьезо- и диэлектриков, твердых электролитов, жаростойких материалов, мембран, декоративных защитных покрытий, пленок со специальными оптическими и электрофизическими характеристиками, катализаторов, высокотемпературных сверхпроводников и теплонакопителей и т.д. К таким материалам относятся и нестехиометрические соединения типа «бронз» на основе ванадия, вольфрама и молибдена, используемые также и в качестве катализирующих сред в некоторых процессах органического и нефтехимического синтеза, для получения полупроводниковых материалов. Поэтому многостороннее изучение различных свойств и способов выделения щелочных бронз является важной задачей.

Данная работа посвящена изучению физико-химического взаимодействия в трехкомпонентных оксидно-солевых системах $MPO_3 - M_2WO_4 - V_2O_5$ (M-Na, K), композиции которых обладают многообразием свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке по темплану НИР Минобрнауки (рег. №1.00.05 (01.08); 2007-2010 гг.).

Целью работы является изучение топологии, физико-химических взаимодействий и электропроводности в системах $MPO_3 - M_2WO_4 - V_2O_5$ (M-Na, K), а также высокотемпературный электрохимический синтез натрия (калий) - ванадиевых щелочных оксидных бронз.

Достижение поставленной цели потребовало решение следующих задач:

- формирование топологического образа и триангуляция систем $MPO_3 - M_2WO_4 - V_2O_5$ (M-Na, K);
- экспериментальное изучение фазовых диаграмм $V_2O_5 - nMA$ ($n=1,2$; M-Na, K; A- WO_4 , PO_3);
- изучение электропроводности эвтектических составов (сплавов);
- поиск новых оксидно-солевых расплавов – электролитов для твердофазного и электрохимического синтеза новых фаз;

- выяснение характера реакций комплексообразования, природы, областей существования и условий образования новых фаз с их рентгенофазовым подтверждением;

- средне- и высокотемпературный электрохимический синтез монощелочных оксидных бронз ванадия.

Выбор объекта исследования.

Нами для исследования были выбраны трехкомпонентные оксидно-солевые системы $MPO_3 - M_2WO_4 - V_2O_5$ (M-Na, K), характеризующиеся развитым комплексообразованием, в том числе в них возможно образование ряда стехио- и нестехиометрических соединений типа «бронз». Смешанные неорганические натрий (калий) – ванадиевые бронзы, эффективны для использования в стекольной промышленности, как полупроводниковые материалы и в качестве внутренних электродов сравнения при потенциометрическом титровании окислителями и восстановителями. Они обладают химической и коррозионной стойкостью. Информация по фазовым диаграммам интересна для выявления расплавов-электролитов с целью электровыделения ванадия, вольфрама и их покрытий.

Научная новизна работы:

- проведено априорный прогноз на основе его древа кристаллизации и дифференциации базовых оксидно-солевых систем с учетом бинарных соединений;

- впервые исследованы фазовые равновесия в 4 двух – и 4 трехкомпонентных системах типа $MPO_3 - M_2WO_4 - V_2O_5$ (M-Na, K);

- построены их фазовые диаграммы, выявлены характер, состав и температуры инвариантных точек, очерчены поля кристаллизации исходных компонентов и новых -сложнооксидных фаз;

- впервые методом твердофазного синтеза получены бинарные конгруэнтно- ($pV_2O_5 \cdot mM_2WO_4$, $p=1,2,3,4$; $m=1,3,4$; M-Na,K) и инконгруэнтноплавящиеся ($V_2O_5 \cdot 3K_2WO_4$) соединения, образование которых подтверждено термическим и рентгенофазовым анализом;

- изучена электропроводность эвтектических расплавов-электролитов с участием метафосфат-вольфраматов натрия и калия с оксидом ванадия (V);

- впервые методом высокотемпературного электрохимического синтеза получены натрий (калий)- ванадиевые бронзы.

На защиту выносятся:

-методом априорного прогноза оксидно-солевых систем $MPO_3 - M_2WO_4 - V_2O_5$ (M-Na,K) построены ее древо фаз и древо кристаллизации. Выявлено, что ликвидус систем реализуется по одной НВТ;

- впервые экспериментально изучены фазовые диаграммы 4х двухкомпонентных и 4х трехкомпонентных систем. Построены завершённые и экспериментально подтвержденные топологические модели их фазовых диаграмм, в которых выявлены составы и температуры НВТ, очерчены поля кристаллизации исходных компонентов и бинарных соединений;

- для эвтектических составов изучена плотность в температурном интервале от 500-800°C, построены полимеры электропроводности;

- синтезированы и изучены свойства натрий (калий) ванадиевых бронз, проведен химический анализ и описан механизм окислительно-восстановительных процессов;

Практическая ценность работы.

Результаты топологического, термического и электрохимического анализа систем $\text{MPO}_3 - \text{M}_2\text{WO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ (M-Na, K) являются основой разработки новых сложнооксидных материалов с широким набором перспективных в прикладном отношении характеристик, в том числе температурные режимы, составы, структуры, цвет, термохимическая и коррозионная устойчивость.

Синтезированные нами неорганические натрий (калий) – ванадиевые бронзы $\text{M}_x\text{ЭO}_4$ (M - Na,K; Э – V) эффективны для использования в стекольной промышленности, как полупроводниковые материалы и для получения композиционных материалов – порошков, керамик, пленок и покрытий.

Личный вклад автора.

Все экспериментальные результаты получены автором лично, а их анализ и теоретические обоснования проведены диссертантом с научным руководителем.

Апробация работы.

Результаты проведенных исследований докладывались на: ежегодных научно-практических сессиях преподавателей и сотрудников Дагестанского государственного педагогического университета (Махачкала, 2008-2010) и Чеченского педагогического института (Грозный, 2007-2010); IX Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии. Производство и применение» (Пенза, 2008); IV Международном молодежном форуме (Самара, 2008); Международной научно-технической конференции «Новые химические технологии: Производство и применение» (Пенза, 2009); XV Российской конференции по физической химии и электрохимии, расплавленных и твердых электролитов (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов» (Нальчик, 2010); IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010); Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 10-летию со дня основания КНИИ РАН (Грозный, 2011).

Публикация. Основное содержание работы изложено в 9 научных работах в виде статей и тезисов докладов.

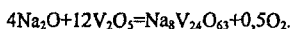
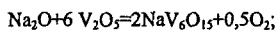
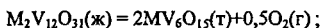
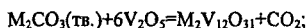
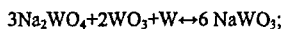
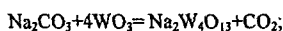
Объем работы.

