





21 - 25 сентября 2020 года

XVIII Российская Конференция

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Физическая химия и Электрохимия Расплавленных и Твердых Электролитов



РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ



Российский научный фонд



crystals



2020

Кабардино-Балкарский Государственный университет имени Х.М. Бербекова
Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

XVIII Российская конференция

Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов

(с международным участием)

21–25 сентября 2020 г.

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

2020

УДК 544
ББК 24.5
Ф50

Научные рецензенты:

д.х.н. Дунюшкина Л.А., д.х.н. Курумчин Э.Х., д.х.н. Медведев Д.А., д.х.н. Новоселова А.В., д.х.н. Филатов Е.С., д.х.н. Хохлов В.А., д.х.н. Шехтман Г.Ш., к.х.н. Гришенкова О.В., к.х.н. Ильина Е.А., к.х.н. Шуров Н.И.

Ответственный редактор – к.ф.-м.н. Рахманова О.Р.

Редактор: к.х.н. Першин П.С.

Графический дизайн – Иваничкина К.А.

Ф50 **Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов** : сб. науч. трудов. – Екатеринбург : Издательский Дом «Ажур», 2020. – 438 с.

ISBN 978-5-91256-500-7

В сборнике приведены материалы, отражающие актуальные проблемы фундаментального и прикладного характера в области электрохимии твердых и расплавленных электролитов. Рассматриваются физико-химические свойства, вопросы строения, термодинамики и моделирования расплавленных и твердых электролитов. Обсуждаются проблемы ионного переноса в расплавленных, твердых и полимерных электролитах, ионные жидкости и растворы электролитов. Приведены фундаментальные и прикладные аспекты электрохимической энергетики, а также освещаются вопросы, связанные с синтезом и изучением свойств новых функциональных материалов, полученных электрохимическими методами.

Сборник рассчитан на научных сотрудников и инженеров – специалистов в области химии электролитов, а также студентов, магистрантов и аспирантов профильных специальностей химических институтов университетов.

УДК 544
ББК 24.5

ISBN 978-5-91256-500-7

© КБГУ имени Х.М. Бербекова
© Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
© УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

Оглавление

Вступительное слово 6

Секция 1. Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов 13

Секция 2. Физическая химия и электрохимия твёрдых электролитов 101

Секция 3. Электрохимия межфазных границ и электродных процессов 142

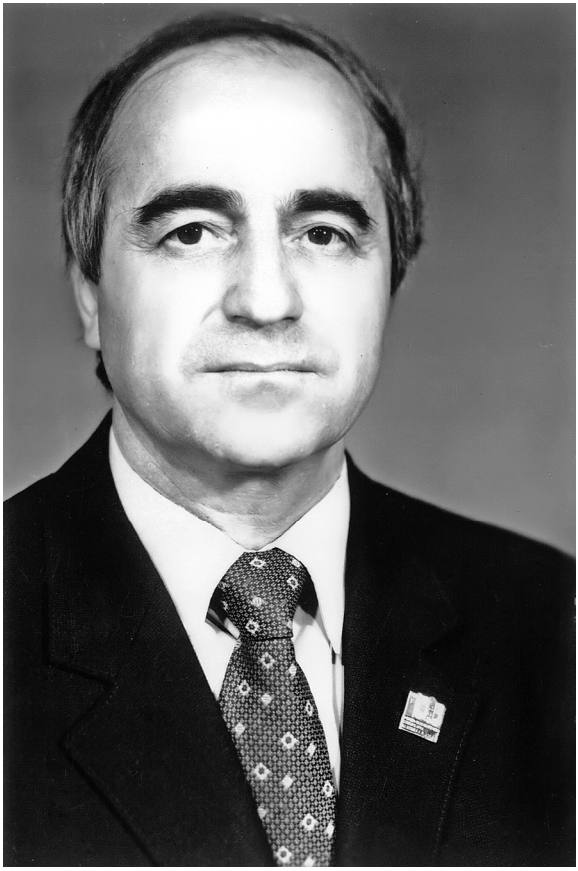
Секция 4. Фундаментальные и прикладные аспекты электрохимической и атомной энергетики 170

Секция 5. Изотопный обмен и катализ 249

Секция 6. Ионный перенос в полимерных электролитах, ионные жидкости и растворы электролитов 273

Секция 7. Водородная энергетика: вопросы и решения 287

Секция 8. Синтез и свойства новых функциональных материалов 319



Химия – один из важнейших разделов современного естествознания, она, наряду с физикой и математикой, играет центральную роль в жизни современного общества и, несомненно, является системой жизнеобеспечения. Химия тесно связана практически с любым проявлением контакта человека с материальным миром, она – неотъемлемая часть общечеловеческой культуры.

Шурдумов Г.К.

Конференция посвящена памяти
Заслуженного деятеля науки, доктора химических наук,
профессора ***Шурдумова Г.К.*** *– основателя одной из научных*
школ физико-химиков в Северо-Кавказском регионе,
последователя и сподвижника научной школы
основоположника физико-химического анализа
академика Н.С. Курнакова

Газали Касботович Шурдумов – ученый, внесший существенный и основополагающий вклад в становление и развитие химической науки и образования в Кабардино-Балкарской республике (КБР) и Северо-Кавказском регионе. С его именем связано дальнейшее развитие науки – химии и особенно ее фундаментального раздела – физической химии, разработка новейших, оригинальных наукоемких методов практического применения природных ресурсов республики.

Им заложены основы исследований в области химии ионных расплавов в Кабардино-Балкарском государственном университете (КБГУ), сформулировано и обосновано научное направление «Высокотемпературная химия молибдена и вольфрама».

Шурдумов Г.К. – основатель кафедры физической химии КБГУ, Научно-исследовательской лаборатории физической химии ионных расплавов и физико-химических основ синтеза соединений молибдена и вольфрама в конденсированных средах, аспирантуры, а также магистратуры по специальности физическая химия. Он – создатель научной школы «Химия и технология молибдена и вольфрама. Высокотемпературная химия молибдена и вольфрама». Заведующий кафедрами органической и биологической химии (1966-1977 гг.), физической химии (1977-1983 гг.), неорганической и физической химии (1988-1998 гг.). Шурдумов Г.К. – организатор и автор концепции непрерывного химического образования в КБР. Он – историк химической науки в республике.

Основные направления исследований – высокотемпературная химия молибдена и вольфрама, физическая химия ионных расплавов, гетерогенные равновесия, строение и физические свойства ионных расплавов, химические и электрохимические реакции в ионных расплавах, синтез в ионных жидкостях наноразмерных порошков функциональных материалов, получение веществ особой чистоты, физико-химические основы синтеза новых неорганических соединений, разработка новейших, оригинальных наукоемких методов практического применения природных ресурсов, создание научных основ комплексной переработки руд.

Наряду с целым комплексом практических разработок, имеющих широчайший спектр применения в металлургии, химической промышленности, радиоэлектронике, авиационной, космической технике, Г.К. Шурдумовым впервые развит ряд теоретических представлений в физической химии ионных расплавов, в том числе, фундаментальных, таких как проблемы корреляции между диаграммами «физическое свойство – состав» и «температура – состав» (предложено корреляционное уравнение для рассматриваемой зависимости); направленности обменных процессов в отсутствие растворителя, механизмы электрохимического и химического синтезов высокодисперсных порошков оксидных молибденовых (вольфрамовых) бронз различных металлов в ионных фосфатных, боратных, оксидхлоридных расплавах; строение расплавов систем на основе фосфатов, боратов, щелочных металлов и оксидов молибдена и вольфрама; вывод уравнения кинетики роста кристаллов оксидных вольфрамовых бронз в высоковязких расплавах систем из фосфатов, вольфраматов щелочных металлов и оксида вольфрама (VI). Шурдумов Г.К. – автор Теории оксидно-хлоридных систем типа $Me_2W(Mo)O_4$-$W(Mo)O_3$-MeCl, образующих особую группу тройных взаимных систем, не имеющих аналогов в химии молибдена и вольфрама – единственное в химии (природе) сочетание веществ, из расплавов которых в настоящее время электрохимическим и химическим способами можно синтезировать практически беспримесные бертолидные фазы типа оксидных молибденовых (вольфрамовых) бронз щелочных металлов, что делает их уникальными в этом отношении.

Исследования, проводившиеся Г.К. Шурдумовым, и его научный авторитет помогли эффективно организовать широкую сеть научного сотрудничества с академическими институтами СССР, РФ, ВУЗами Северо-Кавказского федерального округа.

Шурдумов Г.К. – организатор и участник многочисленных конференций, в том числе, Советско-Американского Симпозиума по добыче, обогащению и переработке вольфрамо-молибденового сырья (г. Тырныауз, 1974 г.), Всесоюзных совещаний по химии и технологии молибдена и вольфрама, Всесоюзных школ по физической химии ионных расплавов, Всесоюзных семинаров по химии твердого тела и мн др.

Результаты исследований Шурдумова Г.К. реферируются в целом ряде общеизвестных международных и российских химических справочников (Gmelin Handbuch der anorganischen chemie, Differetialthermoanalyse, «Диаграммы плавкости солевых систем» под ред. В.И. Посыпайко и др.), он является рецензентом справочника «Растворимость и свойства растворов соединений молибдена и вольфрама» (Новосибирск: Наука, 1993 г.). Автор и соавтор целого ряда монографий и учебных пособий, в том числе «Избранные главы физико-химического анализа и

физической химии систем на основе соединений молибдена и вольфрама».

Шурдумов Г.К. – почетный работник высшего образования РФ, Заслуженный деятель науки КБР, Академик Адыгской Международной Академии Наук (АМАН). Среди его наград – медали «За доблестный труд», «Ветеран труда», значок «Победитель социалистического соревнования 1978 года» МВО СССР и ЦК Профсоюзов. Британский Международный Биографический Центр (IBC, Кембридж) включил его в число 2000 выдающихся ученых мира за 2008/2009 гг. Занесен в энциклопедии: «Лучшие люди России», 2007 год; Адыгскую (Черкесскую) энциклопедию; РАЕ «Ведущие научные школы»; РАЕ «Известные Ученые» (Ученые России), в международный ежегодный справочник «Who is who in Science and Engineering».

«Если я видел дальше других, то потому, что стоял на плечах гигантов», – говорил И. Ньютон, воздавая дань ученым, вносившим вклад в развитие науки и обеспечившим основу для новых открытий и достижений.

Перед современными физико-химическими исследователями открываются широкие перспективы дальнейшего развития, но, как бы далеко ни ушли ученые в познании природы вещества и его превращения, они, оглянувшись назад, всегда будут с благодарностью вспоминать того, кто проложил дорогу к вершинам современной науки.

Пусть и дальше процветает великолепная химия – фундаментальная наука, которой как никакой другой принадлежит научное творчество.



Уважаемые участники
XVIII Российской конференции
«Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов»
(с международным участием)!

Мне очень приятно, что Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, расположенный в далёком от Екатеринбурга городе Нальчике, в самом сердце Северного Кавказа, принимает в третий раз (2001, 2010, 2020 гг.) активное участие в организации этого мероприятия.

Хотелось сказать несколько слов о том, что представляет собой Кабардино-Балкарский государственный университет (КБГУ) сегодня.

КБГУ – это современный классический университет со своей богатой историей, глубокими академическими традициями и высокопрофессиональным коллективом. В настоящее время его считают своей альма-матер около семнадцати тысяч обучающихся, в том числе более 1700 иностранных граждан из 46 стран мира. Университет тесно сотрудничает с ведущими научными и образовательными учреждениями страны, предприятиями производственного комплекса, а также инновационными компаниями, являющимися мировыми лидерами в области цифровых технологий. Образовательная программа нашего ВУЗа носит практико- и проектноориентированный междисциплинарный характер, она разработана с учётом мнений работодателей на основе современных достижений науки, техники и технологий.

В КБГУ сложилась научная школа по высокотемпературной физической химии и электрохимии ионных расплавов, которая воспитала множество талантливых учёных. Нынешняя конференция посвящается памяти замечательного учёного, доктора химических наук, заслуженного деятеля науки КБР Газали Касботовича Шурдумова (1935-2019). Г.К. Шурдумов стоял у истоков зарождения, становления и развития научного направления высокотемпературной физической химии, физико-химического анализа расплавленных солевых систем на основе соединений молибдена и вольфрама, а также химического образования в КБР.

На протяжении многих лет наша конференция собирает ведущих учёных РФ, учёных из разных стран ближнего и дальнего зарубежья в области физической химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов. И неизменно отличается содержательными дискуссиями,

насыщенной повесткой дня, охватывающей приоритеты и проблемы строения, физико-химические свойства, термодинамику, электрохимические свойства межфазных границ, кинетику электродных процессов и ионный перенос в системах с расплавленными и твёрдыми электролитами, коррозию, фундаментальные и прикладные аспекты электрохимической энергетики, электролиза, электрогидрометаллургии, переработки природного и техногенного сырья, в том числе радиоактивного, направленного синтеза новых конструкционных и функциональных материалов.

Организаторы конференции КБГУ, ИВТЭ УрО РАН, УрФУ были весьма заинтересованы в проведении нынешней XVIII конференции на высоком научном и организационном уровне. Организационная работа не прекращалась ни на один день, даже в период карантина, вызванного санитарно-эпидемиологической ситуацией в стране и в мире. К большому сожалению, в этой ситуации, как и организаторы многих различного уровня конференций в стране и в мире, оргкомитет принял решение о проведении XVIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов в заочном формате.

Смею выразить свою уверенность, что XVIII конференция даст новый импульс развитию направления высокотемпературной физической химии и электрохимии, будет способствовать широкому практическому применению исследований в реальном секторе экономики, разработке и внедрению инновационных технологий. Рассчитываю также, что наша республика запомнится российским и зарубежным учёным как профессиональная площадка для содержательных научных дискуссий, обмена опытом и рождения новых идей.

Сопредседатель конференции,
доктор химических наук, профессор,
заслуженный деятель науки КБР,
заслуженный работник высшей
школы РФ, заведующий кафедрой
неорганической и физической химии КБГУ *Х.Б. Кушхов*



Уважаемые коллеги!

Текущий 2020 год ознаменовался серьезными мировыми изменениями, затронувшими все сферы деятельности человека, в том числе, научную область. Вспышка коронавируса, появившаяся в Китае, волной распространилась по всему миру и поставила ряд важных задач, которые в ближайшее время должна решить Наука: минимизировать скорость распространения вируса COVID-19, спрогнозировать его влияние на человечество и предупредить возникновение подобных вспышек. Поэтому обращение человечества к Науке как никогда важно, поскольку уже сейчас очерчены другие проблемы (в том числе, энергетические и экологические), которые будут обостряться в ближайшем будущем.

Безусловно, проведение XVIII Российской конференции "Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов" представлялось своевременным мероприятием – площадкой для обсуждения последних достижений в области высокотемпературной электрохимии. В этом году наша конференция должна была проходить в живописном месте – в городе Нальчике в сентябре – при организационной поддержке Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова. Однако в виду отмеченных причин, было решено не переносить конференцию на более поздние сроки, а сделать ее заочной. Это решение было трудным, но оно позволяет сохранить актуальность проведенных исследований, которые к тому же могут быть опубликованы в высокорейтинговых журналах, а также выполнить обязательства по различных грантовым и бюджетным проектам.

Хочу выразить огромную благодатность всем участникам конференции, которые внесли неоценимый вклад в формирование данного сборника материалов, и пожелать новых свершений, формирования крепких научных связей и, ни в коем случае, не останавливаться перед внутренними и внешними преградами! Несмотря на то, что в этом году наша встреча и не оказалась очной, уверен, что в скором будущем она будет еще более теплой и долгожданной!

Сопредседатель конференции,
доктор химических наук, профессор,
научный руководитель ИВТЭ УрО РАН *Ю.П. Зайков*



Уважаемые коллеги!

Приветствую всех участников XVIII Российской конференции "Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов".

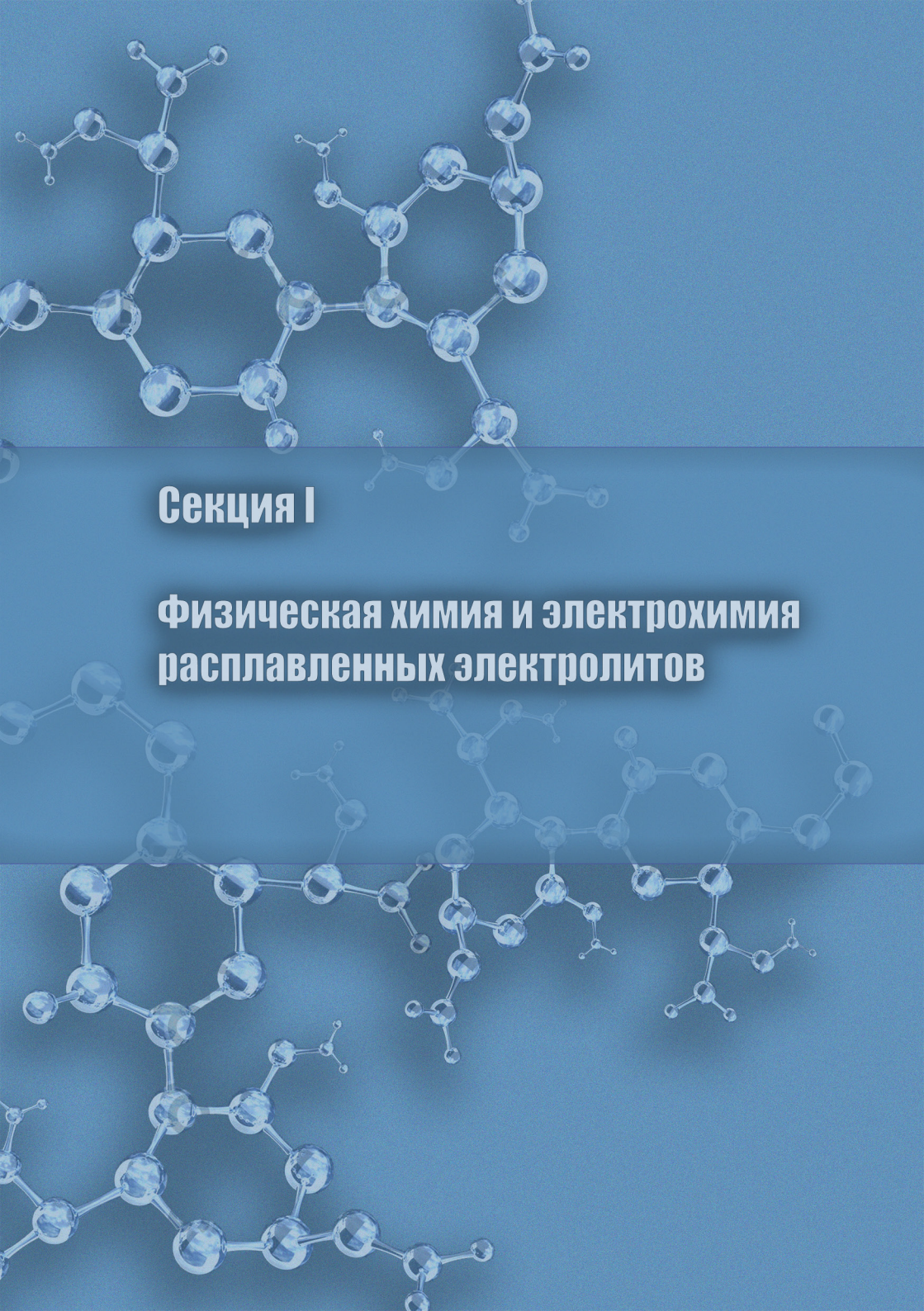
Хочу выразить надежду, что общемировые события этого года не станут препятствием для развития исследований и взаимодействия ученых, и все участники конференции, собравшись вместе, пусть и заочно, смогут найти среди многообразия тем и докладов то, что будет им интересно и полезно.

В этом году конференция проводится в тесном взаимодействии двух университетов УрФУ и КБГУ и академического института ИВТЭ УрО РАН, что, несомненно, способствует созданию единого научно-информационного пространства между Академией наук и Университетами. А также служит еще одной нашей цели – сформировать системный подход к становлению молодых ученых, их интеграции в общемировой научный процесс.

Направленные на конференцию тезисы рассматривают широкий круг вопросов из области электрохимии твердых и расплавленных электролитов: строение, физико-химические свойства, термодинамика и моделирование расплавленных и твердых электролитов, ионный перенос в расплавленных, твердых, полимерных электролитах, ионные жидкости и растворы электролитов, фундаментальные и прикладные аспекты электрохимической энергетики, вопросы, связанные с синтезом и изучением свойств новых функциональных материалов.

Хотел бы пожелать всем участникам конференции плодотворной научной деятельности, новых интересных тем для исследований и пусть сеть науки, связывающая ученых всего мира, только укрепляется, несмотря ни на какие внешние воздействия.

Сопредседатель конференции,
кандидат физико-математически наук,
первый заместитель проректора по науке УрФУ *В.В. Кружаев*



Секция I

Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов

UDK 544.6.018, 544.632

SYNTHESIS OF LANTHANIDE AND ACTINIDE TRICHLORIDES IN HIGH TEMPERATURE MOLTEN SALT

S.-E. Bae[1,2]*, H. Jeong[1] and T.-H. Park[1,2]

[1]*Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, Korea*
[2]*University of Science and Technology, Daejeon, Korea*
**e-mail: sebae@kaeri.re.kr*

In a pyrochemical process, uranium dioxide, actinide dioxide, and lanthanide oxide have been converted to their trichloride forms for their dissolutions and electrodepositions. It is well-known that the lanthanide oxides such as Nd_2O_3, Gd_2O_3, etc. are not fully reduced to their metallic form during an electro-reduction process so that the lanthanide elements may not be dissolved during an electro-refining process. The lanthanide trichloride reagents are sold by a commercial reagent company whereas the actinide trichloride cannot be commercially purchased. However, in order to study chemical and electrochemical behaviors of the actinides in high temperature molten salt, it is essential to have the actinide trichlorides. In this work, in order to fully dissolve the lanthanide oxide into molten salt as well as to synthesize the actinide trichlorides in high temperature molten salt, we studied their direct dissolution and synthesis in the high temperature molten salt.

In order to test the conversion of the lanthanide oxide to the lanthanide trichloride in LiCl-KCl melt, we chose Nd_2O_3 and Gd_2O_3 as the representatives of lanthanide oxides. Fig. 1 shows a picture of Nd_2O_3 dissolved LiCl-KCl melt. We added Nd_2O_3 powder in transparent LiCl-KCl melt and shook the cell. The Nd_2O_3 was not dissolved and still existed as a form of colloids. The white blue of the picture is typical color of the Nd_2O_3 colloids in the melt. In order to dissolve Nd_2O_3 and get rid of the oxygen from the oxide, here we introduced ammonium chloride (NH_4Cl) in the melt. We expected that NH_4Cl may supply HCl in the melt. The HCl is very acidic molecule so that it can absorb the oxygen anion of the lanthanide oxides. Because the NH_4Cl is very volatile, we also expected that residuals of NH_4Cl after the reactions can be easily removed as a gas. The mechanism of the reaction can be described as shown below.

$$Nd_2O_3\,(s) + 6NH_4Cl\,(l) \rightarrow 2NdCl_3(l) + 3H_2O\,(g) + 6NH_3\,(g) \qquad (1)$$

The products of the reaction are all gas phases except for the $NdCl_3$, which means that the by-product of the reaction can be easily removed from the melt.

Fig. 1b and 1c show the pictures of LiCl-KCl melt containing Nd_2O_3 after NH_4Cl was added. As soon as the addition of the NH_4Cl, there was a vigorous formation of gas bubbles and then the bubbles gradually disappeared in

5 minutes. After the reaction was completed, the melt turned into transparent and clean sky blue color (Fig.1c).

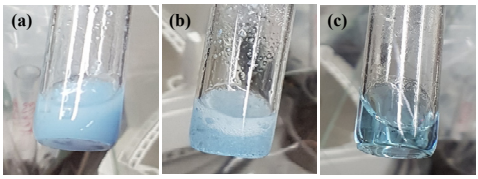


Figure 1. Pictures of Nd_2O_3 dissolved LiCl-KCl melt at 450 ℃. (a) Before and (b, c) after the addition of NH_4Cl.

Fig. 2 shows a cyclic voltammogram obtained from a W wire immersed in LiCl-KCl melt containing Nd_2O_3 after addition of NH_4Cl. It is obvious that cathodic and anodic currents around -2.0 V occurred. The current can be attributed to the electrodeposition and dissolution of Nd in LiCl-KCl melt. This result indicates that the $NdCl_3$ were directly formed from Nd_2O_3 with addition of NH_4Cl in the LiCl-KCl melt.

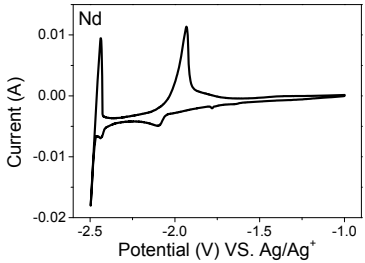


Figure 2. A cyclic voltammogram obtained from a W wire immersed in LiCl-KCl melt containing Nd_2O_3 after addition of NH_4Cl.

Actinide oxides have also been converted to their trichloride forms in the high temperature molten salt. The results will be given in the Conference.

References

1. *T. Park et al.* // J. of Rad. Analyt. and Nuc. Chem. 2018. V. 316. P. 1253-1259.
2. *Y. Liu et al.* // J. Nucl. Mater. 2020. V532. P. 152049.
3. *S. Bae et al.* // Electrochem. & Solid-State Lett. 2010. V.13. P. F25-F27.

УДК 546.659.3:535.375.5

THE LOCAL STRUCTURE IN $YbCl_3$-KCl AND Yb_2O_3-$YbCl_3$-KCl MELTS: A COMBINED AB INITIO MOLECULAR DYNAMICS AND EXPERIMANTAL STUDY

I.D. Zakiryanova*, D.O. Zakiryanov

Institute of High-Temperature Electrochemistry, Yekaterinburg, Russia
**e-mail address: optica96@ihte.uran.ru*

Ytterbium and its compounds are widely used for the manufacture of high power IR fiber lasers, photo- and thermoelectric materials, phosphors, glasses and special nanomaterials for medical science and biotechnology. Ytterbium oxide is the natural starting material for conversion to metal by reduction. The main method for producing ytterbium is the lanthanothermic reduction of Yb_2O_3. The reduced metals usually contain several La and O impurities, which could be removed by sublimation [1]. Very promising is the technology developed in recent years that utilize an oxygen-ion-conducting solid oxide membrane (SOM) to directly electrolyze metal oxides dissolved in non-consumable molten salts [2]. This is an environmentally friendly process, since pure oxygen evolves at the anode while the desired metal such as ytterbium is produced at the cathode.

To understand the processes that occur during the electrolytic production of ytterbium from its oxide using molten salts, the insight on the structure of ytterbium-containing oxide-salt melts is required.

The local structure in homogeneous $YbCl_3$ - KCl and Yb_2O_3 - $YbCl_3$ - KCl melts with a $YbCl_3$ concentration up to 50 mol % and Yb_2O_3 concentration up to 2 mol % were studied using *in situ* Raman spectroscopy and *ab initio* molecular dynamics.

Based on the obtained radial distribution functions, the Yb-Cl interionic distance is 2.6 Å in the studied melts, and the coordination number of chlorines around ytterbium is close to six. Our data show that the structure of $YbCl_3$–KCl melts substantially depends on the $YbCl_3$ mole fraction. At a concentration of 13 mol. % $YbCl_3$ there are mononuclear octahedral groupings [$YbCl_6$], while in the case of melt containing 50 mol. % $YbCl_3$, these octahedra are predominantly connected through the bridging chlorine anions (Figure 1), forming weakly bonded multinuclear structures.

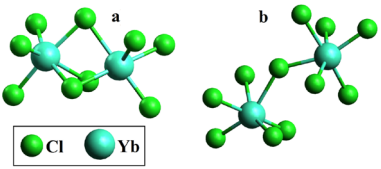


Figure 1. Bondings of Yb-based groupings in the melt are shown through the examples of two ion groups extracted from the melt.

In $YbCl_3$–KCl melts with a small addition of Yb_2O_3, along with above-mentioned groupings, $[OYb_3]$ groups are present, with a O-Yb interionic distance being 2.1 Å. In turn, the ytterbium cations are surrounded by chlorine anions (Figure 2).

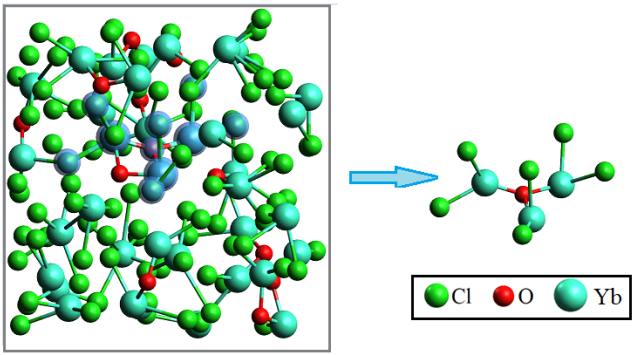


Figure 2. The local structure in the Yb_2O_3 - $YbCl_3$ - KCl melt (potassium ions are hidden).

In the Raman spectra of molten $YbCl_3$–KCl, vibrations of the Yb–Cl bond in the $[YbCl_6]$ octahedra were detected. There are qualitative and quantitative changes in the Raman spectrum of the Yb_2O_3–$YbCl_3$–KCl melts associated with ytterbium oxide dissociation and formation of $[OYb_3]$ ionic groups. The latter are incorporated into the network-like structure of the original chloride melt. The ytterbium oxychloride YbOCl phase was found in the solidified melts.

References

1. *Gupta C.K., Krishnamurthy N.* // Extractive Metallurgy of Rare Earths. London – New York – Washington: CRC Press, 2005.
2. *Guan X., Pal U. B., Jiang Y., Su S.* // J. Sustain. Metall. 2016. V. 2. P. 152–166.

Acknowledgements The study was financial supported in part by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 18_03_00561a).

УДК 669.531.221

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ СПЛАВОВ СВИНЦА

П.А. Архипов[1*], С.П. Архипов[1], А.С. Холкина[1,2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: arh@ihte.uran.ru*

Разработка технологии электрохимического разделения сплавов свинца в расплавленных хлоридных системах предполагает знание механизмов процессов, протекающих на жидкометаллических электродах. Определение данных закономерностей позволит решить, как научные, так технологические задачи, в частности установить технологические параметры процесса электролиза. Для представления этих механизмов изучены электродные процессы при растворении сплавов свинца, содержащих сурьму и серебро.

Анодное растворение сплавов Pb-Sb-Ag изучили методом отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме, используя гальваностат-потенциостат Autolab PGSTAT302N. Эксперименты провели в трех-электродной ячейке из кварцевого стекла. Рабочим электродом (анодом) служил сплав свинец-сурьма-серебро, содержащий 28, 55 и 65 мас. % серебра. Роль вспомогательного электрода выполнял металлический свинец, расположенный на дне алундового тигля. В качестве электролита для вспомогательного и рабочего электродов использовали расплавленную эквимолярную смесь хлоридов калия и свинца. В качестве электрода сравнения использовали металлический свинец марки С1, контактирующий с расплавом того же состава. Электролиты рабочего электрода и электрода сравнения разделили диафрагмой из асбеста Гуча. Атмосфера воздух.

На рисунке представлены результаты измерения анодной поляризации свинца, сплавов Pb-Sb-Ag трех составов Pb-Sb-Ag (49-23-28), Pb-Sb-Ag (11-34-55), Pb-Sb-Ag (5-30-65) и серебра, при температуре 873 К.

При уменьшении содержания свинца в сплаве равновесный потенциал анода сдвигается в область более положительных значений и достигает -1,009 В при содержании свинца в сплаве 5 мас. %. На поляризационных кривых 1-3 при увеличении плотности тока от 0,001 до 1,0 А/см^2 происходит незначительное отклонение потенциала электрода от равновесного значения в положительную сторону. На кривой 4 можно выделить два характерных участка: при увеличении плотности тока от 0,001 до 0,04 А/см^2 растворение сплава протекает с малым изменением поляризации. Увеличение плотности тока от 0,04 до 1,7 А/см^2 приводит к резкому смещению потенциала анода в положительную сторону, и значение его возрастает вплоть до потенциала выделения серебра.

Механизм растворения может быть следующим. При малых отклонениях потенциала от равновесных значений происходит растворение металлического свинца. Увеличение анодной поляризации обусловлено дефицитом свинца в

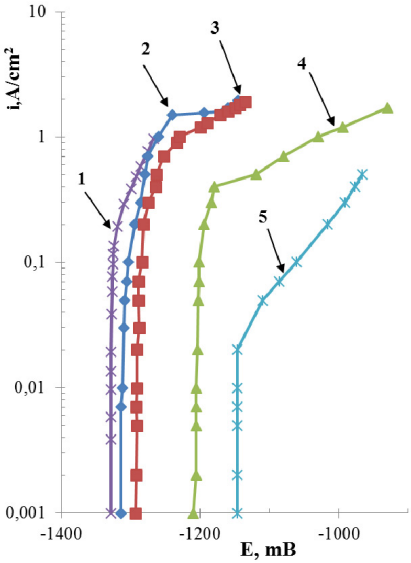


Рисунок. Поляризационные кривые анода:
1 – Pb; 2 – Pb-Sb-Ag (49-23-28); 3 – Pb-Sb-Ag (11-34-55);
4 – Pb-Sb-Ag (5-30-65); 5 – Ag.

поверхностном слое сплава, возникающем из-за недостаточной скорости доставки электроотрицательного компонента сплава Pb-Sb-Bi в зону реакции из глубины сплава. Происходит изменение состава сплава в сторону увеличения содержания сурьмы и серебра. Потенциал анода сдвигается в положительную сторону, что приводит к совместному растворению свинца, сурьмы и серебра.

Проведены исследования процесса электрорастворения сплавов свинца, содержащих серебро в гальваностатических условиях. Показано, что в интервале плотности тока 0,001–0,4 А/см^2 происходит избирательное растворение свинца с выходом по току близком к 100 % в расчете на двух-электронную электродную реакцию. Кривые имеют характерный вид с площадкой предельного диффузионного тока. Предложен механизм последовательного растворения свинца, сурьмы и серебра из сплавов. Полученные данные по поляризации сплавов показывают, что эффективное разделение сплавов возможно даже при небольших содержаниях свинца.



УДК 541.13

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВАХ

А.А. Катаев[1]*, А.В. Руденко[1], О.Ю. Ткачева[1,2], Ю.П. Зайков[1,2]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский Федеральный Университет им. первого Президента Российской Федерации Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
**e-mail: A.Kataev@ihte.uran.ru*

Растворимость оксида алюминия (глинозема) в криолите – термодинамическая величина, зависящая от температуры и состава электролита. Она не зависит от кристаллографической модификации (существует 10 форм Al_2O_3). Однако скорости растворения разных форм существенно различаются, и это необходимо учитывать в практике электролиза. Различия в величинах растворимости и скорости растворения оксида алюминия по данным разных авторов могут быть связаны с использованием в исследованиях глинозема разного качества. Глинозем отличается по свойствам в зависимости от исходного сырья и технологии получения. Это также создает технологические, экономические и экологические трудности при использовании глинозема различного качества в промышленном электролизере

Самой устойчивой высокотемпературной и наиболее медленно растворяющейся формой является α-Al_2O_3 (корунд). Все кристаллографические формы с той или иной скоростью могут переходить в α-модификацию при температурах ванны 960-970 °С, если они не растворились в электролите. Этим может быть обусловлено образование трудно растворимых «коржей» и осадков на границе металл-электролит и подине электролизера. Кроме кристаллографической формы скорость растворения глинозема зависит от температуры, размера и структуры зерна, от остаточной влажности и условий тепломассопереноса в электролите.

Цель настоящей работы состояла в определении скорости растворения глинозема разного фазового и гранулометрического состава в электролите традиционного промышленного состава гравиметрическим методом.

Состав электролита. Для исследований был выбран электролит NaF-AlF_3 с криолитовым отношением (КО) 2.7, содержащий 5.0 мас.% CaF_2. Температура ликвидуса приготовленного электролита, определенная методом термического анализа по изменению температуры расплава при охлаждении, равна 970 °С. Температура проведения гравиметрических измерений - 980 °С.

Подготовка оксида алюминия. В исследованиях использовали 2 образца оксида алюминия: 1) Г-1: глинозем (чда, Гранхим) и 2) Г-2:

глинозем Г-1, отоженный при 980 °С в течение 20 ч. Рентгенофазовый и гранулометрический анализы этих образцов показали, что неотожженный глинозем Г-1 содержал 27.3 % α-Al_2O_3, 60.7 % γ-Al_2O_3, 12.0 % η-Al_2O_3 со средним размером частиц 60 мкм, и глинозем Г-2 содержал 82.1 % α-Al_2O_3, 17.9 % γ-Al_2O_3 со средним размером частиц 50 мкм.

Растворимость глинозема Г-1 и Г-2 в исследуемом электролите при 980 °С определяли методом изотермического насыщения, основанным на определении содержания глинозема в пробах электролита, взятых через различные промежутки времени. Определение содержания глинозема в пробах электролита проводили с помощью газоанализатора Метавак-К. Пробы расплава без добавок глинозема также анализировали на содержание примесного глинозема, концентрация которого, в среднем, составила 3.17 мас.%. Содержание добавленного и проанализированного глинозема разного состава в электролите при 980 °С показано на рисунке 1.