- диссертация состоит из 4 глав, выводов и литературы, включающей 167 наименований. Общ.ий объем диссертации 118 страниц, в том числе 26 рисунков и 22 таблиц.

Глава 1.0. Термо- и электрохимические взаимодействия в вольфрамат-фосфатных (оксид вольфрама (VI), оксид ванадия (V)) системах

В данной главе проведен анализ особенностей синтеза новых ванадий-(вольфрам) содержащих фаз, в частности рассмотрены методы получения,

строение, структура, свойства. Установлено, что данные сложнооксидные фазы, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, являются перспективными неорганическими материалами. Поэтому значительное внимание уделяется совершенствованию и разработке теоретических и практических основ их получения. В настоящее время одним из основных методов их получения является электролиз расплавов оксидов переходных металлов с внедрением в качестве растворителей- электролитов более низкоплавких компонентов, особенно солей щелочных металлов. Однако при этом образуются крупнокристаллические осадки, но для использования, например, оксидных щелочных бронз (ОЩБ) в качестве катализаторов требуются порошки высокой дисперсности. Один из возможных вариантов решения проблемы сводится к подбору высоковязких расплавов-электролитов, что, в частности, достигается введением в поливольфраматные системы фосфатов щелочных металлов. В зависимости от количества внедренного металла меняются и их физико-химические свойства: цвет, структура, электропроводность и т.д. В частности, для оксидно-вольфрамовых бронз в настоящее время известны кубическая, тетрагональная, гексагональная, орторомбическая, моноклинная структуры. Широкий диапазон составов оксидных ванадиевых и вольфрамовых бронз открывает возможность варьировать их ценными физико-химическими свойствами. В результате обзора литературы выявлены, в частности, следующие методы синтеза бронз:



Далее проведен подробный анализ фазовых равновесий и твердофазных химических взаимодействий в бинарных системах $\text{MPO}_3\text{-M}_2\text{WO}_4$ ($-\text{V}_2\text{O}_5$) (M-Na,K), на основании чего сделан выбор объектов исследования, прогнозирование результатов и планирование эксперимента.

Глава 2.0. Методологическое и инструментальное обеспечение исследований

В работе использованы экспериментальные методы термического и электрохимического анализов.

Дифференциальный термический анализ

Для записи кривых охлаждения (нагрева) применялась установка ДТА на базе электронного автоматического потенциометра ЭПР-09 МЗ. Кроме этого в установке использовали узлы и блоки: I. Блок усиления. II. Блок управления. III. Силовая часть.

Холодные спаи термопар термостатированы при 0°C в сосуде Дьюара, заполненном смесью воды и льда. Нулевые линии записаны при закороченном входе усилителя потенциометра. Это достигнуто введением переключателей в цепь термопар.

Градуировка установки ДТА проведена по температурам фазовых переходов индивидуальных солей и смесей, рекомендованных в монографии Л.Г. Берга. Исследования проведены в платиновых тиглях с использованием платино - платинородиевых термопар. Температура измерена с помощью калиброванных платано-платинородиевых термопар. В качестве эталонного вещества применен свежепрокаленный оксид алюминия квалификации "ч.д.а". Исследуемые образцы и эталонное вещество, навески которых составляли 0,2-0,5г, помещали в платиновые тигли. Расчет составов смесей проведен по известным методикам.

Визуально-политермический анализ

Исследования проводились в шахтных печах с использованием платиновых тиглей. Датчиком температуры образца служила платина-платинородиевая (10% родия) термопара ее термо-ЭДС измерена милливольтметром с зеркальным отсчетом М 1109. Холодные спаи термопар термостатированы при 0°C в сосуде Дьюара с тающим льдом. Для визуальной регистрации тигель с расплавом освещался ярким внешним источником. Реперная кривая построена по температурам плавления солей и эвтектических смесей.

Ошибки эксперимента по методам ДТА и ВПА определены путем статистической обработки экспериментальных данных и составляют 1% по температуре и 0,1-0,25% по составу.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ исходных солей и фаз различных составов проведен на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение $\text{Si}_{\text{ок}}$, $\lambda=0,154\text{нм}$, никелевый фильтр). Образцы для РФА отожжены 18-20 часов и затем проведена закалка погружением тигля с образцом в тающий лёд. Пределы измерения - $2 \cdot 10^8$ имп/сек, постоянная времени - 2, $J=15\text{мА}$, $u=30\text{кВ}$. Идентификация фазовых составов проведена по таблицам Гиллера и картотеки ASTM. Точность рентгенофазовых исследований 0,1 масс. %.

Синхронный термический анализ

Данный метод анализа проведен на установке синхронного термического анализатора, модификации STA 409PC (термоанализатор), выпущенного германской фирмой «NETZSCH» и предназначенного для измерения термодинамических характеристик (температура и энтальпия фазовых переходов, теплоемкость) и регистрации изменения массы твердых и порошкообразных материалов в широком диапазоне температур от $+25^{\circ}\text{C}$ до $+1500^{\circ}\text{C}$.

Синхронный термоанализатор представляет собой измерительный комплекс, в котором объединены функции дифференциального сканирующего калориметра и высокочувствительных аналитических весов. Данный прибор позволяет проводить одновременно в одном эксперименте и на одном образце измерение калориметрических величин при различных термодинамических пере-

ходах, измерять температуры этих переходов и регистрировать при этом изменение массы исследуемого образца.

Управление процессом измерения осуществлен с помощью встроенного процесса, подсоединяемого через разъем RS 232 персонального компьютера, через который осуществлен ввод параметров эксперимента (тип образца, его масса, температурный диапазон измерений, скорость нагрева или охлаждения), графическое и численное отображение процесса измерения и протоколирование.

Исследования проведены со скоростью нагревания и охлаждения 5°C в минуту, в атмосфере гелия и в платиновых тиглях.

Измерение электропроводности

Измерение зависимости электропроводности расплавленных эвтектических и перитектических смесей от температуры проведено при частоте 1кГц измерителем $E_{7.8}$. Температура расплава измерена платино-платинородиевой (10% родия) термопарой и поддержана с точностью $\pm 2\text{K}$. Чтобы избежать влияния температурного градиента, измерение электропроводности расплавов проведено как при повышении, так и при понижении температуры. Полученные результаты для каждой температуры усреднены. Electroдами служили платиновые провода диаметром 0,5мм. Они пропущены через тонкие двухканальные керамические трубки и для создания однородного электрического поля, оголенные шлифованные торцы были строго параллельны. Контейнером для расплава служил тигель из электрокерамики марки «СНЦ», который вместе с электродами и термопарой помещен в автоклав из нержавеющей стали. Все исследования проведены в атмосфере сухого аргона, который продувался над контейнером.