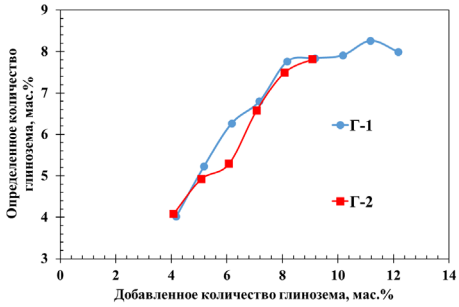


Рисунок 1. Содержание глинозема разного состава в электролите при 980 °С

Визуальные наблюдения за растворением глинозема Г-2 показали, что оно происходит гораздо медленнее в отличие от неотожженного глинозема Г-1, расплав сразу мутнеет при добавке и только через некоторое время становится прозрачным.

Таким образом, растворимость глинозема разного фазового и гранулометрического состава в электролите NaF-AlF_3-CaF_2(5мас.%) с КО=2.7 составила 8 мас.% при 980 °С.

Гравиметрические исследования скорости растворения глинозема в электролите промышленного состава основаны на измерении убыли массы навески глинозема в расплаве во времени. Измерения скорости растворения глинозема в электролите проводили в кварцевом контейнере, закрытом тефлоновой крышкой, внутри которого находился платиновый тигель с исследуемым электролитом. В расплав погружали платиновую корзиночку с известной площадью поперечного сечения, в которой находилась навеска глинозема. Корзиночка была закреплена на

платиновой нити, соединенной с электронными весами с выводом на ПК, с помощью которых регистрировали изменения массы навески глинозема во времени. Скорость растворения глинозема в расплаве электролита вычисляли по формуле:

$$v_i = \frac{m_o - m_i}{s \times \tau_i} \quad (1)$$

где: υ_i – скорость растворения, г/см^2·час; m_0 – масса навески, г; m_i – масса навески в момент времени τ_i, г; S – площадь открытой части контейнера, см^2, τ_i – время, ч. При расчете скорости растворения образца глинозема в расплаве электролита принимали, что убыль веса происходит вследствие перехода глинозема из твердого состояния в растворённое со всей открытой поверхности контейнера. Площадь поверхности образца глинозема составляла 1 см^2. Навески Al_2O_3 во всех опытах составляли 6 мас.%

На рисунке 2 приведен график изменения массы подвеса с глиноземом в течение всего эксперимента.

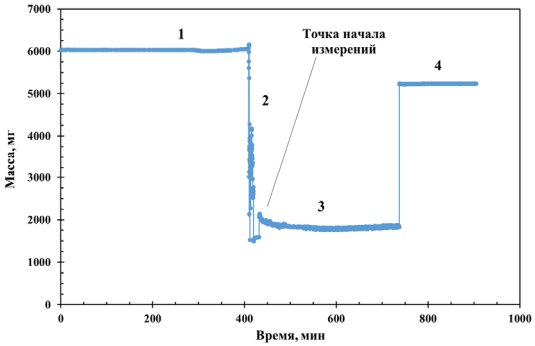


Рисунок 2. Изменения массы подвеса с глиноземом

На первом временном участке (до 400 мин) происходит установление постоянных значений массы подвеса, находящегося над расплавом, при постоянной температуре. Резкое уменьшение массы происходит во время погружения подвеса в расплав и стабилизация значений. На этом этапе, если разность температур подвеса и расплава значительная, может происходить намораживание расплава на подвес и его расплавление. Третий участок – непосредственно измерения скорости растворения навески глинозема. На четвертом участке показана масса подвеса после поднятия над расплавом.

Изменения массы образцов глинозема в электролите с начальной концентрацией глинозема 1 и 3 мас.% показаны на рисунке 3.

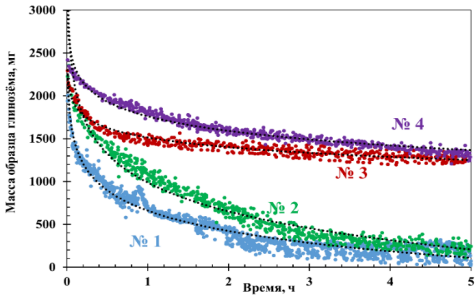


Рисунок 3. Изменение массы образца глинозема в электролите: №1 – глинозем Г-1, начальная концентрация Al_2O_3 1 мас.%; №2 - глинозем Г-1, начальная концентрация Al_2O_3 3 мас.%; №3 - глинозем Г-2, начальная концентрация Al_2O_3 1 мас.%; №4 - глинозем Г-2, начальная концентрация Al_2O_3 3 мас.%

За 1 ч гравиметрических испытаний в условиях естественной конвекции растворилось 71% глинозема Г-1 и 58% глинозема Г-2 в расплаве с начальной концентрацией Al_2O_3 1 мас.%. За время 5-часового эксперимента содержание Г-1 и Г-2 достигло практически 90-95%, при этом содержание глинозема в расплаве составило 6,5-6,7 мас.%. Однако только 23-25% от массы навесок глинозема Г-1 и Г-2 растворилось в расплаве с начальной концентрацией Al_2O_3 3 мас.%. Это связано, во-первых, с тем, что, учитывая задаваемое количество 6 мас.%, суммарное содержание Al_2O_3 в расплаве (около 9 мас.%) превысило величину растворимости Al_2O_3. Но основным фактором, влияющим на содержание глинозема Г-1 и Г-2, является низкая скорость растворения глинозема в расплаве с начальной концентрацией Al_2O_3 на 2 мас.% выше, чем в экспериментах №1 и 2.Скорость растворения глинозема Г-1 и Г-2 в электролите промышленного состава показана на рисунке 4.

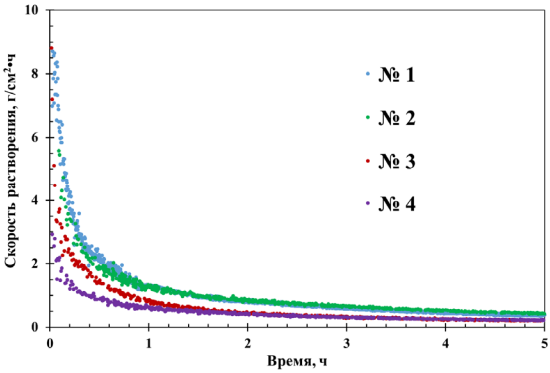


Рисунок 4. Скорость растворения образца глинозема Г-1 и Г-2 в электролите

Скорость растворения глинозема замедляется во всех опытах к 1-му часу. Самая высокая скорость наблюдалась при растворении неотожжённого глинозема Г-1 в электролите с начальным содержанием Al_2O_3 1 мас.%. Самая низкая – при растворении отожжённого глинозема Г-2 в том же электролите, но с начальным содержанием Al_2O_3 3 мас.%. Скорость растворения глинозема Г-1 превышает скорость растворения глинозема Г-2 на 20 %.

Таким образом, в условиях естественной конвекции на скорость растворения глинозема в электролите промышленного состава оказывают влияние два фактора: начальное содержание глинозема в электролите и фазовый состав растворяющегося глинозема, причем в большей степени оказывает влияние начальная концентрация глинозема, нежели содержание труднорастворимой фазы α-Al_2O_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП (Соглашение ЭБ № 075-15-2019-1949, внутр. № 05.604.21.0239, IN RFMEFI60419X0239).

УДК 544.6

ИЗУЧЕНИЕ СТАДИЙНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ОВБ НА ПЛАТИНЕ

А.В. Косов[1,2*], С.В. Вакарин[1], О.Л. Семерикова[1], Ю.П. Зайков[1,2]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
**e-mail: alexander.kosoff@yandex.ru*

В последнее время в мире растет интерес к оксидным вольфрамовым бронзам (ОВБ), благодаря их уникальным физико-химическим свойствам. Существует несколько различных методов синтеза ОВБ, один из которых – электрохимический. Несмотря на обилие работ, посвященных электрохимическому получению ОВБ из расплавов, механизм и стадийность этого процесса остается мало изученными.

Эксперименты проводили в расплаве 30 мол.% K_2WO_4–25 мол.%Li_2WO_4–45 мол.%WO_3 при 973 и 1023 К. Na_2WO_4 в атмосфере воздуха или аргона. Противоэлектродом служила платиновая проволока, электродом сравнения – платиновая фольга, площадью 1 см^2, полупогруженная в расплав. Рабочий электрод – торцевой Pt электрод ∅ 0.5 мм. Контейнер для расплава – платиновый тигель. Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Autolab

PGSTAT302N (Metrohm, Netherlands) с программным обеспечением Nova 1.9.

Изучали влияние потенциала реверса (E_λ) и скорости развертки потенциала (ν) на вольтамперометрический отклик для определения стадийности процесса. Развертку потенциала начинали от равновесного потенциала торцевого электрода относительно платина-кислородного электрода сравнения. При последовательном увеличении E_λ наблюдали формирование катодного пика **A** при $E \approx -350$ мВ (рис. 1а) и значительное увеличение тока при $E \approx -700$ мВ (рис. 2а), а в анодной области – два анодных пика (**B** и **C**).

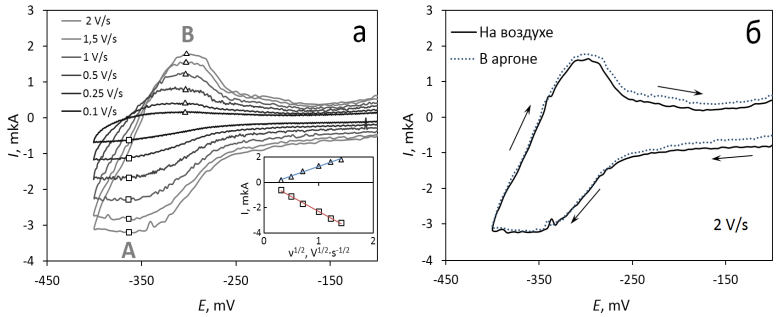


Рисунок 1. Серия ЦВА кривых при $E_\lambda = -400$ мВ в токе аргона (а) и сопоставление ЦВА кривых в аргоне и на воздухе (б). На вставке показаны зависимости токов пиков A и B от $\nu^{1/2}$. $T = 973$ К.

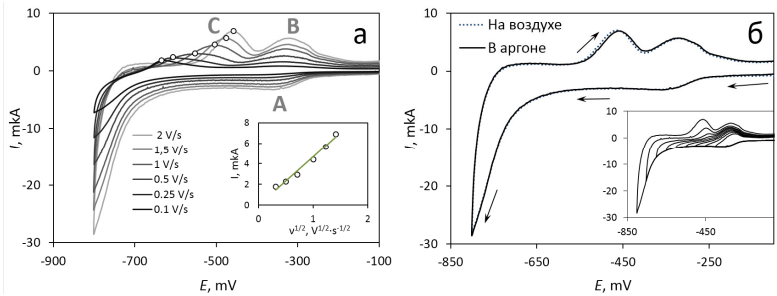


Рисунок 2. Серия ЦВА кривых при $E_\lambda = -800$ мВ в токе аргона (а) и сопоставление ЦВА кривых в аргоне и на воздухе (б). На вставке показаны зависимости токов пика C от $\nu^{1/2}$ (а) и серия ЦВА кривых при последовательном увеличении E_λ от –400 до –800 мВ (б). $T = 973$ К.

Положение пиков **A** и **B** не изменялось в интервале ν от 0.1 до 2 В·с$^{-1}$, пик **C** существенно смещался вправо при увеличении ν (рис. 2а). Токи пиков **A**, **B** и **C** линейно зависели от $\nu^{1/2}$ (вставка на рис. 1а, 2а). Эти закономерности не зависели от атмосферы над расплавом (рис. 1б, 2б).

Для пика **B** (обратимый) было рассчитано количество электронов z по формуле

$$E_p - E_{p/2} = 2.2\frac{RT}{zF}, \quad (1)$$

где E_p и $E_{p/2}$ – потенциалы пика и полупика, соответственно; R – универсальная газовая постоянная; F – постоянная Фарадея. Расчет показал, что z = 5.35 ± 0.07, поэтому можно предположить, что пики **A** и **B** связаны с протеканием процессов формирования/растворения адатомов вольфрама из ионов низших восстановленных форм, например:

$$WO_4^{3-} + 5e \leftrightarrow W_{ad}^0 + 4O^{2-}. \quad (2)$$

При E_λ = –875 мВ и $\nu \le 75$ мВ·с$^{-1}$ в анодной области появляется слабый пик **D** (рис.3а), а при $\nu \le 50$ мВ·с$^{-1}$ в катодной области наблюдается нуклеационная петля **G**, связанная с зарождением/ростом ОВБ, резкое увеличение анодного пика **D** (пики **B** и **C** становятся пренебрежимо малы) (рис. 3б). Дальнейшее снижение скорости развертки приводит к увеличению пиков **G** и **D** (рис. 3в), причем I_G и $I_D \sim \nu^{-1/2}$, что является критерием нуклеации [1].

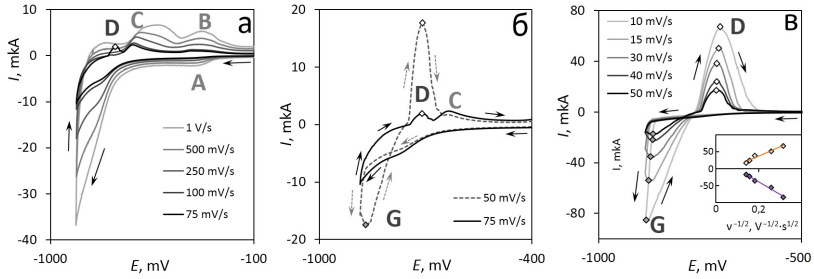


Рисунок 3. Серии ЦВА кривых при E_λ = –875 мВ в токе аргона при больших (а) и малых (в) скоростях развертки и сопоставление ЦВА кривых при ν = 75 и 50 мВ/с (б). На вставке показаны зависимости I_G и I_D от $\nu^{-1/2}$. T = 973 К.

Список литературы

1. *Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P., Isaev V.A.* // Russ. Met. (Metally). 2020. V. 2020. P. 107–111.

УДК 544.6

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА И ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА ПЛАТИНЕ

А.В. Косов[1,2*], О.Л. Семерикова[1], С.В. Вакарин[1], А.А. Панкратов[1], Ю.П. Зайков[1,2]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
**e-mail: alexander.kosoff@yandex.ru*

Ранее было изучено образование ОВБ гексагональной и тетрагональной структур на текстурированной платиновой фольге, а также ОВБ тетрагональной структуры на никелевой и медной подложках [1-3].

Целью данной работы было определение закономерностей формирования ОВБ кубической структуры на платиновой подложке, исследование влияния условий электроосаждения на морфологию и свойства осадков.

Эксперименты по электроосаждению ОВБ кубической структуры на платине проводили в расплаве Na_2WO_4 с добавками 10 или 20 мол.% WO_3 при 750 и 800°C в атмосфере воздуха. Электролиз проводили импульсным потенциостатическим методом в трехэлектродной ячейке. Анодом служила платиновая проволока, электродом сравнения – платиновая фольга, площадью 1 $см^2$, полупогруженная в расплав. Катод - полупогруженная платиновая фольга с текстурой (110). Контейнер для расплава – платиновый тигель. Электроосаждение и регистрацию хроноамперограмм и циклических вольтамперограмм проводили с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Netherlands) с программным обеспечением Nova 1.9. По окончании опыта катодный осадок отмывали в щелочном растворе (10 – 15 мас.% KOH) комнатной температуры, затем промывали дистиллированной водой и спиртом.

Влияние электрохимических параметров на морфологию осадков изучали с помощью электронного микроскопа JSM-5900 LV (Jeol, Japan). Для определения фазового состава катодных продуктов проводили рентгеноструктурный анализ образцов, полученных при длительности импульса 15 с, на установке RIGAKU D/MAX-2200VL/PC (Rigaku Corporation, Japan) в монохроматизированном CuK_α излучении.

Были установлены равновесные потенциалы ОВБ. В расплаве, содержащем 10 мол.% WO_3, при 750°C $E_p = -1.007 \pm 0.01$ В, а при 800°C $E_p = -1.012 \pm 0.01$ В; в расплаве, содержащем 20 мол.% WO_3, при 750°C $E_p = -0.930 \pm 0.01$ В, а при 800°C $E_p = -0.945 \pm 0.01$ В.

Типичная ЦВА кривая приведена на рис. 1. На катодной ветви кривой при потенциале около 0.9 В виден максимум, соответствующий ква-

зиобратимому процессу образования вольфрама (рис. 2). Установлено, что в реакции участвуют 2 электрона.

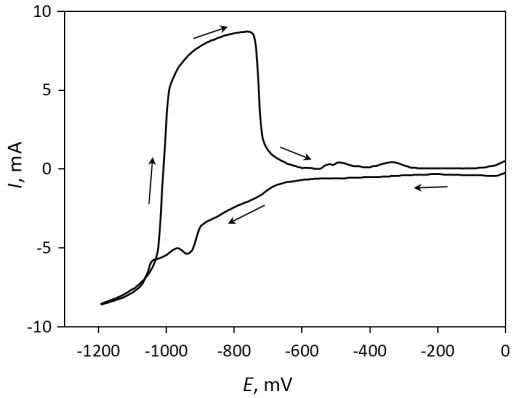
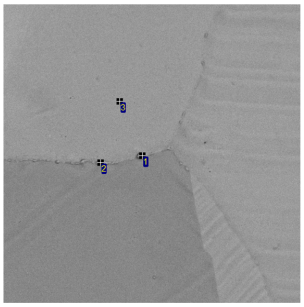


Рисунок 1. ЦВА кривая на Pt подложке, 0.1 В/с, 10 мол. % WO_3, 800°C.



Результаты в атомных %

Спектр	O	W	Pt
1	12.20	7.58	80.21
2		7.26	92.74
3			100.00

Рисунок 2. МРСА осадка, 10 мол. % WO_3, 750°C, 1 мин, E = –0.980 В.

При дальнейшем сканировании в области потенциалов отрицательнее равновесного значения для ОВБ начинается рост тока, который постепенно достигает постоянной величины. При этом на катоде, помимо осаждающегося слоя металлического вольфрама, образуются ОВБ кубической структуры, изоструктурные соединению $NaWO_3$.

С повышением в расплаве доли WO_3 увеличивается количество образовавшихся на подложке кристалликов ОВБ кубической структуры. При этом имеется два вида кристалликов: I – полнотелые со смешанной огранкой плоскостями (100) и (110) и II – пустотелые с огранкой (100) (рис.3).

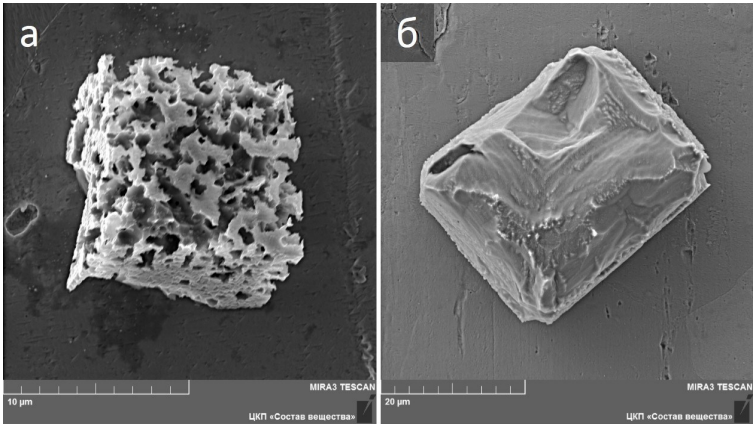


Рисунок 3. Микрофотографии кристалликов ОВБ, полученных из расплава, содержащего 20 мол. % WO_3, при 750°С. а – *E*= –1.030 В, б – *E*= –1.080 В.

Кроме того, установлено, что с ростом напряжения на ванне увеличивается содержание щелочного металла в бронзе. Повышение температуры ведет к укрупнению кристаллов и улучшению их огранки. Осажденные кристаллики ОВБ плохо сцеплены между собой и с подложкой. При длительном электролизе осадок имеет грушевидную форму, что может свидетельствовать об образовании ОВБ по механизму вторичного восстановления.

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).

Список литературы

1. *Калиев К.А., Барабошкин А.Н.* // Оксидные бронзы: сб. науч. тр. М.: Наука. 1982. С. 137–175.
2. *Kosov A.V. Semerikova O.L Vakarin S.V. Zaykov Yu.P.* // Russ. Met. (Metally). 2019. №8. P. 803–808.
3. *Semerikova O.L., Vakarin S.V., Kosov A.V., Plaksin S.V., Pankratov A.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P., Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Petrov L.A.* // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. P. D792–D797.

УДК 541.13:543.067.22:543.442.2:546.6:661.11:661.421

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Mg-РЗМ МЕТОДОМ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

А.В. Крылосов[1*], И.Б. Половов[1], О.И. Ребрин[1]

[1]*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: 2131987@mail.ru*

Редко-земельные металлы (РЗМ) широко применяются для легирования различных металлов с целью изменить их свойства. В частности, широко применяется легирование лёгких металлов, например, магния.

Добавки лантана к магнию повышают жаропрочность и жидкотекучесть сплавов, что дает возможность изготовления отливок сложной конфигурации. Так сплав на основе магния ВЛМ3, содержащий 0,6 – 1,3 % La, обладает высокой коррозионной стойкостью, хорошей свариваемостью аргоно-дуговой сваркой. Легированные лантаном магниевые сплавы, обладая высоким коэффициентом затухания ультразвука, используются для изготовления звукопроводов ультразвуковых линий задержки, а также конструкционных материалов для узлов, подвергающихся сильным вибрациям.

Добавки церия к магнию, позволяют получать сплавы, которые применяют как конструкционные материалы для деталей сверхзвуковых самолетов и ракет, их рабочая температура достигает 400° С. При добавлении 1% Се к магнию прочность, сопротивление ползучести и разрыву последнего элемента существенно увеличиваются. Также добавка церия поднимает температуру размягчения и коррозионную стойкость магниевого сплава.

Добавки неодима используются для легирования специальных конструкционных сплавов и модифицирование высококачественных сталей.

В работе представлены результаты исследования получения сплавов – «Mg-La», «Mg-Ce», «Mg-Nd», методом высокотемпературных обменных реакций описанном в [1]. Изучено влияние технологических параметров процесса, таких как мольное соотношение «$NaF:LnF_3$» («фторидность»), температура проведения реакции, время проведения реакции.

Возможный диапазон изменения соотношения «$NaF:LnF_3$» при заданной температуре определяли на основе диаграмм состояния солевых систем «$NaF-LaF_3$», «$NaF-CeF_3$», «$NaF-NdF_3$» [2].

Были получены сплавы «Mg-La», «Mg-Ce», «Mg-Nd» с концентрацией РЗМ от 1% (мас.) до 25 % (мас.).

Концентрация РЗМ в сплаве зависела от ряда факторов: соотношения заданных масс магния и фторида РЗМ, «фторидности» солевой смеси, температуры и времени процесса.

При взаимодействии РЗМ с магнием в системах образуются интерметаллические соединения (ИМС).

Согласно фазовым диаграммам в системах «Mg–La», «Mg–Ce», «Mg-Nd» [3, 4] при увеличении концентрации РЗМ возможно образование следующих ИМС:

− $Mg_{12}La$, $Mg_{17}La_2$, Mg_3La, Mg_2La, MgLa;
− $Mg_{12}Ce$, $Mg_{17}Ce_2$, $Mg_{41}Ce_5$, Mg_3Ce, Mg_2Ce, MgCe;
− $Mg_{12}Nd$, $Mg_{41}Nd_5$, Mg_3Nd, Mg_2Nd, MgNd.

Структура полученных при различных условиях эксперимента сплавов была изучена при помощи рентгенофазового анализа. По результатам анализа можно сделать следующие выводы:

1. При заданном эвтектическом соотношении концентраций фторидов натрия и лантана во всём диапазоне концентраций полученных сплавов «Mg-La» (1 – 21 мас. % La) наблюдали образование ИМС состава $Mg_{12}La$, что соответствует наиболее более высокому потенциалу обменной реакции.

При увеличении «фторидности» образуется ИМС состава $Mg_{17}La_2$. Это объяснятся тем, что при увеличении концентрации фторид-ионов в системе, потенциал обменной реакции смещается в более электроотрицательную область, что приводит к образованию более концентрированного по La ИМС.

2. При заданном эвтектическом соотношении концентраций фторидов натрия и церия, во всём диапазоне концентраций полученных сплавов «Mg-Ce» (1 – 25 мас.% Ce) наблюдается образование ИМС состава $Mg_{12}Ce$.

При увеличении «фторидности» образуется ИМС состава $Mg_{17}Ce_2$, что аналогично предыдущему случаю связано с смещением потенциала обменной реакции в более электроотрицательную область.

3. В большинстве опытов в системе «NaF-NdF_3» наблюдали аналогичную картину. При эвтектическом соотношении фторидов натрия и неодима образуется ИМС состава $Mg_{12}Nd$. При увеличении «фторидности» наблюдали образование ИМС состава $Mg_{41}Nd_5$.

Таким образом, происходящие процессы образования ИМС в процессе обменных реакций фторидов РЗМ с магнием можно представить следующими уравнениями реакций:

$$2Mg_{12}La \leftrightarrow Mg_{17}La_2 + 7Mg \quad (1)$$

$$2Mg_{12}Ce \leftrightarrow Mg_{17}Ce_2 + 7Mg \quad (2)$$

$$5Mg_{12}Nd \leftrightarrow Mg_{41}Nd_5 + 19Mg \quad (3)$$

Отмеченные в некоторых опытах отклонения от описанной закономерности, а именно, отмеченное по данным рентгенофазового анализа появление фазы Mg_3Nd связано, по-видимому, с неравномерностью распределения фторида неодима в системе и, как следствие, локальным сдвигам потенциала обменной реакции.

Список литературы

1. *Иванов В.А., Крылосов А.В.* // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2005. В. 2. С. 48 – 54.
2. *ACerS – NIST Phase Equlibria Diagrams*. Ver. 3.1.0.
3. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния металлических систем. М.: Машиностроение, Т.1, 1996.
4. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния металлических систем. М.: Машиностроение, Т.2, 1997.

УДК 544.016.2

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $(LiF\text{-}NaF\text{-}KF)_{эвт}\text{-}CeF_3$

П.Н. Мушников[1,2*], О.Ю. Ткачева[1,2], Ю.П. Зайков[1,2], В.Ю. Шишкин[1]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский федеральный университет университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
**e-mail: P.Mushnikov@ihte.uran.ru*

Основной вклад в активность и энерговыделение облученного ядерного топлива (ОЯТ) при длительном хранении вносят долгоживущие изотопы, главным образом минорактиниды (МА): Np, Am, Cm. В случае переработки ОЯТ и извлечения из него плутония и урана для изготовления нового топлива, МА концентрируются в отходах производства. Существует две концепции обращения с МА: длительное хранение или трансмутация. Ввиду очень больших периодов полураспада (от 432 лет у Am-241 до $2{,}14 \cdot 10^6$ лет у Np-237), срок хранения отходов, содержащих МА перед захоронением измеряется тысячами лет. Трансмутация представляет собой обработку МА интенсивным потоком нейтронов в результате которой происходит превращение МА в короткоживущие изотопы или стабильные ядра.

Одним из наиболее перспективных способов обращения с МА считается их трансмутация в гомогенном жидкосолевом реакторе (ЖСР). В качестве кандидатных солевых растворителей ЖСР рассматриваются эвтектическая смесь фторидов лития, натрия и калия, а также неэвтектическая смесь фторидов лития и бериллия. Первый вариант, FLiNaK, имеет значительное преимущество с точки зрения растворимости урана и плутония, что позволяет создать на основе этой соли реактор с быстрым спектром нейтронов, который и необходим для успешной трансмутации МА.

В литературе известны работы по изучению растворимости CeF_3, вероятного имитатора трифторида плутония, в расплаве FLiNaK [1-3], при этом результаты, полученные разными авторами, не совпадают.

Исследования квазибинарной фазовой диаграммы $(LiF\text{-}NaF\text{-}KF)_{эвт}$-$CeF_3$ вели методами термического анализа (ТА) кривых охлаждения и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch STF 449 F3 Jupiter. Все операции выполнялись в перчаточном боксе с инертной контролируемой атмосферой аргона, суммарное содержания кислорода и влаги в атмосфере бокса не превышало 2 ppm.

Навеску соли-растворителя FLiNaK, массой 15-30 г, помещали в тигель из стеклоуглерода. Тигель устанавливали в контейнер из никеля, представляющий собой стакан с подставкой на дне и крышкой с экранами, который, в свою очередь, устанавливали в печь сопротивления с нихромовым нагревателем.

Печь сопротивления управлялась ПИД-регулятором ВАРТА ТП-703. Температуру печи измеряли термопарой (тип К). Температуру соли измеряли термопарой (тип К) в никелевом чехле, погруженной непосредственно в расплав.

На рисунке 1 представлены кривые охлаждения расплавов с разным содержанием трифторида церия. Кружками выделены температуры ликвидуса.

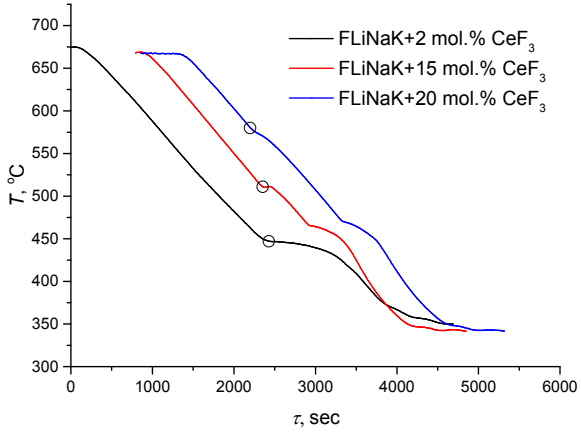


Рисунок 1. Кривые охлаждения расплава FLiNaK-CeF_3.

Из рисунка 1 видно, что на кривых охлаждения кроме перегиба, соответствующего температуре ликвидуса, присутствует дополнительный перегиб, соответствующий образованию новой твердой фазы.

На рисунке 2 приведен участок квазибинарной фазовой диаграммы $(LiF\text{-}NaF\text{-}KF)_{эвт}$-$CeF_3$ в диапазоне концентраций трифторида церия от 0 до 30 мол.%. Синими точками отмечены данные, полученные методом термического анализа, красными – методом ДСК.

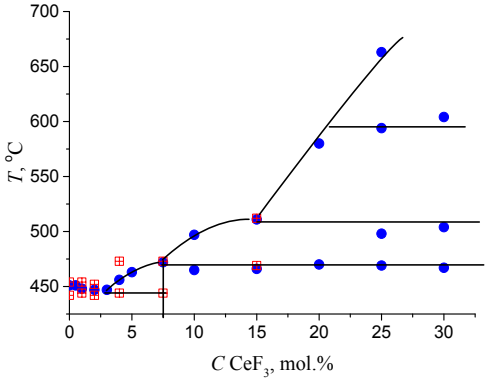


Рисунок 2. Фазовая диаграмма системы $(LiF\text{-}NaF\text{-}KF)_{эвт}$-$CeF_3$.

Очевидно, что данная система имеет одну эвтектику при концентрации трифторида церия 3 мол.% и температуре 447 °С, а также три перетектические точки: 7,5 мол.% при 472 °С, 15 мол.% при 511 °С и 20,5 мол.% при 600 °С. В температурном интервале 550-700 °С имеется довольно широкая зона гомогенности расплава, что означает высокую растворимость трифторида церия при данных температурах.

На рисунке 3 представлены значения растворимости трифторида церия в расплаве $(LiF\text{-}NaF\text{-}KF)_{эвт}$, полученные методами ТА и ДСК, а также литературные данные.

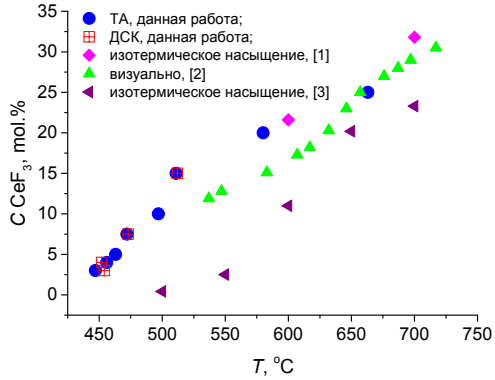


Рисунок 3. Растворимость CeF_3 в расплаве $(LiF\text{-}NaF\text{-}KF)_{эвт}$.

Полученные в данной работе двумя разными методами значения растворимости хорошо совпадают между собой и коррелируют с данными [1], при этом получены в значительно более широком интервале

температур. Растворимость трифторида церия в расплаве $(LiF\text{-}NaF\text{-}KF)_{эвт}$ увеличивается с ростом температуры и составляет 10 мол.% при 497 °С и 25 мол.% при 663 °С.

Список литературы

1. *Lizin A.A., Tomilin S.V., Gnevashov O.E., et al.* // Atomic Energy. 2013. V. 115 (1). P. 11–17.
2. *Volozhin M. V., Zakirov R.Y., Mushnikov P. N., et al.* // Atomic Energy. 2013. V. 115 (1). P. 18–21.
3. *Seregin M.V., Parshin A.P., Kuznetsov A.Yu.* // Radiochemistry. 2011. V. 53. P. 491–493.

УДК 544.653.3

ОЦЕНКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВА $LiCl\text{-}KCl\text{-}Li_2O$

А.Ю. Николаев[1,2], А.В. Суздальцев[1,2], Ю.П. Зайков[1,2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: nau_81@mail.ru*

Введение. Расплавленные смеси на основе хлорида лития являются перспективными средами для осуществления ряда операций пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [1, 2]. Одной из таких операций является восстановление окисленного топлива при электролизе расплавов $LiCl\text{-}Li_2O$ или $LiCl\text{-}KCl\text{-}Li_2O$. Сущность операции заключается в том, что выделяющийся при электролизе указанных расплавов литий селективно восстанавливает оксиды актинидов до соответствующих металлов, которые используют для изготовления топлива. Однако в составе окисленного ОЯТ в значительном количестве присутствует ZrO_2, данные о степени восстановления которого литием противоречивы [3, 4].

В настоящей работе при помощи комплекса физико-химических методов анализа оценена возможность восстановления ZrO_2 до металлического циркония при электролизе расплава $LiCl\text{-}KCl\text{-}(1\ мас.\ \%)Li_2O$.

Эксперимент. Для приготовления электролита использовали индивидуальные хлориды LiCl и KCl, которые поэтапно нагревали под вакуумом, переплавляли в аргоне, после чего подвергали зонной перекристаллизации [5]. Оксид в готовый расплав добавляли в виде предварительно приготовленного концентрата $LiCl\text{-}Li_2O$ [2]. Все операции, включая хранение солей, выполнение экспериментов и вспомогательные операции проводили в сухом аргоновом боксе.

Электрохимические измерения и электролиз проводили в стальном контейнере с исследуемым расплавом, который дополнительно изолировали от атмосферы бокса в кварцевой пробирке с фторопластовой крышкой. В крышке размещали противоэлектрод, два рабочих молибденовых электрода с одинаковой геометрической поверхностью (эталонный Mo и погруженный в тигель MgO с порошком ZrO_2 электрод Mo/ZrO_2), термопару и квазиэлектрод сравнения Bi-Li. Для проведения измерений и электролиза использовали PGSTAT AutoLab 320N с ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Температуру расплава измеряли и поддерживали при помощи термопары Pt/PtRh и модуля USB-TC01 (National Instruments, США). Электролиз вели в импульсном гальваностатическом режиме, обеспечивающем выделение лития и фиксацию потенциала электрода при отключении тока.

По окончании электролиза восстановленный порошок ZrO_2 извлекали из тигля MgO и промывали в дистиллированном спирте. Для определения состава восстановленного порошка использовали комплекс методов: рентгенофазовый (XRD) анализ, метод карботермического восстановления, ядерный микроанализ с использованием реакций $^{16}O(d,p_0)^{17}O$, $^{6}Li(d,p_0)^{7}Li$ и $^{7}Li(d,p)^{8}Li$.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 приведены вольтамперограммы, полученные на электродах Mo и Mo/ZrO_2: на первом видна четкая волна электровыделения лития в области потенциалов отрицательнее –0,7 В относительно потенциала ЭС и пик анодного растворения лития; на втором – рост катодного тока при более положительных потенциалах и отсутствие пика растворения лития. Такая ситуация характерна в случае расходования восстановленной формы на последующие химические реакции [6], например, на восстановление ZrO_2.

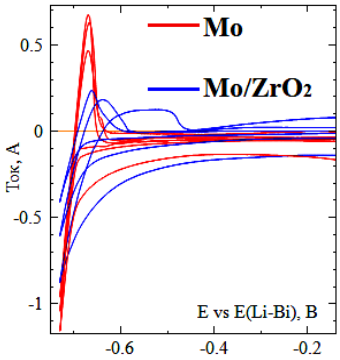


Рисунок 1. Вольтамперограммы на катодах Mo и Mo/ZrO_2, полученные в расплаве LiCl-KCl-Li_2O при температуре 650 °C и скорости развертки потенциала от 0,01 до 1 В/с

При длительном импульсном электролизе из зависимости изменения потенциала электрода Mo/ZrO_2 (Рис. 2) наблюдается другая картина: при электролизе потенциал электрода изменяется от -1,6 до -1,4 В, в то время как при отключении потенциал электрода соответствует потенциалу литиевого электрода. Следовательно, выделенный литий сохраняется на катоде и практически не расходуется на вторичное восстановление порошка ZrO_2.