Метод электроосаждения бронз

Синтез нестехиометрических соединений типа «бронз» проведен на установке, состоящей из источника постоянного тока, ключа, магазина сопротивлений, миллиамперметра, цифрового вольтметра и ячейки. Для расплава использован электролизер из кварца. Анод – платиновый с площадью $S=4,5\text{ см}^2$. Катод – никелевый с площадью $S=2,1\text{ см}^2$. Электролиз проведен при температуре $520-530^{\circ}\text{C}$ (4,4-4,5 мВ). Сила тока, отвечающая заданной плотности, постоянна.

В эксперименте использованы соли марки «ХЧ». Соли предварительно осушены в сушильном шкафу SPT 200 при пониженном давлении и при постепенном повышении температуры до 600К в течение 15-20ч. После такой обработки соли практически становятся безводными.

Глава 3.0. Топологический и термический анализ фазообразования в системах $\text{MPO}_3\text{-M}_2\text{WO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ (M-Na,K)

3.1.Триангуляция концентрационных треугольников и прогнозирование фазового комплекса систем

Топологическим анализом фазообразования в системах $\text{MPO}_3\text{-M}_2\text{WO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ (M-Na,K) и триангуляцией концентрационных треугольников проведено прогнозирование их фазовых комплексов. В бинарных системах, ограничивающих

концентрационные треугольники исследуемых оксидно-солевых систем, образуются пять (KPO_3 - K_2WO_4 - V_2O_5) рис.1) и четыре ($NaPO_3$ - Na_2WO_4 - V_2O_5) новых конгруэнтноплавящихся соединений, являющиеся оксидно-солевыми и солевыми гетероанионными комплексами или ванадато-вольфраматами натрия и калия, все эти фазы участвуют в ее триангуляции на подсистемы (рис.2). Данные системы 4-5 триангулирующими сечениями, являющимися квазибинарными системами, триангулируются на 5-6 квазитрехкомпонентные подсистемы, отражающими весь комплекс фазовых взаимоотношений в них. Результаты прогнозирования отражены в виде древ фаз, согласно которым в системах возможна реализация НВТ только эвтектического типа.

Исходя из предварительного прогноза фазовых комплексов систем MPO_3 - M_2WO_4 - V_2O_5 ($M=Na, K$) для экспериментального изучения нами были выбраны подсистемы: Na_2WO_4 - Na_3PWO_7 - V_2O_5 , $NaPO_3$ - Na_3PWO_7 - V_2O_5 , KPO_3 - KPV_2O_8 - K_2WO_4 , K_2WO_4 - KPV_2O_8 - V_2O_5 . Из двухкомпонентных систем, являющихся элементами ограничения данных трехкомпонентных систем нами впервые были изучены Na_2WO_4 - V_2O_5 , K_2WO_4 - V_2O_5 , Na_3PWO_7 - V_2O_5 , KPV_2O_8 - K_2WO_4 .

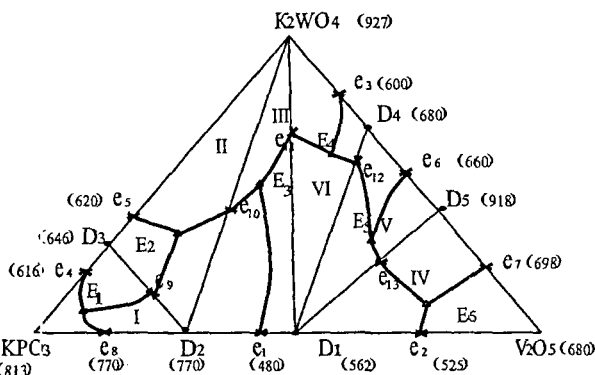


Рис.1. Топологический образ и триангуляция системы KPO_3 - K_2WO_4 - V_2O_5

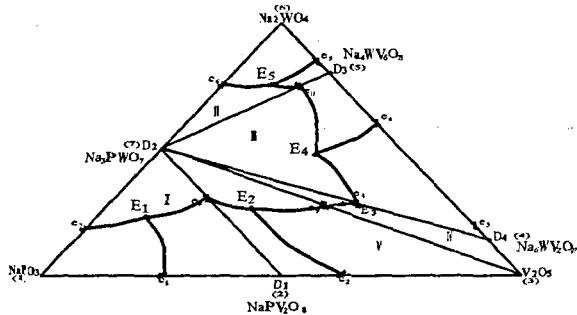


Рис.2. Топологический образ и триангуляция системы $NaPO_3$ - Na_2WO_4 - V_2O_5 .

3.2. Двухкомпонентные системы

3.2.1. Система $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$

Анализ системы проведен нами впервые методами ВПА И ДТА. Диаграмма плавкости системы показывает, что в системе реализуются три эвтектики с температурами плавления 580, 528, 532 0С и содержанием 18, 60, 80 мол.% Na_2WO_4 , соответственно, а также наблюдается образование новых конгруэнтноплавящихся соединений состава: 3:2 (D_1) и 1:4 (D_2) (рис.3). Сравнительный анализ рентгенограмм исходных компонентов и полученных нами новых соединений показывает, что полученные соединения повторяют не только интенсивные пики исходных компонентов, но и говорит об образовании новых фаз (рис.5). Характеристики НВТ приведены в таблице 1.

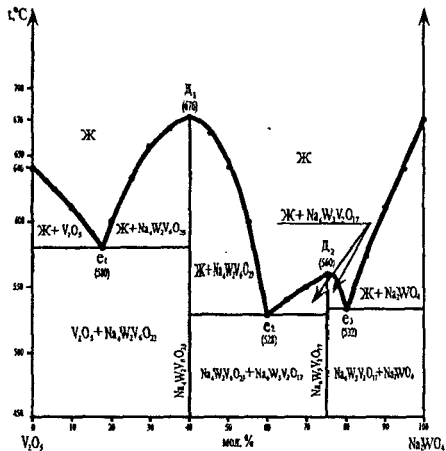


Рис.3 Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$

Таблица 1

Характеристики невариантных точек системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$.

НВТ	$t, ^\circ\text{C}$	Состав, мол.%		Кристаллизующиеся фазы
		Na_2WO_4	V_2O_5	
e_1	580	18	82	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Na}_2\text{WO}_4$
D_1	676	40	60	$3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Na}_2\text{WO}_4$
e_2	528	60	40	$3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Na}_2\text{WO}_4$
D_2	560	75	25	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Na}_2\text{WO}_4$
e_3	532	85	20	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$

3.2.2. Система $K_2WO_4-V_2O_5$

В системе реализуются три эвтектики при 10, 35, 70, мол.% K_2WO_4 с температурами плавления 600, 654 и 700 $^{\circ}C$, соответственно. Обнаружено в ней образование трех новых соединений конгруэнтного ($D_1-K_2WO_4 \cdot 3V_2O_5$, $D_2-3K_2WO_4 \cdot 4V_2O_5$) и инконгруэнтного ($S-3K_2WO_4 \cdot V_2O_5$) характера плавления (рис.4), подтвержденные методом РФА. Характеристики НВТ приведены в таблице 2.