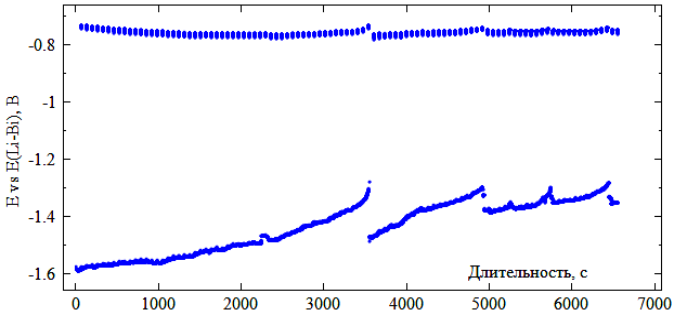


Рисунок 2. Изменение потенциала катода **Mo/ZrO_2** в ходе импульсного гальваностатического электролиза расплава LiCl-KCl-Li_2O при температуре 650 °C

На Рис. 3 приведены фотографии катодного узла после электролизных испытаний, из которых видно, что порошок ZrO_2 приобрел темно-серую окраску. Согласно данным XRD анализа порошок после отмывки от солей содержал фазы ZrO_2, Li_2ZrO_3 и $ZrO_{0.334}$. Соответственно, по данным метода карботермического плавления в образце порошка ZrO_2 после восстановления наблюдается понижение содержания кислорода (Рис. 4).

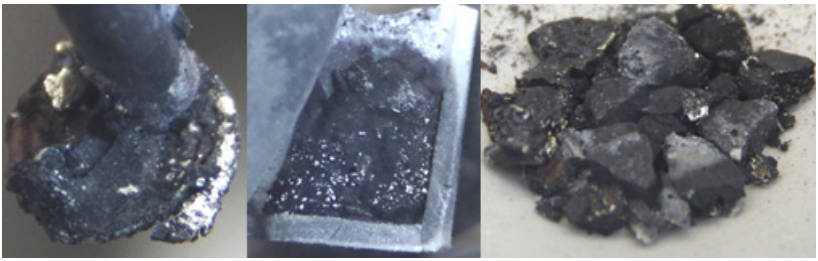


Рисунок 3. Катодный узел (молибден, тигель MgO и восстановленный ZrO_2) после электролиза расплава LiCl-KCl-Li_2O при температуре 650 °C

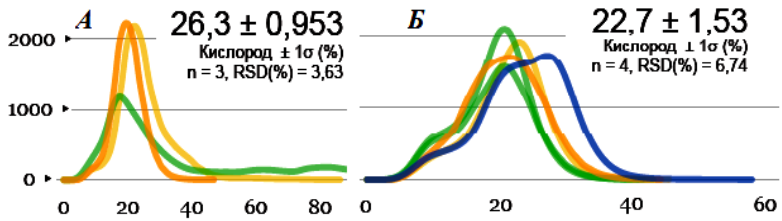


Рисунок 4. Содержание кислорода по данным анализатора LECO в порошке ZrO_2 до и после восстановления в расплаве LiCl-KCl-Li_2O

По данным ядерного микроанализа состав восстановленного порошка стехиометрически соответствует формуле $Li_{0.87}ZrO_{1.98}$ (доля кислорода 24.6 ± 1 мас.%). Это означает, что валентность циркония достоверно изменилась и восстановление ZrO_2 произошло. Формула продукта восстановления может означать, что полученный порошок представляет собой одну из смесей: Zr_2O_3 и Li_2O; ZrO и Li_2ZrO_3; Zr, оксиды циркония и цирконаты лития.

Вывод. Полученные в работе новые данные указывают на то, что восстановление ZrO_2 происходит преимущественно до оксидов циркония низшей валентности и цирконатов лития, при этом степень восстановления до металлического циркония крайне мала.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования, тема АААА-А16-116051110162-3. Авторы выражают благодарность сотрудникам ИФМ УрО РАН Выходцу В.Б. и Куренных Т.Е. за выполнение ядерного микроанализа, а также сотрудникам ИВТЭ УрО РАН Анохиной И.А. и Павленко О.Б. за выполнение рентгенофазового и карботермического анализа.

Список литературы

1. *Choi Eu.Y., Lee J.* // J. Nuclear Materials. 2017. V. 494. P. 439.
2. *Mullabaev A., Tkacheva O., Shishkin V., Kovrov V., Zaikov Y., Sukhanov L., Mochalov Y.* // J. Nuclear Materials. 2018. V. 500. P. 235.
3. *Sakamura Y., Iizuka M., Kitawaki S., Nakayoshi A., Kofuji H.* // J. Nuclear Materials. 2015. V. 466. P. 269.
4. *Choi Eu.Y., Heo D.H.* // J. Nuclear Materials. 2018. V. 512. P. 193.
5. *Барабошкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. 1976.
6. *Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П.* // Электрохимия. 2012. Т. 48. С. 1264.

УДК 546.62:546.831.4:546.05

ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И СКАНДИЯ ИЗ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

А.Ю. Николаев[1,2], А.В. Суздальцев[1,2], Ю.П. Зайков[1,2]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
**e-mail: nau_81@mail.ru*

Введение. Алюминиевые сплавы с добавками 0,1-0,2 мас.% скандия широко востребованы в автомобильной, аэрокосмической, энергетической и прочих отраслях [1-5], благодаря улучшенным эксплуатационным характеристикам. Для получения таких сплавов используют лигатуры Al-Sc с 2 мас.% скандия, производство которых осуществляют следующими способами:

– алюминотермическое восстановление солей или оксида скандия при температуре от 900 до 1600 °С [1, 2];

– электролитическое восстановление солей скандия и алюминия в галогенидных расплавах при 700-900 °С [3, 4];

– восстановление скандия из его оксида при электролизе оксидно-фторидных расплавов KF-NaF-AlF_3 при 750-800 °С [5].

Повышенное извлечение скандия, возможность управления процессом непрерывного получения лигатуры и отсутствие твердых отходов позволяют считать наиболее перспективными электролитические способы получения лигатур Al-Sc во фторидных и оксидно-фторидных расплавах с пониженной гигроскопичностью. Для обеспечения максимального извлечения скандия при электролитическом получении лигатур Al-Sc необходимы данные о параметрах совместного электровыделения алюминия и скандия из этих расплавов, которые в настоящее время практически не изучены.

В данной работе изучены кинетические закономерности электровыделения алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов в области температур 750-800 °С.

Эксперимент. Расплавы KF-AlF_3, LiF-NaF и LiF-CaF_2 с добавками ScF_3 и Sc_2O_3 для исследований готовили по ранее описанной методике [5]. Эксперименты проводили в трех-электродной ячейке из плотного графита при 750-800 °С. В качестве рабочих электродов использовали стержни из вольфрама. Вольтамперограммы получали при помощи PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи использовали процедуру «I-Interrupt». Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh и поддерживали постоянной (±2 °С) с помощью модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

По результатам измерений выбирали параметры и проводили электролизные испытания по получению лигатур Al-Sc в реакторах на силу тока до 20 А и загрузкой расплава до 1 кг. Катодом служила предварительно смоченная алюминием вольфрамовая пластина, осадок с которой счищали и растворяли в жидком алюминии.

Результаты и обсуждение. На Рис. 1 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплавах $KF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3\text{-}Sc_2O_3$, $LiF\text{-}NaF\text{-}AlF_3\text{-}ScF_3$ и $LiF\text{-}CaF_2\text{-}ScF_3$. Электровыделение алюминия из расплавов $KF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3$ и $LiF\text{-}NaF\text{-}AlF_3$ наблюдается в области потенциалов отрицательнее 0 В относительно потенциала алюминиевого электрода, при этом в оксидно-фторидном расплаве формируется пик электровыделения алюминия (Al') при -0.4…-0.45 В [6].

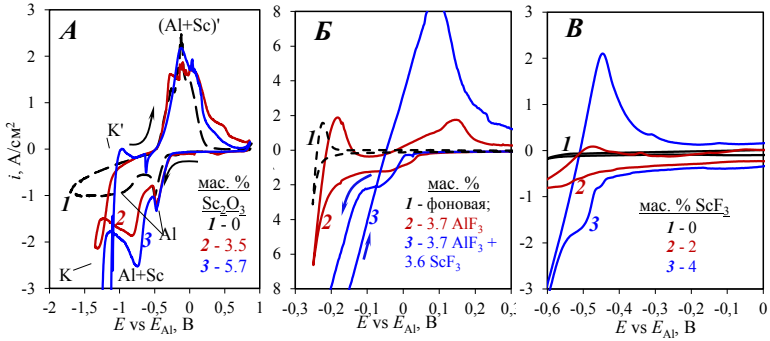


Рисунок 1. Вольтамперограммы, полученные на вольфраме при скорости развертки потенциала 0.1 В/с в расплавах:
А - $KF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3\text{-}Sc_2O_3$ ($[KF]/[AlF_3] = 1.5$ моль/моль) при 800 °С;
Б – $(LiF\text{-}NaF)_{эвт}\text{-}AlF_3\text{-}ScF_3$ при 750 °С;
В – $(LiF\text{-}CaF_2)_{эвт}\text{-}ScF_3$ при 800 °С

Добавление Sc_2O_3 в расплав $KF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3$ приводит к повышению катодного тока, появлению на вольтамперограммах пика электровыделения скандия и алюминия (Al+Sc) в области потенциалов от -0.55 до – 0.75 В, а также волны электровыделения калия (K) при потенциале около – 1.1 В. При развертке потенциала в анодную сторону наблюдается пик растворения скандия и алюминия сложной формы.

Добавление ScF_3 в расплав $LiF\text{-}NaF\text{-}AlF_3$ повышает катодные и анодные токи восстановления и окисления алюминия. При этом стоит отметить, что электровыделение натрия протекает при более положительном потенциале, чем выделение скандия, и преимущественным процессом может выступать металлотермическое восстановление ионов Sc^{3+} натрием и алюминием.

Для уточнения потенциала электровыделения скандия получены вольтамперные зависимости в расплаве $LiF\text{-}CaF_2\text{-}ScF_3$ (Рис. 1, *В*). Из них

прослеживается зависимость плотности тока электровыделения скандия от содержания ScF_3 в расплаве. Потенциал начала электровыделения скандия относительно потенциала алюминиевого электрода находится в диапазоне от -0.44 до -0.45 В.

В Таблице 1 приведены параметры и результаты электролизных испытаний. Согласно результатам химического, рентгенофазового и микрорентгеноструктурного анализов осадок на катоде после электролиза приведенных в Таблице расплавов представлял собой смесь фаз интерметаллидного соединения (Al_3Sc) с компонентами расплавов (NaF, $KAlF_4$, K_3AlF_6, K_2AlF_5 и KAl_4F_{13}). Причем, наибольшие значения выхода по току были достигнуты при электролизе расплава $KF\text{-}AlF_3\text{-}Sc_2O_3$ с высоким содержанием алюминия.

В результате проведенных измерений предложен новый подход для производства лигатур Al-Sc, включающий совместное электровыделение алюминия и скандия при электролизе фторидных или оксидно-фторидных расплавов и последующее растворение полученного катодного осадка в жидком алюминии.

Таблица 1. Параметры и результаты электролизных испытаний

Расплав	*T*, °C	*i*, А/см^2	время, мин	Потенциал катода, В	Выход по току, %	РФА осадка
LiF-NaF-AlF_3-ScF_3	750	0.8-0.9	120	-0.1	не оценивали	NaF, Al, Al_3Sc, примеси: ScF_3, Sc_2O_3
	750	0.8	120	-0.1…-0.2		
$KF\text{-}AlF_3\text{-}Sc_2O_3$	800	0.7	260	-0.1…-0.4	65.2 Al, 14.5 Sc	Al_3Sc, $KAlF_4$, K_3AlF_6, K_2AlF_5, KAl_4F_{13}
	800	0.55	320	-0.1…-0.3	62.3 Al, 10.8 Sc	
	750	0.4	480	-0.1…-0.2	60.3 Al, 13.5 Sc	

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования, тема АААА-А16-116051110162-3.

Список литературы

1. *Royset J., Ryum N.* // International Materials Reviews. 2005. V. 50. P. 19.
2. *Суздальцев А.В., Филатов А.А., Николаев А.Ю., Панкратов А.А., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П.* // Расплавы. 2018. №1. С. 5.
3. *Castrillejo Y., Vega A., Vega M., Hernandez P., Rodriguez J.A., Barrado E.* // Electrochimica Acta. 2014. V. 118. 58-66.

4. *Tian Y., Sun B., Zhai Yu.* // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 1998. V. 8. P. 626.
5. *Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Зайков Ю.П.* // Цветные металлы. 2018. №1. С. 69.
6. *Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П.* // Электрохимия. 2012. Т. 48. С. 1264.

УДК 546.07

ДИАГРАММЫ СТАБИЛЬНОСТИ СИСТЕМЫ Yb-O-Cl

Е.В. Николаева*, И.Д. Закирьянова

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: E.Nikolaeva@ihte.uran.ru*

Диаграммы изотермической стабильности для систем Yb-O-Cl были рассчитаны с помощью пакета прикладных программ HSC Chemistry 6.12, принимая в качестве переменных величин парциальные давления кислорода и хлора в газовой фазе. В данной системе возможны следующие реакции:

$$Yb + Cl_2(g) = YbCl_2 \quad (1)$$
$$Yb + 1.5\ Cl_2(g) = YbCl_3 \quad (2)$$
$$2Yb + 1.5\ O2(g) = Yb_2O_3 \quad (3)$$
$$Yb + 0.5O_2(g) + 0.5Cl_2(g) = YbOCl \quad (4)$$
$$YbCl_2 + 0.5Cl_2(g) = YbCl_3 \quad (5)$$
$$2YbCl_2 + 1.5O_2(g) = 2Cl_2(g) + Yb_2O_3 \quad (6)$$
$$YbCl_2 + 0.5O_2(g) = 0.5Cl_2(g) + YbOCl \quad (7)$$
$$2YbCl_3 + 1.5O_2(g) = 3Cl_2(g) + Yb_2O_3 \quad (8)$$
$$YbCl_3 + 0.5O_2(g) = Cl_2(g) + YbOCl \quad (9)$$
$$0.5Yb_2O_3 + 0.5Cl_2(g) = 0.25O_2(g) + YbOCl \quad (10)$$

Применение правила фаз к тройной системе Yb-O-Cl при постоянной температуре указывает на то, что система инвариантна, когда три конденсированные фазы сосуществуют с газовой фазой. На диаграмме, равновесие между тремя конденсированными фазами обозначено инвариантной точкой. Равновесие с участием двух конденсированных фаз и газовой фазы имеет одну степень свободы и поэтому представлено линией. Каждая конденсированная фаза в равновесии с газовой фазой будет иметь две степени свободы, и представлена на диаграмме областью.

На рисунках 1 и 2 показаны области стабильности фаз для тройной системы Yb-O-Cl при температурах 600 и 800 °C. При 600°C на диа-

грамме существуют три инвариантных точки. Первая из них ($YbCl_2$–$YbCl_3$–YbOCl) является результатом пересечения линий равновесия $YbCl_2$-$YbCl_3$ (реакция (5)), $YbCl_2$-YbOCl (реакция (7)) и $YbCl_3$–YbOCl (реакция (9)). Равновесная линия между Yb_2O_3 и $YbCl_2$ (реакция (6)) пересекает линии равновесий Yb-$YbCl_2$ (реакция (1)) и Yb-Yb_2O_3 (реакция (3)), образуя вторую инвариантную точку (Yb-Yb_2O_3-$YbCl_2$). Третья инвариантная точка представляет собой равновесие между $YbCl_2$, Yb_2O_3 и YbOCl и является пересечением линий, соответствующих протеканию реакций (6), (7) и (10).

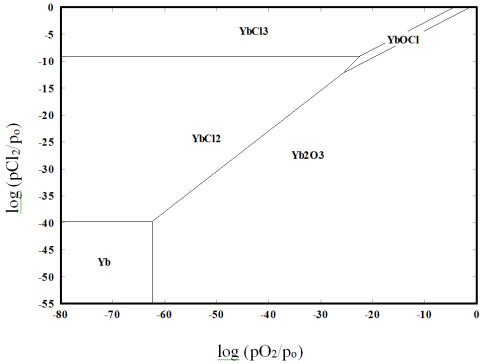


Рисунок 1. Области стабильности фаз в системе Yb-O-Cl при 600 °C.

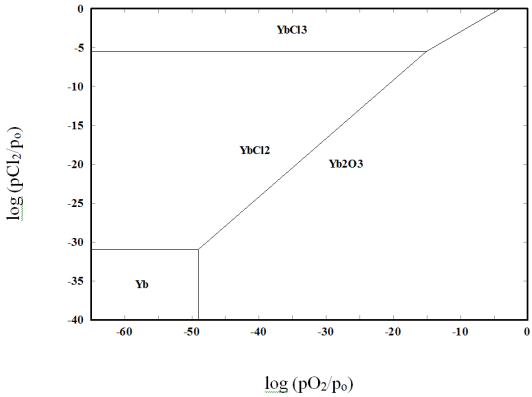


Рисунок 2. Области стабильности фаз в системе Yb-O-Cl при 800 °C.

При низких значениях парциальных давлений кислорода и хлора в газовой фазе в системе Yb-O-Cl возможно прямое равновесие между $YbCl_2$ и Yb_2O_3 (реакция (6)). Область стабильности YbOCl появляется только при более высоких парциальных давлениях кислорода и хлора в

газовой фазе. На диаграмме отсутствует контакт между областями стабильности Yb и $YbCl_3$, Yb и YbOCl, $YbCl_3$ и Yb_2O_3. Реакции (2), (4) и (8) соответственно не протекают.

С увеличением температуры уменьшается область стабильности оксихлорида иттербия. На диаграмме стабильности фаз, построенной для температуры 800°C (рис. 2) область стабильности YbOCl отсутствует. Соответственно, при высоких значениях парциальных давлений кислорода и хлора в газовой фазе в системе Yb-O-Cl возможно прямое равновесие между $YbCl_3$ и Yb_2O_3 (реакция (8)).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00561а).

УДК 544.778.3

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКСИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ $YbCl_3$-KCl-Yb_2O_3 и $GdCl_3$-KCl-Gd_2O_3

Е.В. Николаева*, А.Л. Бове, И.Д. Закирьянова, И.В. Корзун

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: E.Nikolaeva@ihte.uran.ru*

Расплавы хлоридов РЗМ находят практическое применение в качестве электролитов во многих высокотемпературных электрохимических процессах. Для подбора оптимального состава электролита и выбора условий электролиза необходимы надежные данные по электропроводности индивидуальных солей и их смесей.

Известно, что хлориды лантанидов чрезвычайно гигроскопичны. При повышении температуры они реагируют с собственной кристаллизационной водой с образованием очень устойчивых оксихлоридов, которые могут растворяться в хлоридах РЗМ при расплавлении последних.

Электропроводность расплавленных солевых смесей в большинстве случаев уменьшается при добавлении в них оксидов поливалентных металлов [1, 2]. Поэтому можно предположить, что присутствие в расплаве РЗМ оксихлорида в растворенном виде или в виде твердых частиц, будет приводить к уменьшению электропроводности системы.

Целью данной работы было исследовать удельную электропроводность гомогенных расплавов $0.507YbCl_3$ – 0.493KCl – Yb_2O_3 и $0.515GdCl_3$ – 0.485KCl – Gd_2O_3. Составы хлоридных смесей выбирали близкими к эвтектическим для того, чтобы иметь возможность проводить дальнейшие исследования в достаточно широком температурном диапазоне.