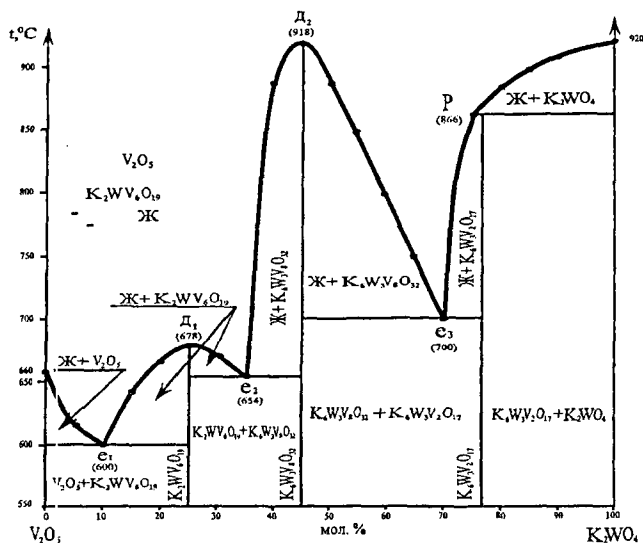


Рис.4. Диаграмма состояния системы $K_2WO_4-V_2O_5$

Таблица 2

Характеристики невариантных точек системы $K_2WO_4-V_2O_5$

НВТ	$t, ^{\circ}C$	Состав, мол.%		Кристаллизующиеся фазы
		K_2WO_4	V_2O_5	
e_1	600	10	90	$V_2O_5 + 3V_2O_5 \cdot K_2WO_4$
D_1	678	25	75	$3V_2O_5 \cdot K_2WO_4$
e_2	654	35	65	$3V_2O_5 \cdot K_2WO_4 + 4V_2O_5 \cdot 3K_2WO_4$
D_2	918	45	55	$3K_2WO_4 \cdot 4V_2O_5$
S	866	75	25	$3K_2WO_4 \cdot V_2O_5$
e_3	532	70	30	$3K_2WO_4 \cdot 4V_2O_5 + 3K_2WO_4 \cdot V_2O_5$

3.2.3. Система $KPV_2O_8-K_2WO_4$

Система является триангулирующим сечением $D_1-K_2WO_4$ трехкомпонентной оксидно-солевой системы $KPO_3-K_2WO_4-V_2O_5$. Термический анализ системы проведен нами впервые методами ВПА и ДТА. В системе реализуется одна **инвариантная** точка эвтектического характера плавления с температурой фазового перехода $420^\circ C$ и 9 мол.% K_2WO_4 .

3.2.3. Система $Na_3PWO_7-V_2O_5$

Данная система является триангулирующим сечением $D_2-V_2O_5$ трехкомпонентной оксидно-солевой системы $NaPO_3-Na_2WO_4-V_2O_5$. В ходе экспериментальных данных в системе выявлены две **инвариантные** точки, одна эвтектического и одна перитектического характера плавления, содержащие 35 и 67 мол.% оксида ванадия и с температурами плавления 568 и $572^\circ C$, соответственно.

3.3. Трехкомпонентные системы

3.3.1. Система $Na_2WO_4-Na_3PWO_7-V_2O_5$

Данная система является Февом трехкомпонентной системы и объединяет в себе II-IV (E_2-E_4) элементов ее древа фаз. По составу система является оксидно-солевой. Очерчены пять полей кристаллизации, которые принадлежат исходным компонентам и бинарным соединениям. Характер взаимодействия вольфрамата фосфоровольфрамата натрия с оксидом ванадия исследован по десяти внутренним разрезам, на основании которых построено диаграмма плавкости данной системы. Линии **инвариантных** равновесий соединяются, образуя две **инвариантные** точки одну эвтектического и перитектического характера плавления (рис.5). **Инвариантные** точки подтверждены ДТА. Характеристики НВТ приведены в таблице 3.

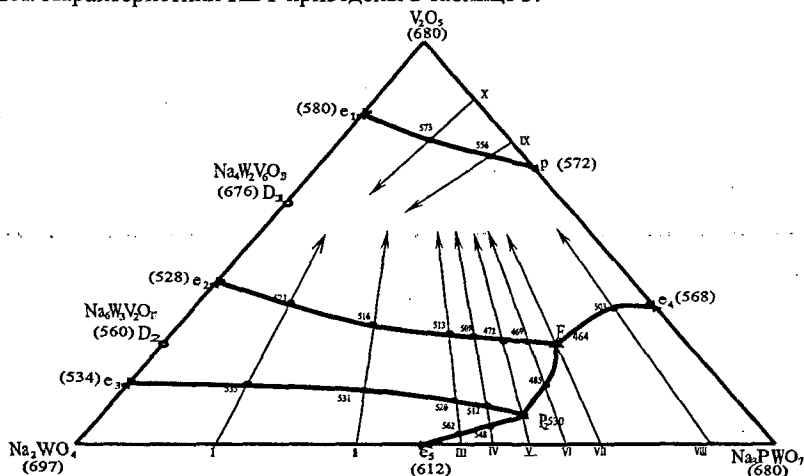


Рис.5. Диаграмма составов системы $Na_2WO_4-Na_3PWO_7-V_2O_5$

Таблица 3

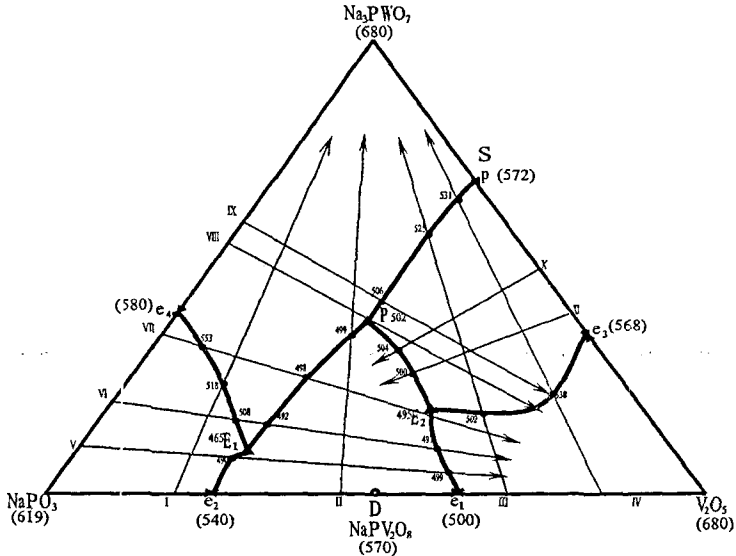
Характеристики НВТ системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{PWO}_7\text{-V}_2\text{O}_5$

Обозначение НВТ	$t_{\text{пл}},$ $^{\circ}\text{C}$	Состав, мол.%			Кристаллизующиеся фазы	Характер НВТ
		Na_2WO_4	Na_3PWO_7	V_2O_5		
Е	464	19	56	25	$\text{D}_2 + \text{D}_1 + \text{Na}_3\text{PWO}_7$	эвтектика
Р	530	31.5	60	8.5	$\text{Na}_3\text{PWO}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4 +$ D_2	перитектика

3.3.2. Система $\text{NaPO}_3\text{-Na}_3\text{PWO}_7\text{-V}_2\text{O}_5$

Визуально-политермическим и дифференциально-термическим методами анализа изучена диаграмма плавления системы $\text{NaPO}_3\text{-Na}_3\text{PWO}_7\text{-V}_2\text{O}_5$. Характер взаимодействия метафосфата и фосфоровольфрамата натрия с оксидом ванадия в трехкомпонентной системе в расплавах исследован по данным одиннадцати внутренних разрезов, на основании которых построена диаграмма плавления данной системы, очерчены поля кристаллизации фаз.

Линии моновариантного равновесия замыкаются в трех неинвариантных точках, образуя две эвтектические и одну перитектическую характера плавления (рис.6). Неинвариантные точки подтверждены ДТА. Характеристики неинвариантных точек даны в таблице 4.

Рис. 6. Диаграмма составов системы $\text{NaPO}_3\text{-Na}_3\text{PWO}_7\text{-V}_2\text{O}_5$

Характеристики НВТ системы $\text{NaPO}_3\text{-Na}_3\text{PWO}_7\text{-V}_2\text{O}_5$

Обозначение НВТ	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Состав, мол.%			Кристаллизующиеся фазы	Характер НВТ
		NaPO_3	Na_3PWO_7	V_2O_5		
E_1	465	65	10	25	$D + \text{Na}_3\text{PWO}_7 + \text{NaPO}_3$	эвтектика
E_2	495	32	18	50	$S + \text{V}_2\text{O}_5 + D$	эвтектика
P	502	32	38	30	$S + \text{Na}_3\text{PWO}_7 + D$	перитектика

3.3.3. Система $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KPV}_2\text{O}_8\text{-V}_2\text{O}_5$

С использованием комплекса методов физико-химического анализа изучена диаграмма плавкости системы $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KPV}_2\text{O}_8\text{-V}_2\text{O}_5$. Характер взаимодействия вольфрамата фосфорованадата калия с оксидом ванадия в расплавах системы исследован по девяти внутренним разрезам, на основании которых построена диаграмма плавкости данной системы, очерчены поля кристаллизации фаз. Поверхность кристаллизации системы представлена пятью полями, которые принадлежат исходным компонентам и бинарным соединениям, замыкающиеся в трех невариантных точках, одна эвтектического и две перитектического характера плавления. Наибольшая область принадлежит K_2WO_4 , что связано с высокой температурой плавления (рис.2). Нонвариантные точки подтверждены ДТА. Характеристики невариантных точек даны в таблице 5.

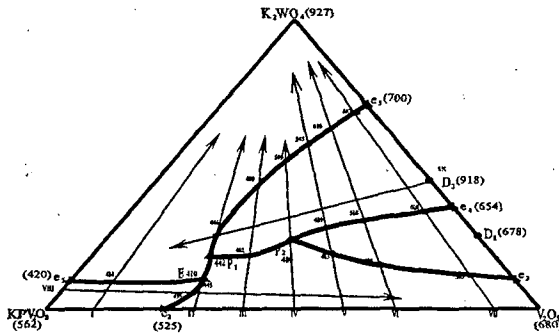
Рис. 7. Диаграмма составов системы $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KPV}_2\text{O}_8\text{-V}_2\text{O}_5$

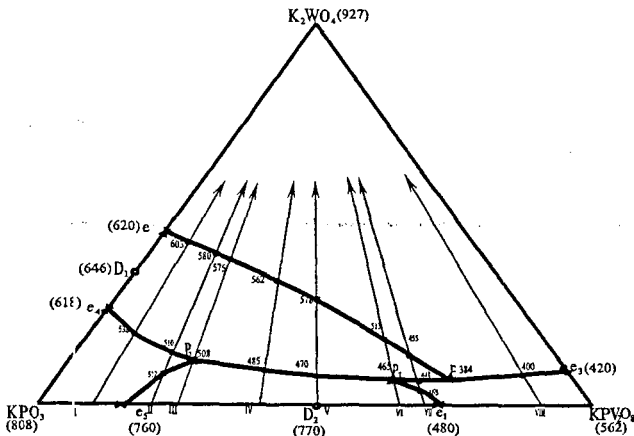
Таблица 5

Характеристики НВТ системы K_2WO_4 - KPV_2O_8 - V_2O_5

Обозначение НВТ	$t_{пл}, ^\circ C$	Состав, мол. %			Кристаллизующиеся фазы	Характер НВТ
		K_2WO_4	KPV_2O_8	V_2O_5		
E	410	10,5	63	26,5	$K_2WO_4 + KPV_2O_8 + V_2O_5$	эвтектика
P ₁	442	18	57	25	$D_2 + K_2WO_4 + V_2O_5$	перитектика
P ₂	480	22	39	39	$D_1 + D_2 + V_2O_5$	перитектика

3.3.4. Система KPO_3 - KPV_2O_8 - K_2WO_4

Визуально-политермическим и дифференциально-термическим методами анализа изучена диаграмма плавкости системы KPO_3 - KPV_2O_8 - K_2WO_4 . Характер взаимодействия метафосфата, калия фосфорованадата калия с вольфрамом калия в тройной системе, исследованы по восьми внутренним разрезам, на основании которых построена диаграмма плавкости данной системы. Поверхность кристаллизации представлена пятью полями, которые принадлежат исходным компонентам и бинарным соединениям, замыкающиеся в неинвариантных точках. Наибольшая область принадлежит K_2WO_4 , что связано с высокой температурой плавления. Линии моновариантных равновесий соединяются, образуя три неинвариантных точки, одна эвтектического и две перитектического характера плавления (рис.8). Неинвариантные точки подтверждены ДТА. Характеристики неинвариантных точек даны в таблице 6.