Сопротивление электролита определяли по годографам импеданса, которые регистрировали с помощью импедансметра Z-1500J, позволяющем проводить измерения в интервале частот переменного тока от 1 мГц до 1.5 МГц. Сведения о температурах ликвидуса хлоридных расплавов и оксидно-хлоридных систем получали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью термоанализатора STA 449C Jupiter® фирмы NETZSCH (Германия).

Температурные зависимости удельной электропроводности были получены в интервале температур 700 - 1150 К для систем $YbCl_3$ – KCl – Yb_2O_3 и в интервале температур 683 - 950 К для систем $GdCl_3$ – KCl – Gd_2O_3. Показано, что добавки оксидов приводят к уменьшению электропроводности солевых расплавов.

На рисунке 1 приведены изотермы относительной удельной электропроводности κ/κ_0 (где κ_0 - удельная электропроводность расплавов в отсутствии оксида) систем $YbCl_3$ – KCl – Yb_2O_3 и $GdCl_3$ – KCl – Gd_2O_3. При 923 К введение в расплав 1 мол. % оксида практически не изменяет электропроводность $GdCl_3$ – KCl, в то время как электропроводность $YbCl_3$ – KCl уменьшается на 5 %. При добавке в расплав 3.17 мол. % оксида иттербия удельная электропроводность расплава $YbCl_3$ – KCl уменьшается на 15% при 1173 К. Электропроводность расплава $GdCl_3$ – KCl при добавке в расплав 2.90 мол. % оксида гадолиния снижается на 5 % при 923К.

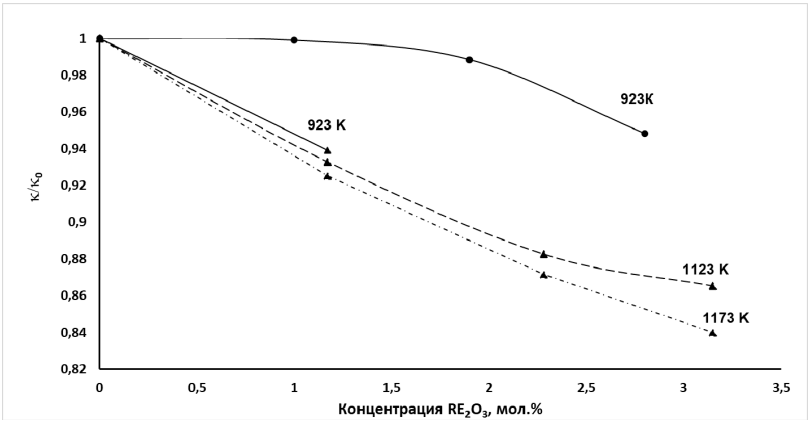


Рисунок 1. Изотермы относительной удельной электропроводности систем $GdCl_3$ – KCl – Gd_2O_3 (кружки) и $YbCl_3$ – KCl – Yb_2O_3 (треугольники) при разных температурах.

Такое изменение ионпроводящих свойств электролитов можно объяснить образованием оксихлоридных группировок при растворении RE_2O_3 в хлоридном расплаве. Это приводит к уменьшению количества

ионов, участвующих в процессе электропереноса, и, соответственно, к уменьшению удельной электропроводности расплава. Для систем $YbCl_3$ – KCl – Yb_2O_3 этот эффект проявляется в большей степени.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00561а).

Список литературы

1. *Arkhipov P., Kholkina A., Zakiryanova I.* et. al // J. Electrochem. Soc. 2016. V.163. P.881-883.
2. *Hu X.* // Charact. Miner. Met. Mater. 2007. P.79-82.

УДК 544.778.3

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СУСПЕНЗИЙ α-Al_2O_3 и MgO В КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Е.В. Николаева*, А.Л. Бове, И.Д. Закирьянова

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: E.Nikolaeva@ihte.uran.ru*

Гетерофазные оксидно-солевые системы, состоящие из оксидной твердой фазы (наполнителя) и расплавленной соли, широко используются в различных областях. Исследование проводящих свойств суспензий оксидных материалов в карбонатных расплавах позволит сделать выводы о влиянии мелкодисперсного непроводящего наполнителя на процессы переноса электрического заряда в высокотемпературных ионных жидкостях.

В данной работе исследована электропроводность суспензий мелкодисперсных порошков α-Al_2O_3 и MgO в расплаве карбонатной эвтектики $(Li_2CO_3\text{-}Na_2CO_3\text{-}K_2CO_3)_{эвт}$. Эксперименты по определению электропроводности чистой и загущенной оксидом алюминия расплавленной карбонатной эвтектики проводили в ячейке с параллельными электродами. Сопротивление электролита определяли по годографам импеданса, которые регистрировали с помощью импедансметра Z-1500J, позволяющего проводить измерения в интервале частот переменного тока от 1 мГц до 1.5 МГц. Сопротивление электролита определяли из диаграмм импеданса по значению реальной части импеданса в точке пересечения кривой с осью абсцисс.

Фазовый состав используемых солевых композиций, а также застывших плавов после проведения высокотемпературных экспериментов определяли с помощью автоматического рентгеновского дифракто-

метра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Япония). Аттестацию образцов на присутствие возможных примесей проводили с помощью метода ИК-спектроскопии поглощения на ИК-Фурье спектрометре TENSOR 27 (Bruker, Германия). Гранулометрический состав используемых в исследованиях порошков α-Al_2O_3 и MgO определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания.

Температурные зависимости удельной электропроводности изучаемых суспензий были аппроксимированы линейными уравнениями вида $ln\sigma = A+B/T$. Коэффициенты этих зависимостей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты уравнений аппроксимации температурных зависимостей удельной электропроводности для расплава карбонатной эвтектики и суспензий, содержащих MgO и α-Al_2O_3

Оксид	Содержание оксида, об. %	A	$-B$, K	σ, S/cm	
				673 K	773 K
MgO	0	4.4287	3718.9	0.334	0.682
	5	4.3158	3692.6	0.310	0.631
	10	4.3600	3809.0	0.273	0.567
	20	4.0299	3713.1	0.226	0.461
	30	3.9660	4072.6	0.124	0.272
	40	3.6650	4880.5	0.028	0.071
	50	3.3655	5789.7	0.005	0.016
α-Al_2O_3	12	4.2268	3706.1	0.278	0.567
	25	4.0053	3718.9	0.218	0.447

Используя эти данные, можно рассчитать энергию активацию электропроводности ΔE_a для каждой из изученных систем по уравнению $\Delta E_a = -B \cdot R$, где R – универсальная газовая постоянная. Изменение энергии активации электропроводности жидкой фазы в зависимости от концентрации оксида показано на рисунке 1.

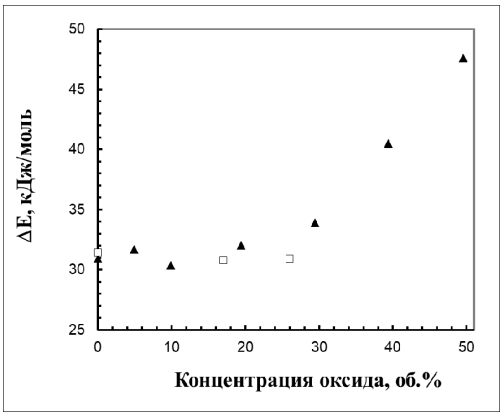


Рисунок 1. Изменение энергии активации электропроводности жидкой фазы в зависимости от концентрации оксида: α-Al_2O_3 (квадраты); MgO (треугольники).

Одним из возможных объяснений возрастания энергии активации электропроводности жидкой фазы при концентрации оксида более 30 об.% может служить процесс адсорбции ионов электролита на развитой поверхности твердого наполнителя, затрудняющий процесс переноса электрического заряда.

УДК 541.135

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

А.В. Новоселова[1, 2*], В.В. Смоленский[1, 2], В.А. Волкович[2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
[*]*e-mail: alena_novoselova@list.ru*

В настоящее время редкоземельные металлы (РЗМ) применяются в различных областях науки и техники, поскольку они обладают рядом уникальных физических и химических свойств. Так, в чёрной и цветной металлургии РЗМ используют в качестве легирующих добавок и раскислителей, для получения сплавов с заданными свойствами. В радиотехнике и электронике они востребованы для изготовления комплектующих, в качестве люминофоров и геттеров, в химической промышленности – как катализаторы и др.

Известно, что получение РЗМ или их сплавов из водных растворов невозможно, поэтому для этого используют металлотермию или электролиз расплавленных сред. Основное преимущество электролитического метода получения РЗМ заключается в отсутствии затрат на восстановитель и возможность организации непрерывного процесса. Солевые расплавы являются перспективной средой для использования в качестве растворителя при получении РЗМ и их сплавов. В частности, расплавленные хлориды являются хорошим реакционным электролитом для селективного растворения или осаждения чистых реагентов [1].

Цель настоящего исследования – изучение механизма электрохимического восстановления ионов диспрозия до металла в расплавленной эвтектике 3LiCl–2KCl в интервале температур 723-823 K.

Циклические вольтамперограммы расплава 3LiCl–2KCl–$DyCl_3$, полученные на молибденовом инертном электроде при 723 K, представлены на рис. 1. В исследуемом “электрохимическом окне” фиксируется только один катодный пик тока при потенциале –3.19 ± 0.11 В и один анодный пик тока при потенциале –2.95 ± 0.11 В относительно хлорного электрода сравнения. Анализ циклических вольтамперограмм показал, что потенциал пика тока восстановления ионов Dy(III) до металлического Dy смещается в отрицательную сторону с увеличением скорости сканирования, а катодный пик тока – прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации во всем исследуемом диапазоне потенциалов.

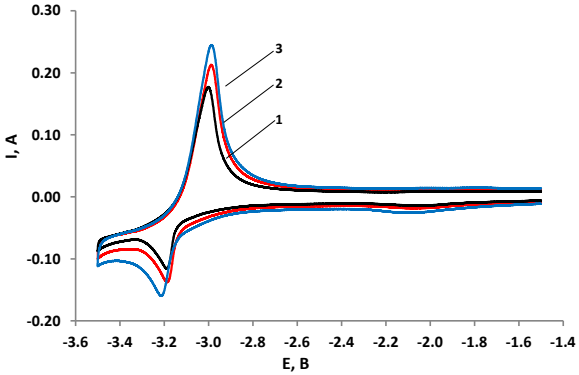


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы, полученные в расплаве 3LiCl–2KCl–$DyCl_3$ при температуре 723 K при разных скоростях сканирования, В/с: 1 – 0.075; 2 – 0.2; 3 – 0.5. S(Mo) = 0.14 $см^2$. m($DyCl_3$) = $4.1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

Для определения числа электронов электродной реакции восстановления ионов $DyCl_6^{3-}$ в расплаве 3LiCl–2KCl–$DyCl_3$ был применен метод квадратно-волновой вольтамперометрии. Число электронов, при-

нимающих участие в электродной реакции, рассчитывали по уравнению (1), измеряя ширину полуволны пика восстановления в области изменения частоты 6-22 Гц.

$$W_{1/2} = 3.52\frac{RT}{nF} \quad (1)$$

В области частот 8-20 Гц наблюдается линейная зависимость между пиком тока и корнем квадратным от частоты. Рассчитанное число электронов для реакции восстановления ионов $DyCl_6^{3-}$ близко к трём ($n = 2.93 \pm 0.05$).

Согласно теории циклической вольтамперометрии процесс катодного восстановления ионов $DyCl_6^{3-}$ до металла протекает необратимо, в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда [2, 3]:

$$DyCl_6^{3-} + 3e = Dy + 6Cl^- \quad (2)$$

Определение условного стандартного потенциала пары Dy^{3+}/Dy при разных температурах проводили методом потенциометрии при нулевом токе, рис. 2.

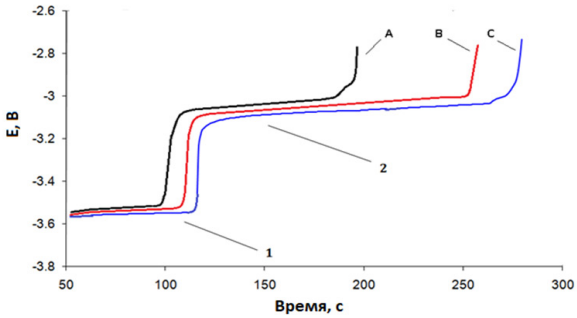


Рисунок 2. Зависимости потенциал–время, полученные после катодной поляризации Mo рабочего электрода в расплаве $3LiCl–2KCl–DyCl_3$. Ток поляризации – 200 мА; время поляризации – 25 с. A – 823 K; B – 773 K; C – 723 K. S(Mo) = 0.23 см^2. m($DyCl_3$) = $5.3\cdot10^{-2}$ моль/кг. 1 – Квазиравновесный потенциал пары Li^+/Li; 2 – квазиравновесный потенциал пары Dy^{3+}/Dy.

На рис. 2 на полученных хронопотенциограммах четко фиксируются два плато, которые соответствуют квазиравновесным потенциалам Li^+/Li (участок 1) и Dy^{3+}/Dy (участок 2).

Расчет условного стандартного потенциала пары Dy^{3+}/Dy проводили с использованием уравнения Нернста. Экспериментальные значения удовлетворительно описываются линейным уравнением (3), полученным

с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95:

$$E^{*}_{Dy(III)/Dy} = -(3.401 \pm 0.009) + (6.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.007, \ldots B \qquad (3)$$

Изменение условной стандартной энергии Гиббса ($\Delta G^{*}_{DyCl_3}$) определяли по выражению (4):

$$\Delta G^{*}_{DyCl_3} = nFE^{*}_{Dy(III)/Dy} \qquad (4)$$

Поскольку известна зависимость условного стандартного потенциала ($E^{*}_{Dy(III)/Dy}$) от температуры, то представляется возможным определить энтальпию ($\Delta H^{*}_{DyCl_3}$) и энтропию ($\Delta S^{*}_{DyCl_3}$) исследуемой реакции (5) с использованием уравнения (6):

$$Dy_{(тв)} + 3/2Cl_{2(г)} = DyCl_{3(тв)} \qquad (5)$$

$$\Delta G^{*}_{DyCl_3} = \Delta H^{*}_{DyCl_3} - T\Delta S^{*}_{DyCl_3} \qquad (6)$$

$$\Delta G^{*}_{DyCl_3} = -984.5 + 0.179 \cdot T \pm 1.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \qquad (7)$$

Величина $\Delta G^{*}_{DyCl_3}$ позволяет рассчитать коэффициент активности $DyCl_3$ (γ_{DyCl_3}) в расплаве по уравнению (8):

$$\lg \gamma_{DyCl_3} = \frac{\Delta G^{*}_{DyCl_3} - \Delta G^{0}_{DyCl_3}}{2.3RT} \qquad (8)$$

$$\lg \gamma_{DyCl_3} = -4.34 + \frac{82}{T} \pm 0.02, \qquad (9)$$

где $\Delta G^{0}_{DyCl_3}$ соответствует реакции между чистыми компонентами.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлен механизм осаждения металлического диспрозия. Показано, что электродная реакция необратима, протекает в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда. Рассчитаны основные термодинамические характеристики $DyCl_3$ в расплавленной эвтектике 3LiCl–2KCl.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00743.

Список литературы

1. *Барабошкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей**.** М.: Наука, 1976.
2. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
3. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. N. Y.: John Wiley & Sons, 1980.

УДК 544.653.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Al_2O_3 В РАСПЛАВЕ KF-AlF_3 МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

П.С. Першин[1*], А.В. Суздальцев[1], Ю.П. Зайков[1,2]

[1] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2] Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
**e-mail: pspershin@ihte.uran.ru*

Основным способом промышленного производства алюминия уже более ста лет является электролиз криолит-глиноземного расплава. При этом концентрация глинозема (Al_2O_3) в электролите является одним из ключевых технологических параметров электролиза, поскольку именно оно оказывает существенное влияние на основные физико-химические свойства криолит-глиноземного расплава и напряжение на электролизере [1].

Недостаток регулировки концентрации глинозема по напряжению заключается в том, что увеличение напряжения на ванне может быть вызвано как снижением содержания глинозема в расплаве, так и увеличением выше 3–4 мас. %. Как следствие, регулировка питания ванны глиноземом по напряжению становится неэффективна. В связи с этим, вопрос использования дополнительных устройств и методов, позволяющих оперативно и более точно определять концентрацию глинозема в электролите без остановки процесса электролиза алюминия является актуальным. Этот вопрос становится еще более актуальным при разработке более мощных электролизеров, а также электролизеров новых конструкций для электролиза легкоплавких электролитов [2-4].

В настоящей работе с использованием метода вольтамперометрии изучена возможность оперативного определения содержания Al_2O_3 в расплаве KF-AlF_3.

Экспериментальная часть

Электрохимические измерения были проведены в трехэлектродной ячейке в расплаве KF-AlF_3 ([KF]/[AlF_3] = 1.5 мол/мол) с разным содержанием Al_2O_3. В качестве рабочего электрода был использован погру-

женный в расплав стеклоуглеродный (СУ) стержень, экранированный нитридом бора. Роль противоэлектрода выполнял графитовый тигель с исследуемым расплавом. В качестве электрода сравнения был использован газовый электрод CO/CO_2 [5], размещенный в тигле из пористого графита.

Эксперименты были проведены на воздухе при температуре 785 °C. Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh и поддерживали постоянной (±2 °C) с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США). Для измерений использовали PGSTAT AutoLab 302N с программным обеспечением NOVA 1.11 (Metrohm, Нидарланды).

Аналитически содержание глинозема в исследуемом расплаве определяли путем карботермического сжигания образцов расплава с последующей фиксацией поглощения инфракрасного излучения в потоке отходящего инертного газа на приборе LECO OH 836 (США). По измеренным пиковым значениям тока и определенному содержанию глинозема в расплаве строили эмпирическую зависимость пикового значения тока от содержания глинозема.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены вольтамперограммы, полученные на стеклоуглеродном рабочем электроде в зависимости от содержания Al_2O_3 в расплаве $KF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3$.

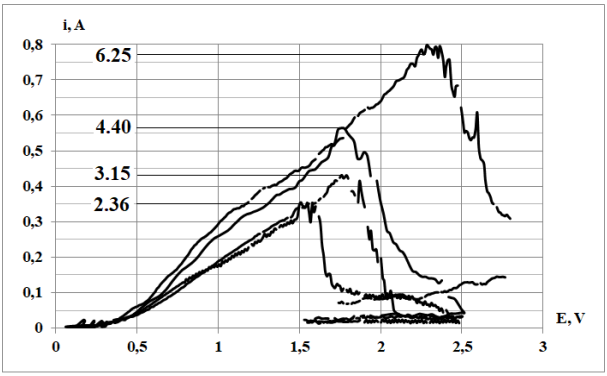


Рисунок 1. Вольтамперограммы полученные на СУ-аноде в расплаве $KF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3$ при температуре 785°C и скорости развертки 1 В/с в зависимости от содержания Al_2O_3.