Рис. 8. Диаграмма составов системы K_2WO_4 - KPV_2O_8 - KPO_3

Характеристики НВТ системы K_2WO_4 - KPV_2O_8 - KPO_3

Обозначение НВТ	$t_{пл}, ^\circ C$	Состав, мол. %			Кристаллизующиеся фазы	Характер НВТ
		K_2WO_4	KPV_2O_8	KPO_3		
E	384	7	71	22	$K_2WO_4+KPV_2O_8+D_2$	эвтектика
P ₁	465	6	61	33	$D_1+D_2+KPV_2O_8$	перитектика
P ₂	508	12	22	66	$D_1+D_2+KPO_3$	перитектика

Глава 4.0. Изучение электропроводности расплавов и электролиз ванадиевых и ванадий - вольфрамовых оксидных бронз натрия и калия

4.1. Изучение электропроводности расплавов систем MPO_3 (M_2WO_4)- V_2O_5 (M- Na, K)

Нами для экспериментального изучения электропроводности выбраны эвтектические составы следующих систем KPO_3 - V_2O_5 , $NaPO_3$ - V_2O_5 , Na_2WO_4 - V_2O_5 и K_2WO_4 - V_2O_5 в температурном интервале от 500-800^oC. Политермы удельной электропроводности расплавов приведены на графиках 1-4, из которых видно, что температурная зависимость удельной электропроводности имеет линейный характер. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов позволило выявить характер отклонений кривых политерм от аддитивности. Электропроводность при этом возрастает от 0,0575 до 3,4325 Ом⁻¹см⁻¹, причем наибольшей электропроводностью обладает оксидно-солевая композиция 38 мол.% $NaPO_3$ -62 мол.% V_2O_5 , которая соответственно является перспективным электролитом. Построены графики зависимости электропроводности от температуры, которые показывают, что эти зависимости носят для многих составов линейный характер. При повышении температуры от 783 до 1173К проводимость их смесей возрастает от 1,8-3,02 раз.

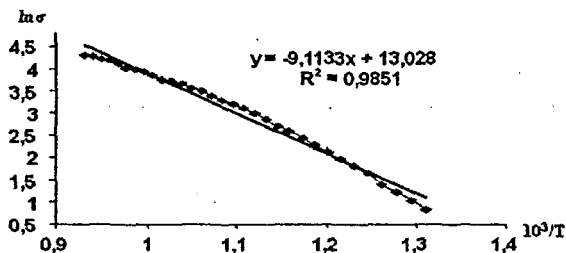


График 1. Зависимость логарифма проводимости от обратного значения температуры расплава системы, мол%: 64 KPO_3 -36 V_2O_5 .

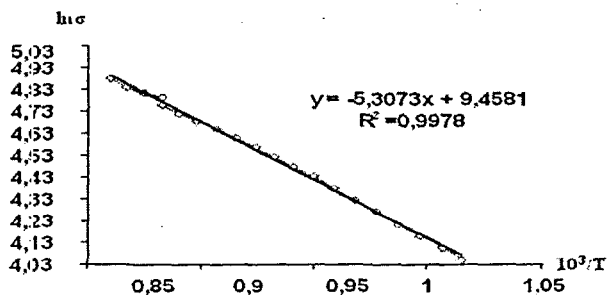


График 2. Зависимость логарифма проводимости от обратного значения температуры расплава системы, мол%: 25K₂WO₄-75V₂O₅.

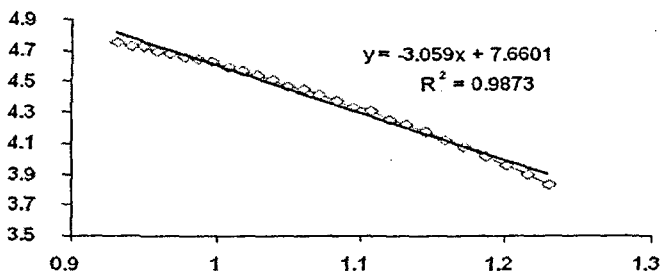


График 3. Зависимость логарифма проводимости от обратного значения температуры расплава системы, мол%: 60Na₂WO₄-40V₂O₅.

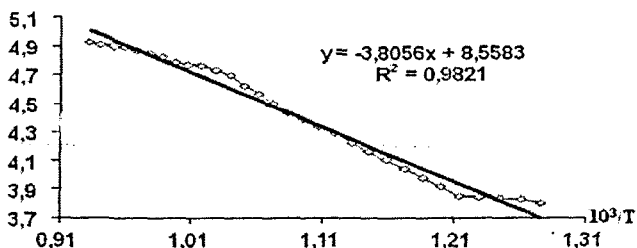


График 4. Зависимость логарифма проводимости от обратного значения температуры расплава системы, мол%: 38NaPO₃-62V₂O₅.

Графики зависимости электропроводности от температуры принято выражать в координатах $\ln\chi=f(1/T)$. Эти зависимости нужны для вычисления энергии активации и выяснения механизма проводимости. Для эвтектического состава с температурой плавления 801K в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ нами вычислены энергии активации в двенадцати температурных интервалах:

$$E_{A1(833-853)}=\Delta \ln\chi R/1/T_1-1/T_2=811,58 \quad E_{A2(853-873)}=\Delta \ln\chi R/1/T_1-1/T_2=745,63$$

$$E_{A3(873-893)}=\Delta \ln\chi R/1/T_1-1/T_2=581,63 \quad E_{A4(893-913)}=\Delta \ln\chi R/1/T_1-1/T_2=629,99$$

$$E_{A5(913-933)}=\Delta \ln\chi R/1/T_1-1/T_2=690,49 \quad E_{A6(933-953)}=\Delta \ln\chi R/1/T_1-1/T_2=439,199$$

$$E_{A7(953-973)}=\Delta \ln\chi R/1/T_1-1/T_2=597,449 \quad E_{A8(973-993)}=\Delta \ln\chi R/1/T_1-1/T_2=431,299$$

$$E_{A9(993-1013)}=\Delta \ln\chi R/1/T_1-1/T_2=417,890 \quad E_{A10(1013-1033)}=\Delta \ln\chi R/1/T_1-1/T_2=417,33$$

$$E_{A11(1033-1053)}=\Delta \ln\chi R/1/T_1-1/T_2=341,554 \quad E_{A12(1053-1073)}=\Delta \ln\chi R/1/T_1-1/T_2=259,110$$

С ростом температуры происходит уменьшение ассоциаций комплексных ионов т.е. уменьшается концентрация комплексных ионов вследствие увеличения первого координационного числа. Концентрация общего числа ассоциированных комплексов уменьшается.