Всего в исходный расплав $KF\text{-}AlF_3$ с заданным начальным содержанием 2.36 мас.% Al_2O_3 было добавлено 4 мас.% Al_2O_3 в 3 приема: 2 добавки по 1% и 1 добавка 2%. В таблице 1 приведены значения концентраций Al_2O_3 в исследуемых расплавах и аналитические данные по содержанию Al_2O_3.

Таблица 1. Значения концентраций Al_2O_3 в исследуемых расплавах.

Добавка Al_2O_3 в расплаве $KF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3$, мас. %	Концентрация Al_2O_3 в расплаве $KF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3$ по результатам анализа LECO, мас. %	i_P, А
2	2.36	0.35
3	3.15	0.43
4	4.40	0.52
6	6.25	0.80

Максимальное содержание Al_2O_3 в расплаве $KF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3$ по результатам анализа составило 6.25 мас. %, что близко к пределу растворимости Al_2O_3. По данным работы [6] растворимость Al_2O_3 в расплаве $KF\text{-}AlF_3$ с криолитовым отношением 1.5 при температуре 750 и 800 °С составила 7.5 и 8.3 мас. %, соответственно.

На основании полученных результатов построена линейная эмпирическая зависимость концентрации Al_2O_3 в расплаве $KF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3$ с мольным отношением $[KF]/[AlF_3] = 1.5$. Зависимость концентрации глинозема в расплаве от регистрируемого тока, составленная по результатам проведенных экспериментов на рисунке 2.

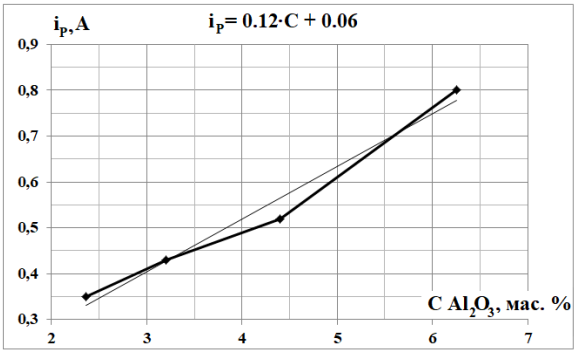


Рисунок 2. Градуировочная зависимость концентрации Al_2O_3 в расплаве $KF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3$ (КО=1.5) при температуре 785° С.

Подобные эмпирические зависимости могут быть использованы для оперативного неразрушающего контроля содержания Al_2O_3 при электролизе расплавов на основе системы $KF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3$, включающая фиксацию пикового значения отклика тока на вольтамперной зависимости и определение по эмпирической зависимости текущего содержания глинозема в расплаве.

Список литературы

1. *Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я.* Металлургия алюминия. Новосибирск: Наука, 1999.
2. *Welch B.J.* // JOM. 1999. 51(5). P. 24–28.
3. *Yasinskiy A., Suzdaltsev A.V., Padamata S.K., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P.* // TMS Light Metals. 2020. P. 626–636.
4. *Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.П., Гусев А.О.* // Расплавы. 2009. № 2. С. 23–28.
5. *Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П.* // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 12. С. 1251–1263.
6. *Cassayre L., Palau P., Chamelot P., Massot L.* // J. Chem. Data. 2010. V. 55. P. 4549–4560.

УДК 541.13

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАПОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДЕАЛЛОИНГОМ В ЭВТЕКТИКЕ NaCl-KCl-CsCl

Д.А. Роженцев*, Н.И. Шуров, Н.К. Ткачев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: d.a.rozhentsev@mail.ru*

Селективное анодное растворение сплавов - перспективный способ получения металлов с высокоразвитой поверхностью, востребованных современными технологиями в биохимии и медицине, катализе, электрохимической энергетике и т.д. Нынешний интерес к явлениям, контролируемым поверхностью, которые проявляются в нанопористых металлах и связаны с их потенциальным применением, обусловлен относительной легкостью их изготовления с использованием простого процесса селективной химической или электрохимической коррозии.

Нанопористые металлы находятся в центре внимания современного материаловедения [1]. Их уникальные свойства позволяют изготавливать детали заданной формы с чрезвычайно высокой удельной поверхностью, а бинепрерывная сетчатая структура обеспечивает возможность контроля состояния межфазных границ с помощью электрического или химического потенциала [2]. Нанопористый палладий (npPd) в качестве катализатора реакций органического синтеза имеет ряд преимуществ перед палладиевой чернью и покрытий на носителе, поскольку не требует фильтрации для отделения от конечных продуктов [3-4]. Благодаря сильному сродству к водороду, он имеет большие перспективы как материал для изготовления водородных сенсоров и хранения этого газа [5].

В данной работе представлен пример электрохимического деаллоинга сплава Pd-In в эвтектике хлоридов натрия, калия и цезия. Данную солевую эвтектику получали из индивидуальных хлоридов щелочных металлов марки ХЧ: хлорид натрия ($T_{пл}$=1079 K), хлорид калия ($T_{пл}$=1055 K), хлорид цезия ($T_{пл}$=919 K).

Образцы представляет собой пластичную основу из палладия, на которую методом твердофазной диффузии в расплавленном солевом электролите нанесено покрытие из сплава β-PdIn.

Электрохимические эксперименты проводили в силитовой печи сопротивления, в трехэлектродной ячейке, состоящей из круглодонной кварцевой колбы в атмосфере аргона, дополнительно очищенного от влаги. Особое внимание было уделено выбору материалов, устойчивых в агрессивной среде расплавленных солей при высоких температурах. В электрохимической ячейке использовали кварцевую круглодонную колбу в качестве контейнера для расплавленной соли, молибденовый электрод в виде проволоки диаметром 4 мм в качестве катода, платиновую проволоку диаметром 2 мм в качестве электрода сравнения. Анодом и одновременно рабочим электродом в данной ячейке являлся образец из предварительно подготовленного сплава Pd-In, подвешенный на молибденовую проволоку диаметром 1 мм, подробная схема электрохимической ячейки приведена на Рисунке 1.

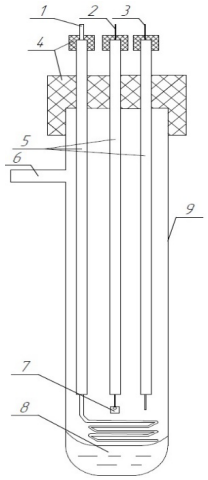


Рисунок 1. Схема экспериментальной ячейки с поднятыми электродами
1 – Молибденовый катод, 2 – Токоподвод из молибденовой проволоки,
3 – Платиновый электрод сравнения, 4 – Вакуумные пробки, 5 – Алундовые чехлы,
6 – Газовый подвод, 7 – Образец из Pd-In, 8 – Хлоридный расплав,
9 – Кварцевая круглодонная ячейка

Эксперимент проводился при температуре 600 ℃ в атмосфере аргона. В кварцевую круглодонную колбу загружали примерно 30 грамм предварительно подготовленной и измельченной смеси хлоридов. Расплавление смеси проводили под вакуумом. После расплавления и гомогенизации смеси в течение 30 минут, в расплав погружали электроды для проведения исследований.

Электрохимическая часть эксперимента проводилась в гальваностатическом режиме при постоянном токе 35 мА/см^2 при помощи потенциостата/гальваностата BioLogic-SP50 в течение 30 минут. После проведения эксперимента и охлаждения ячейки до комнатной температуры полученный образец аккуратно снимали с молибденовой проволоки и промывали в ультразвуковой ванне в дистиллированной воде в течение 10 минут, чтобы удалить остатки хлоридов с образца.

На рисунке 2 приведены СЭМ изображения поверхности образца Pd-In, подвергнутого анодному растворению при 35 мА/см^2 в течение 30 минут при 600 ℃ в расплаве NaCl-KCl-CsCl. Хорошо видна характерная пористая структура со средним размером лигаментов 200-300 нм и иерархической структурой пор.

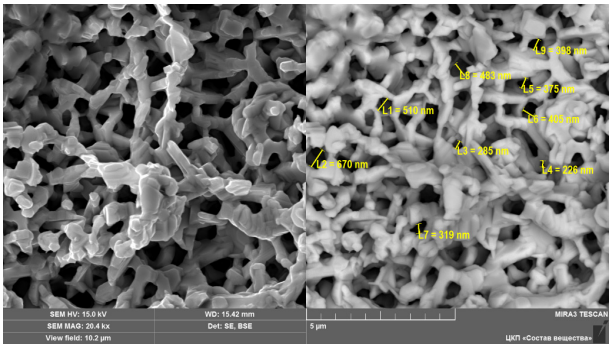


Рисунок 2. Изображение СЭМ образца Pd-In подвергнутому анодному растворению с увеличением 20000x

Таким образом было показано возможность получения ультрапористого палладия посредством высокотемпературного электрохимического деаллоинга сплавов Pd-In в гальваностатическом режиме при 600 ℃.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20-03-00267

Список литературы

1. *Zhang J., Li C.M.* // J. Chem. Soc. 2012. V.41. P.7016–7031.
2. *Weissmüller J., Sieradzki K.* // J. MRS Bulletin. 2018. V.43. P.14-19.
3. *Yamamoto Y.* // J. Tetrahedron. 2014. V. 70. P. 2305-2317.

4. *Asao N., Jin T., Tanaka T. Yamamoto Y.* // J. Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 1771–1784.
5. *Shi S., Markmann J., Weissmüller J.* // J. Philosophical Magazine. 2017. V. 97. P. 1571-1587.

УДК 541.13; 544.351.3-16.032.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ИТТРИЯ С ЛЕГКОПЛАВКИМИ КРИОЛИТОВЫМИ РАСПЛАВАМИ

А.В. Руденко[1]*, О.Ю. Ткачева[1,2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский Федеральный Университет им. первого Президента Российской Федерации Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru*

Металлический иттрий широко используется для улучшения коррозионной стойкости алюминиевых лигатур. Кроме того, оксид иттрия является допантом оксида циркония в керамических твердых электролитах гальванического элемента, который может использоваться в качестве сенсора растворенного в галогенидном расплаве кислорода.

Для разработки электрохимического метода получения сплавов Al-Y необходима информация о взаимодействии оксида иттрия с легкоплавкими фторидными (криолитовыми) расплавами при температурах 700-800 °C. Криолитовые расплавы KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 с криолитовым (мольным) отношением (КО) компонентов (X_{KF} + X_{NaF}/X_{AlF3}) = 1,5 используются для низкотемпературного получения алюминия и его сплавов (например, Al-Sc, Al-Zr) в качестве среды-растворителя оксидов алюминия, скандия, циркония. Задача настоящей работы – определить растворимость Y_2O_3 в расплавах KF-AlF_3 и KF-NaF(10 мас.%)-AlF_3 в интервале температур 700-950 °C.

Растворимость Y_2O_3 изучали методом термического анализа по изменению температуры расплавленной смеси при охлаждении. Измерения проводили по разработанной методике в ячейке с инертной атмосферой (аргон). Исследуемую соль загружали в тигель (стеклоуглерод), помещали в кварцевый контейнер с герметичной крышкой. Использовали калиброванную термопару Pt|Pt(Rh). Изменение температуры (термоэдс) расплава во времени фиксировали мультиметром APPA 109N с выводом изображения на экран PC.

В качестве примера кривые охлаждения расплава KF-NaF (10 мас.%)-AlF_3-Y_2O_3 с различным содержанием Y_2O_3 приведены на рисунке 1. Хорошо заметна температура солидуса на всех кривых при

560 °C. Кривые охлаждения имеют несколько точек перегиба, соответствующих температурам фазовых переходов.

Первичная температура кристаллизация T_1, соответствующая температуре ликвидуса, и следующая температура кристаллизации T_2, полученные в расплавах KF-AlF_3-Y_2O_3 и KF-NaF(10 мас.%)-AlF_3-Y_2O_3 с КО=1,5 нанесены на часть фазовой диаграммы, которая изображена на рисунке 2.

Обе диаграммы имеют одно конгруэнтное соединение и одну эвтектику. Очевидно, что растворимость Y_2O_3 выше в расплаве, содержащем из щелочных катионов только катионы калия. Например, при 850 ºС растворимость Y_2O_3 в расплаве KF-AlF_3-Y_2O_3 с КО=1,5 составляет 2,25 мол.% (около 7 мас.%) и в расплаве KF-NaF(10 мас.%)-AlF_3-Y_2O_3 с КО=1,5 она равна 1, 25 моль% (около 4 мас.%). Следует отметить, что такая же закономерность наблюдается для расплавов с добавками Al_2O_3.

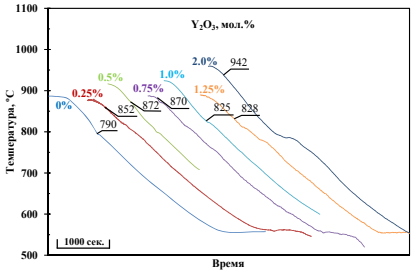


Рисунок 1. Кривые охлаждения расплава KF-NaF(10 мас.%)-AlF_3-Y_2O_3 с различным содержанием Y_2O_3

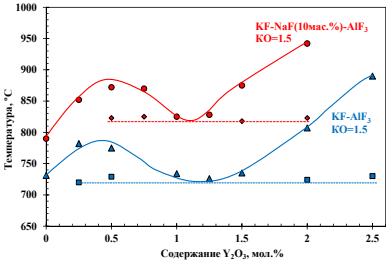


Рисунок 2. Температура ликвидуса систем KF-AlF_3-Y_2O_3 и KF-NaF(10 мас.%)-AlF_3-Y_2O_3 с КО=1,5

Для того чтобы определить структуру расплавов, образцы закаленного расплава с разным содержанием Y_2O_3 (от 0 до 2 мол.%) анализировали с помощью дифрактометра Mini Flex 600, Rigaku. Рентгенограммы представлены на рисунке 3.

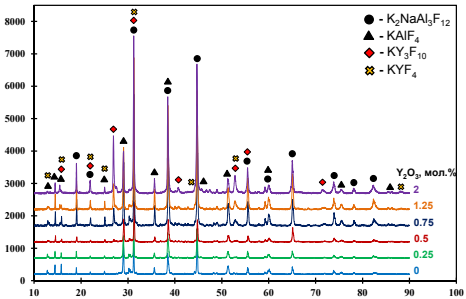


Рисунок 3. Дифрактограммы образцов KF-NaF(10 мас.%)-AlF_3-Y_2O_3 с различным содержанием Y_2O_3

На рентгенограммах образцов, содержащих Y_2O_3, заметно появление рефлексов, соответствующих новым соединениям $KF{\cdot}YF_3$ и $KF{\cdot}3YF_3$. В отличие от оксидов алюминия и скандия, оксид иттрия при растворении в криолитовых расплавах не образует оксифторидных комплексов.

Таким образом, при температурах проведения электрохимического получения сплавов алюминия, около 850 ºС, растворимость Y_2O_3 в расплаве $KF\text{-}AlF_3\text{-}Y_2O_3$ с КО=1,5 составляет 2,25 мол.% (около 7 мас.%) и в расплаве $KF\text{-}NaF$(10 мас.%)-$AlF_3\text{-}Y_2O_3$ с КО=1,5 - 1, 25 моль% (около 4 мас.%), что приемлемо для проведения электролиза.

УДК 621.039.59:54.058

ОТГОНКА LiCl ИЗ ПРОДУКТОВ МЕТАЛЛИЗАЦИИ UO_2

А.Б. Салюлев*, А.В. Шишкин, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков, Н.И. Москаленко

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: salyulev@ihte.uran.ru*

В связи с разработкой перспективных вариантов промышленного способа металлизации диоксида урана, являющегося основным компонентом отработавшего ядерного топлива после его волоксидации [1], проведена экспериментальная проверка возможности очистки металлизированных продуктов пирохимических операций от электролита методом отгонки.

После восстановления диоксида урана и удаления катода из электролизера пористые металлизированные таблетки и порошки разной крупности могут содержать до 25–35% по массе застывшего электролита, основу которого составляет хлорид лития. Приемлемым способом удаления электролита может быть отгонка в вакууме при повышенной температуре, поскольку при температуре 700–900°С давление насыщенных паров хлорида лития достаточно высокое – 30–800 Па. Однако отгонка солей из пор металлизированных продуктов протекает более сложно и медленно, чем с открытой поверхности расплава. Увеличению скорости испарения способствует повышение температуры. Однако в том же направлении интенсифицируется взаимодействие металлического урана с большинством конструкционных материалов и остающимся в электролите оксидом лития:

$$U + 2Li_2O \rightarrow UO_2 + 4Li \qquad (1)$$

Реакция сопровождается испарением металлического лития и окислением металлического урана до двуокиси, что является нежелательным.

Для уточнения возможностей рассматриваемого способа очистки проведены эксперименты по отгонке электролита из металлизированных продуктов (таблетки с пористостью 4 и 40% и порошки различного гранулометрического состава) при температурах 700–900°С с их непрерывным вакуумированием на протяжении 1–3 ч с помощью высоковакуумного поста ВВП-150 (при $P = (1.4–2)\cdot10^{-3}$ Па) [2]. Металлизированные объекты помещали в молибденовые капсулы, находящиеся в кварцевых пробирках. Содержание элементов в возгонах, металлизированных таблетках и порошках на основе металлического урана определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой “Optima 4300 DV”фирмы Perkin Elmer (США). Некоторые экспериментальные результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Установлено, что основной компонент возгонов во всех случаях – хлорид лития, содержание урана и редкоземельных элементов (десятые – тысячные доли мг) очень незначительно. Труднолетучий оксид лития совместно с хлоридом лития из их расплавленных смесей при отгонке почти не соиспаряется. Это было подтверждено нашими специально проведенными исследованиями по испарению под разряжением ($P \sim 1$ Па) расплавленных смесей LiCl–Li_2O (3 масс. % Li_2O), помещенных в тигли из окиси магния, с анализом плава и возгонов на содержание Li_2O методом титрования [3].

Таблица 1. Результаты элементного анализа проб металлизированных порошков диоксида урана после отгонки из них электролита.

Условия проведения отгонок					
Температура, °С	719	780	780	800	825
Время, ч	3	2	2,5	2	3
Li, мг	1.435	0.098	0.065	0.094	0.086
U, мг	372	837	682	139	392
Li , % по массе	0.384	0.012	0.010	0.068	0.022
Отогнано Li, мг	24.9	30.7	37.8	7.6	11.2
Отогнано Li, %	94.6	99.7	99.8	98.8	99.2

Таблица 2. Результаты элементного анализа проб металлизированных таблеток диоксида урана после отгонки из них электролита.

Условия проведения отгонок					
Температура, °С	703	800	841	850	851
Время, ч	1	1.5	2.2	2	2
Li, мг	3.760	0.102	0.055	0.032	0.008
U, мг	249	377	473	315	114
Li , % по массе	1.491	0.027	0.012	0.010	0.007
Отогнано Li, мг	5.1	8.8	6.6	15.4	7.5
Отогнано Li, %	57.7	98.9	99.2	99.8	99.9

Данные, приводимые в таблицах 1 и 2, свидетельствуют о том, что при отгонке электролита, содержание которого в металлизированных продуктах составляет от 10 до 36 масс. %, почти полное удаление соединений лития (98,8–99,9%) обеспечивается при температурах выше 780–800°С при проведении процесса в течение 1.5–3.0 ч в условиях наших опытов. В металлизированных продуктах после отгонки при указанных условиях содержание лития (в составе его хлорида и оксида) понижается до сотых долей масс. %.

При более низкой температуре доля отогнанного лития в виде LiCl от его первоначального содержания в продуктах металлизации UO_2, пропитанных не стекшим электролитом, уменьшается. На фотографиях таблеток, полученных с помощью автоэмиссионного электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (Чехия), видны в этом случае пленки застывшего LiCl (рис. 1, *а*). После отгонки при температуре выше 800°С отчетливо просматривается очищенная металлизированная поверхность таблеток (рис.1, *б*).

Исследование наружной и внутренней после разлома поверхностей тех же таблеток до и после отгонки электролита с помощью системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 350 X-max 80 (Великобритания) показало для первой из них наличие на разных участках почти чистого хлорида лития. Для второй таблетки (после отгонки при более высоких температурах) среднее содержание хлора в виде LiCl не превышало десятых долей % по массе. Это подтверждает высокую степень очистки металлизированных продуктов от хлорида лития.

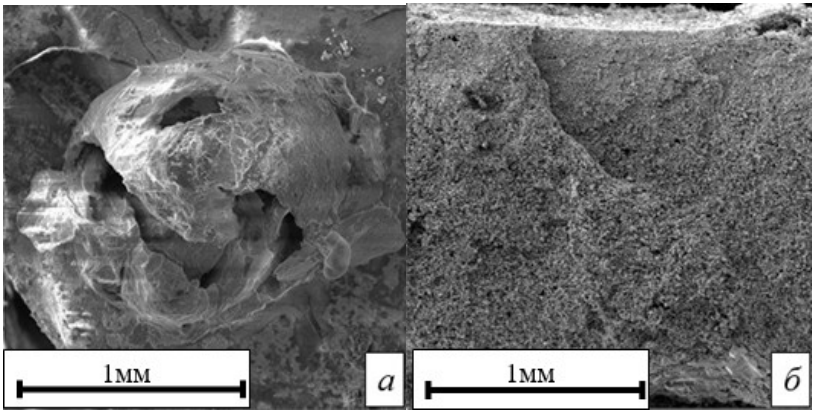


Рисунок 1. Поверхность металлизированных таблеток после отгонки электролита при 703 (*а*) и 850°С (*б*) в течение 1 и 2 ч соответственно.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что при правильно подобранных режимах метод отгонки позволяет достаточно хорошо (на 98,8–99,9%) очищать металлизированные продукты окисленного отработавшего топлива от хлорида лития. В качестве оптимальных условий можно рекомендовать интервал температур 800–850°С и время отгонки 1.5–2 ч, (поскольку при более низких температурах снижается доля отогнанного LiCl, а при более высоких температурах быстро развивается протекание нежелательной обратной реакции окисления металлического урана до UO_2 остаточным оксидом лития).

Авторы выражают благодарность ЦКП ИВТЭ УрО РАН за качественное проведение анализов.

Список литературы

1. *Choi E.-Y., Jeong S.M.* // Progress in Natur. Science: Materials International. 2015. V. 25. P. 572–582.
2. *Salyulev A.B., Shishkin A.V., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P.* // Atomic Energy. 2019. V. 126. P. 226–229.
3. *Salyulev A., Shishkin A., Potapov A., Shishkin V., Zaikov Yu.* // Sustainable Industrial Processing Summit SIPS2018. V. 3. Fehrmann Int. Sympos.: Molten Salt and Ionic Liquid. Montreal, Canada: FLOGEN Star Outreach, 2018. P. 149.

УДК 546.3’131:66.048.1-982

ОТГОНКА КОМПОНЕНТОВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ $(LiCl–KCl)_{эвт}–BaCl_2–SrCl_2–NdCl_3$ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

А.Б. Салюлев*, Н.И. Москаленко, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: salyulev@ihte.uran.ru*

В настоящее время в ряде стран разрабатываются различные варианты пирохимических (с использованием расплавленных солей) технологий, которые бы обеспечивали эффективную утилизацию отработавшего ядерного топлива, снижение объемов радиоактивных отходов, извлечение урана, плутония и очистку электролита для повторного их использования в реакторе [1, 2]. С целью оценки возможности селективной отгонки различных компонентов солевых электролитов в настоящей работе проведены экспериментальные исследования улетучивания хлоридов из расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl, содержащей соединения имитаторов некоторых продуктов деления – щелочноземельных и редкоземельных металлов.

Хорошо известно [3–5], что давление насыщенных паров над расплавами хлоридов различных щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, трихлоридов урана и плутония существенно различаются. Наиболее летучими являются хлориды щелочных металлов, летучесть рассматриваемых ди- и трихлоридов на 3–7 порядков ниже (рис. 1). Летучесть же оксидов: лития, урана и др. – ниже ещё на несколько порядков.

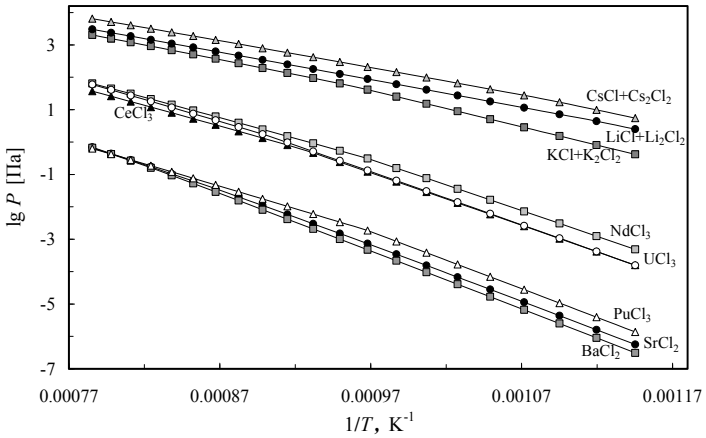


Рисунок 1. Давление насыщенных паров над расплавами чистых солей в интервале 600–1000°C [3].

Однако процессы взаимодействия (комплексообразования) хлоридов разных металлов в многокомпонентных расплавленных смесях и в парах над ними могут существенно изменить соотношения летучестей хлоридов этих металлов по сравнению с летучестями над чистыми солями и повлиять, таким образом, на результаты отгонки [4–7].

В связи с этим нами исследована отгонка хлоридов из их расплавленных смесей при различных условиях. Во всех случаях отгонке подвергали разбавленные расплавленные растворы $BaCl_2$, $SrCl_2$, $NdCl_3$ (по 1–2 мол. %), как представителей хлоридов щелочноземельных и редкоземельных металлов, в эвтектической смеси LiCl–KCl.

В табл. 1 представлены некоторые результаты по отгонке паров из расплавленных смесей в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах. Концы ампул с расплавами находились в печи при фиксированной температуре (указана в таблице), а пары солей конденсировались в более холодных концах ампул, выступающих из печи. Время отгонки - 1–6 ч.

Таблица 1. Концентрации хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей $(LiCl–KCl)_{эвт}– BaCl_2– SrCl_2– NdCl_3$ в вакуумированных кварцевых ампулах.

t, °C	Время, ч	Отогнано*, мол. %	Фаза	Концентрация, мол. %				
				KCl	LiCl	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$NdCl_3$
782	6	8.3	Пар Расплав	29.1 42.9	70.7 53.5	0.055 0.99	0.077 1.50	0.045 1.08
830	5	6.3	Пар Расплав	31.6 40.9	68.3 55.5	0.021 1.00	0.020 1.50	0.038 1.13
876	3.5	9.6	Пар Расплав	32.6 40.9	67.2 55.3	0.051 1.04	0.070 1.57	0.064 1.17
923	2	10.4	Пар Расплав	32.0 41.1	67.9 55.1	0.034 1.04	0.055 1.60	0.062 1.16
923	3.5	20.7	Пар Расплав	33.8 41.9	66.2 53.8	0.008 1.20	0.013 1.80	0.031 1.32
977	2	27.5	Пар Расплав	34.9 42.0	65.0 54.1	0.035 1.08	0.068 1.67	0.067 1.22
1003	2	28.9	Пар Расплав	36.7 41.3	63.1 55.6	0.046 0.85	0.079 1.32	0.088 0.95
1033	2	35.7	Пар Расплав	36.4 43.8	63.5 51.0	0.022 1.41	0.022 2.17	0.057 1.57

* – отогнано от исходного плава, мол. %.

В табл. 2 представлены некоторые результаты по отгонке паров из расплавленных смесей, находящихся в кварцевых пробирках, расположенных горизонтально, при непрерывной откачке вакуумным пластинчато-роторным насосом 2НВР-5ДМ (Р ~ 1 Па, отгонка в течение 2–30 мин). Содержание элементов в возгонах и солевых плавах после отгонки определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой “Optima 4300 DV”фирмы Perkin Elmer (США).

Таблица 2. Концентрации хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей $(LiCl–KCl)_{эвт}$– $BaCl_2$– $SrCl_2$– $NdCl_3$ при непрерывной откачке вакуумным насосом.

t, °C	Время мин	Отогнано*, мол. %	Фаза	Концентрация, мол. %				
				KCl	LiCl	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$NdCl_3$
838	7	95.1	Пар Расплав	41.5 15.9	57.9 0.6	0.0014 24.0	0.0062 31.3	0.530 28.1
835	8	94.8	Пар Расплав	41.7 14.7	57.8 0.3	0.0027 29.3	0.0082 30.8	0.446 24.9
827	8	86.1	Пар Расплав	39.2 54.9	60.7 22.0	– –	0.0041 10.5	0.093 12.5
782	31	76.0	Пар Расплав	36.7 54.6	63.3 33.4	– –	0.0002 6.0	0.000 6.0
780	4	35.1	Пар Расплав	33.5 44.4	66.5 48.5	0.0002 1.9	0.0011 2.5	0.006 2.6
760	3	24.9	Пар Расплав	31.0 43.1	69.0 50.6	0.0003 1.7	0.0002 2.2	0.001 2.4
753	2.5	14.7	Пар Расплав	30.0 43.1	70.0 51.7	0.0006 1.4	0.0084 1.8	0.001 2.0
803	5	61.6	Пар Расплав	36.9 47.6	63.0 41.0	0.0004 3.5	0.0017 4.6	0.020 3.3

* – Отогнано от исходного плава, мол. %.

Анализируя результаты, можно сделать следующие выводы.

− Отгонка солей при непрерывной откачке паров протекает с многократно большей скоростью, чем при испарении в запаянных ампулах, поскольку позволяет за многократно меньшие промежутки времени и при более низких температурах отогнать значительно большую долю (и массу) исходного расплава (плава).

− Возгоны солей в небольшой степени обогащаются по LiCl и слабо обедняются по KCl (по сравнению с их концентрацией в исходном

эвтектическом расплаве). Однако после испарения большей части загруженной массы наиболее летучего компонента многокомпонентных расплавленных смесей − хлорида лития, начинается преимущественное испарение следующего по летучести компонента − хлорида калия. При этом соотношение концентраций пар / расплав у рассматриваемых солей значительно возрастает, а для KCl начинает превышать единицу (смотри, например, результаты отгонок при 838 и 835°C).

− Содержание хлоридов щелочно- и редкоземельных элементов в парах (возгонах) на 2–4 порядка ниже их содержания в расплаве. Другими словами, указанные хлориды практически не отгоняются. При этом их концентрацию в конечном расплаве можно повысить до 2−3 десятков мол. % (табл. 2) по сравнению с 1−2 мол. % в исходном.

− При переходе от испарения в ампулах к отгонке при непрерывно работающем насосе разделение (соотношение концентраций пар / конечный расплав) для хлоридов щелочных металлов изменяется несущественно (при невысоких долях отогнанного расплава), в то время как для $NdCl_3$ оно возрастает приблизительно на порядок, а для $BaCl_2$ и $SrCl_2$ – примерно на 2 порядка.

Последнее можно объяснить тем, что при отгонке с непрерывной откачкой, проводимой при низких остаточных давлениях (~1 Па), пар становится ненасыщенным, что способствует распаду парообразных смешанных соединений, ответственных за повышенное испарение труднолетучих хлоридов ($BaCl_2$, $SrCl_2$, $NdCl_3$) в составе их совместных комплексных соединений с более легколетучими хлоридами (LiCl, KCl) [4, 5].

Найденные зависимости могут оказаться полезными для разработки перспективных схем переработки ОЯТ с использованием отгонки солей.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. *Westphal B.R., Marsden K.C., Price J.C., Laug D.V.* // Nucl. Eng. and Technol. 2008. V. 40. P. 163–174.
2. *Choi E.-Y., Jeong S.M.* // Progress in Natur. Science: Materials International. 2015. V. 25. P. 572–582.
3. *Roine A.* HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy, 2009.
4. *Новиков Г.И., Гаврюченков Ф.Г.* // Успехи химии. 1967. Т. 36. С. 399–413.
5. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия. 1970. 208 с.
6. *Смирнов М.В.* Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука. 1973. 247 с.

7. *Марков Б.Ф., Волков С.В., Присяжный В.Д., Козин Л.Ф. и др.* Термодинамические свойства расплавов солевых систем. Справочное пособие. Киев: Наукова думка. 1985. 172 с.

УДК [546.311’131:546.831.4’131]:544.623

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ $ZrCl_4$ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЦЕЗИЯ, КАЛИЯ И НАТРИЯ

А.Б. Салюлев*, А.М. Потапов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: salyulev@ihte.uran.ru*

Для совершенствования технологических процессов электроосаждения и электрорафинирования циркония необходимы сведения по электропроводности растворов легколетучего $ZrCl_4$ в расплавленных хлоридах щелочных металлов. Указанные расплавы в широких интервалах температур и концентраций имеют высокие давления паров. Поэтому для практического использования приемлемыми остаются только по две концентрационных области в каждой бинарной системе $MCl–ZrCl_4$ (M – щелочной металл), в которых давление насыщенных паров тетрахлорида ниже атмосферного. Эти области (с 0–33 и 55–75 мол. % $ZrCl_4$) находятся, соответственно, вблизи высокотемпературной и низкотемпературной эвтектик, разделенные между собой конгруэнтно плавящимся соединением состава M_2ZrCl_6 [1, 2]. Одна из типичных фазовых диаграмм, в качестве примера, показана на рис. 1.

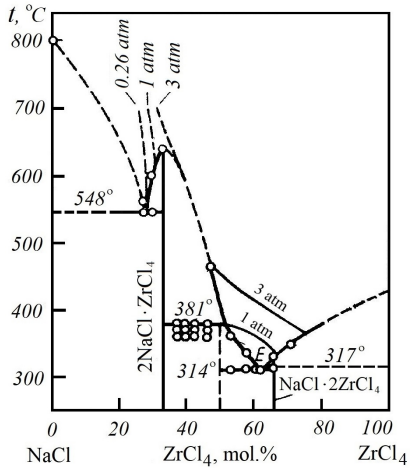


Рисунок 1. Фазовая диаграмма системы $NaCl–ZrCl_4$ [2].

Ранее нами была исследована электропроводность легкоплавких расплавов для нескольких бинарных и тройных солевых систем, образуемых $ZrCl_4$ с CsCl, KCl и NaCl [3, 4]. В настоящей работе впервые измерена электропроводность высокотемпературных расплавов CsCl–$ZrCl_4$, KCl–$ZrCl_4$ и уточнены данные, полученные для системы NaCl–$ZrCl_4$ [5], которые трудно отнести к высокоточным, поскольку в ходе опытов существенно изменялась концентрация $ZrCl_4$ в расплавах за счет испарения.

Подробное описание кондуктометрической ячейки, методик подготовки солей и измерений электропроводности было изложено нами ранее [3, 4, 6, 7]. Поэтому отметим лишь кратко, что в работе использовали высокочистые препараты хлоридов и оригинальные кварцевые ячейки капиллярного типа, специально уплотненные фарфоровыми стержнями, плотно прилегающими к стенкам кварцевых трубок ячейки (для предотвращения испарения легколетучего $ZrCl_4$), с платиновыми электродами. Постоянные ячеек были достаточно большими: 94–108 $см^{-1}$ (калибровка по расплавленным CsCl, KCl, NaCl). Электрическое сопротивление расплавов измеряли при помощи моста переменного тока Р-5058 на частоте 10 кГц, температуру нагрева – Pt/Pt-Rh термопарой. Полная погрешность измерений электропроводности не превышала 2%.

Установлено, что электропроводность рассматриваемых ионных расплавов в условиях наших измерений (0–30 мол. % $ZrCl_4$, 820–1100 K) изменяется в пределах от 0.6 до 3.5 См/см, возрастая при повышении температуры в результате увеличения подвижности ионов и при понижении концентрации $ZrCl_4$, как это можно видеть, например, на рис. 2–4.

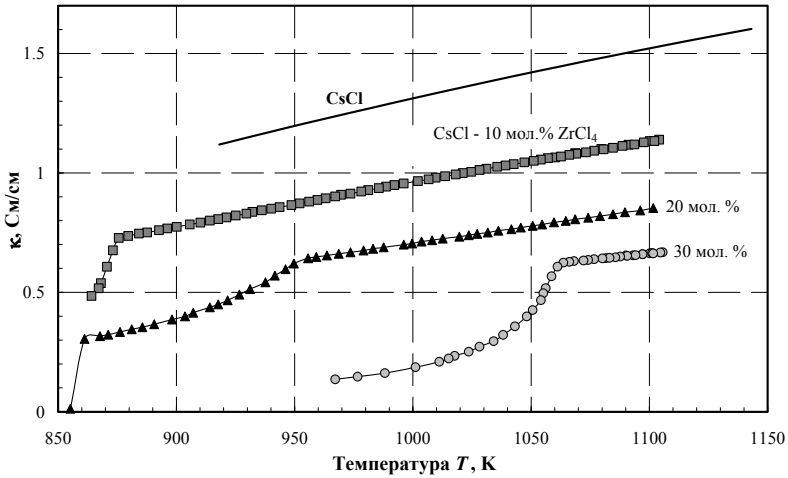


Рисунок 2. Электропроводность расплавленных и гетерогенных (расплав + твердая фаза) смесей CsCl–$ZrCl_4$.

Изломы на политермах электропроводности при понижении температуры на рис. 2 соответствуют началу выделения твердой фазы.

При температурах выше критической точки $ZrCl_4$ ($t_{кр}$ = 505°C, $P_{кр}$ = 58 атм [1]) фактически приходится иметь дело с растворами газообразного тетрахлорида циркония в расплавленных хлоридах щелочных металлов. Молекулы $ZrCl_4$ при взаимодействии с расплавами CsCl, KCl, NaCl ионизируются с образованием прочных октаэдрических анионов $ZrCl_6^{2-}$