4.2. Электролиз ванадиевых и ванадий-вольфрамовых оксидных бронз

натрия и калия

Нашей задачей было установить концентрационные пределы составов, пригодных для электрохимического получения щелочных бронз и разработать оптимальный режим их электролитического осаждения. Подбор экономически целесообразных составов электролитов и условий электрохимического образования щелочных и вольфрамовых бронз был предметом нашего подробного изучения для натриевых и калиевых щелочных бронз с целью рассмотрения основных закономерностей процесса электролиза. Как основы выбора его температурного режима взяты диаграммы плавкости тройных оксидно-солевых систем, изученных нами. Из всех рассмотренных систем типа $\text{MPO}_3\text{-M}_2\text{WO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ (M – Na, K) главной нужно считать натриевую – по невысокой стоимости исходного вольфрамата, его широкому использованию в химии и химической технологии для выращивания различных монокристаллов, по наибольшей возможности варьирования содержания щелочного металла в натриевых бронзах и перспективе их технического использования.

Как следует из литературного обзора, исследователи обратили внимание на ряд важных вопросов, связанных с электролитическим осаждением натриевых вольфрамовых бронз. Однако ряд сторон этой проблемы остались нерешенными, тем более относительно щелочных бронз в целом. Основными факторами, влияющими на течение электролиза, нужно считать химический состав, силу тока, температуру расплава, материал электродов. Плотность тока трудно учесть в связи с непрерывным изменением в опытах площади поверхности катодных осадков (бронз), не поддающейся определению. Можно учитывать

лишь задаваемую, начальную плотность тока, характеризующую одно из условий образования зародышей.

Исходя из этого, сделана попытка возможно шире исследовать область составов расплавов в системах $MPO_3-M_2WO_4-V_2O_5$ ($M - Na, K$), используемых для проведения электролиза, принимая во внимание наличие разных по составу, температурам и характеру плавления щелочных вольфраматов, определяющих геометрический строй фазовой диаграммы.

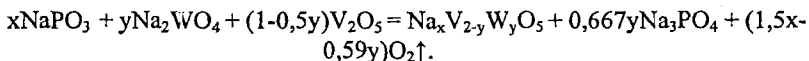
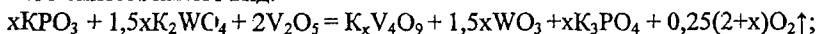
Синтез натрий-вольфрамовой бронзы

Нами был прозеден электролиз перитектического состава системы, мол. %: $8 V_2O_5, 62 Na_2WO_4, 30NaPO_3$ с температурой плавления и точкой кристаллизации при $4,0мВ$ и $477^{\circ}C$. Электролиз проводили при $4,5мВ$ и $527^{\circ}C$. Полученный при электролизе осадок промывали несколько раз горячей водой. Затем обработали горячей HCl 5 мин, после чего еще раз промывали дистиллированной водой и просушили. Цвет осадка вначале был черным, а при обработке начал изменяться от темного до цвета морской волны. Катодный осадок оксидной бронзы составил $0,364г$.

Синтез калий-вольфрамовой бронзы

Для электролитического синтеза данной бронзы взят расплав перитектического состава системы, мол. %: $59V_2O_5, 22K_2WO_4, 19KPO_3$. Температура плавления и точка кристаллизации выявлена при $4.3 мВ$ и $507^{\circ}C$. Электролиз проводили при температуре $520-530^{\circ}C$ и $4,4-4,5мВ$. При выгрузке плав полностью заполимеризовался после чего долго обрабатывали горячей водой, соляной кислотой, щелочью ($NaOH$) и кипятили в воде. Во время обработки не могли избавиться ст комков, они не растворялись даже в кислоте. Катодный осадок оксидной бронзы составил $2г$. Цвет осадка – черный.

Уравнения окислительно-восстановительных процессов электрохимического синтеза имеют вид:



Как видно из них, продукты данных реакций бронзы $K_xV_4O_9, Na_xV_{2-y}W_yO_5$ являются катодными осадками, а на аноде выделяется кислород. Состав бронз зависит от состава расплава-электролита и условий синтеза. Качественный и количественный состав полученных бронз установлен и проведением их химического анализа. Для ряда опытов проведен химический и рентгенофазовый анализ отработанных электролитов, из которых были выделены бронзы, что позволило подтвердить и механизм процесса.

Выявлено, что с уменьшением количества щелочного металла и увеличением в расплавах пятиокиси ванадия кубическая структура бронз переходит в тетрагональную. Предложены оптимальные термо- и электрохимические условия синтеза и изучены физико-химические свойства данных бронз.

Таким образом, проведенные нами экспериментальные исследования и анализ литературы позволили выявить особенности фазовых диаграмм взаимо-

действия оксида ванадия с вольфраматами и метафосфатами натрия и калия, которые в значительной мере, определяются характером физико-химических взаимодействий в ограничивающих бинарных системах. Фазовые диаграммы данных систем отображают эвтектический и перитектический типы плавления с образованием соединений инконгруэнтного и конгруэнтного характера.

Основным достоинством этих систем, является хорошая теплопроводность и электропроводность. Благодаря этому оксидно-солевые расплавы позволяют осуществить значительное число промышленных процессов. Конкретные примеры использования их в металлургии, химической технологии, энергетике и других областях приводятся в обзорных работах. Необходимо отметить, что индивидуальные расплавленные соли и оксиды находят лишь ограниченное применение, что связано в большинстве случаев с их довольно высокими температурами плавления. С целью снижения энергозатрат на плавление и поддержание расплавов в жидком состоянии, к компоненту, играющему основную роль в осуществлении процесса, добавляют легкоплавкие присадки. Таким образом, возникает необходимость изучения физико-химических процессов, протекающих в МКС, что расширяет возможности применения расплавов, позволяет проводить унифицированный подбор композиций с необходимыми свойствами. Наличие переменной валентности и дефектности кристаллической решетки является первостепенной основой проявления у данного рода бронз каталитических свойств. Поэтому они находят широкое применение в качестве катализаторов процессов синтеза различных органических соединений, в электрооптических устройствах, антикоррозионных покрытиях, люминофоров, полупроводников и др.

Синтезированные нами неорганические ванадиевые и смешанные ванадий-вольфрамовые бронзы натрия и калия эффективны для использования в стекольной промышленности, как полупроводниковые материалы и в качестве внутренних электродов сравнения при потенциометрическом титровании окислителями и восстановителями.

Выводы

1. Топологическим анализом фазообразования в системах $MPO_3-M_2WO_4-V_2O_5$ ($M-Na,K$) и триангуляцией концентрационных треугольников проведено прогнозирование их фазовых комплексов. В бинарных системах, ограничивающих концентрационные треугольники исследуемых оксидно-солевых систем, образуются пять ($KPO_3-K_2WO_4-V_2O_5$) и четыре ($NaPO_3-Na_2WO_4-V_2O_5$) новых конгруэнтноплавящихся соединений, являющиеся оксидно-солевыми и солевыми гетероанионными комплексами, все эти фазы участвуют в ее триангуляции на подсистеме. Данные системы 4-5 триангулирующими сечениями, являющимися квазибинарными системами, триангулируются на 5-6 квазитрехкомпонентных подсистем, отражающих весь комплекс фазовых взаимоотношений в системе. Результаты прогнозирования отражены в виде древ фаз, согласно которым в системах возможна реализация по одной НВТ в подсистеме.

2. Термическим анализом фазовых равновесий в системах $M_2WO_4-V_2O_5$ и $MPO_3-M_2WO_4-V_2O_5$ ($M-Na,K$) выявлено, что в них реализуются эвтектические и

перитектические процессы фазовых равновесий, отраженные в виде топологических моделей их диаграмм составов, в которых поверхности ликвидусов представлены полями кристаллизации исходных компонентов и бинарных соединений.

3. Методами твердофазного синтеза при температурах 520-900⁰С по реакциям комплексообразования в системах $M_2WO_4-V_2O_5$ получены новые конгруэнтно- (2 $Na_2WO_4 \cdot 3V_2O_5$, 4 $Na_2WO_4 \cdot V_2O_5$, $K_2WO_4 \cdot 3V_2O_5$, 3 $K_2WO_4 \cdot 4V_2O_5$) и инконгруэнтноплавящиеся (3 $K_2WO_4 \cdot V_2O_5$) оксидно-солевые соединения с температурами плавления 560-918⁰С, индивидуальность которых подтверждено методами ДТА и РФА.

4. Изучены политермы удельной электропроводности эвтектических расплавов систем $MPO_3 (WO_4)-V_2O_5$ в температурном интервале от 500-800⁰С. Выявлено, что они имеют линейный характер. При повышении температуры от 783 до 1173К проводимость их смесей возрастает в 1,8-3,02 раз. Графики зависимости электропроводности от температуры выражены в координатах $\ln \chi = f(1/T)$, с учетом которых вычислены энергии активации и выяснены механизмы проводимости в ряде температурных интервалов, на основании которых сделан выбор расплавов-электролитов.

5. Электролизом расплавов-электролитов систем $M_2WO_4-MPO_3 -V_2O_5$ при 477-530⁰С получены натрий (калий) - ванадиевые и ванадий-вольфрамовые бронзы типа $M_xV_4O_9$ и $M_xV_{2-y}W_yO_5$. Выявлено, что с уменьшением количества щелочного металла и увеличением в расплавах содержания пятиокси ванадия у бронз происходит переход кубической структуры в тетрагональную. Предложены оптимальные термо- и электрохимические условия синтеза и устойчивости бронз.

6. Анализом фазообразования в метафосфатно-вольфраматных расплавах натрия и калия, а также и с оксидом ванадия (V) при термических и электрохимических режимах показано, что из-за существования в вольфрамовых расплавах равновесий ($2WO_4^{2-} \leftrightarrow W_2O_7^{2-} + O^{2-}$) полимеризация ведет к уменьшению активности ионов кислорода, о чем свидетельствует смещение потенциала платина - кислородного электрода в положительную область. Уменьшение активности ионов кислорода при введении в них метафосфатов щелочных металлов обусловлено образованием в расплавах более кислых комплексных кислородсодержащих ионов ($PO_3^- + O^{2-} \leftrightarrow PO_4^{3-}$). Анион PO_3^- , являясь сильным акцептором ионов кислорода, при введении в вольфраматные расплавы смещает равновесие реакции вправо и вызывает полимеризацию вольфрамат-ионов подобно тому, как это происходит в указанных расплавах ($2WO_4^{2-} + PO_3^- \leftrightarrow PO_4^- + W_2O_7^{2-}$). Катионы щелочных металлов также оказывают влияние на имеющие место в расплавах кислотно-основные равновесия. Выделенные в системах новые соединения кристаллизуются лучше, чем исходные моно- и полифосфаты - (вольфраматы). Видимо, ванадиевый ангидрид действует как деполимеризатор на фосфатные - (вольфраматные) цепи. Бинарные соединения, образующиеся в результате термических реакций являются фосфорованадатами и фосфорвольфраматами, а в электрохимических условиях катодными осадками являются бронзы, соответствующих щелочных металлов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Алихаджиева Б.С., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М., Маглаев Д.З., Исраилов М.-А.М. Фазообразование в системах Na_2WO_4 (K_2WO_4) – V_2O_5 //Сборник ДГПУ по материалам научной сессии ИПС// Махачкала: Алеф, 2008. С.61.
2. Алихаджиева Б.С., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М., Маглаев Д.З. Триангуляция и древо фаз системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-NaPO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ // IX Всероссийская научно-техническая конференция «Новые химические технологии. Производство и применение». Пенза: ПЦЗ, 2008. С.3-5.
3. Алихаджиева Б.С., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М., Маглаев Д.З. Триангуляция и древо фаз системы $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KPO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ //IV Международный форум. Самара: СГТУ, 2008. С.3-7.
4. Алихаджиева Б.С., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М. Обзор граничных элементов и триангуляция системы $\text{KPO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ //Сборник статей Международной научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение». Пенза: ПЦЗ, 2009. С.3-5.
5. Алихаджиева Б.С., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М. Фазовая диаграмма системы $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ //Сборник мат. XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов». Нальчик: КБГУ, 2010. С.280-281.
6. Алихаджиева Б.С., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М., Маглаев Д.З. Фазовый комплекс системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ //Тезисы докладов IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. Пермь: ПГУ, 2010. С.209.
7. Алихаджиева Б.С., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М., Маглаев Д.З. Фазообразование в системе $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ //Известия ДГПУ. Естественные и точные науки. 2010. №3. С.11-13.
8. Алихаджиева Б.С., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{PWO}_7\text{-V}_2\text{O}_5$ //Материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 10-летию со дня основания КНИИ РАН. Грозный: ИП «СХС», 2011. С.120-122.
9. Алихаджиева Б.С., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М., Маглаев Д.З. Фазообразование в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2011. №9 (принята в печать).

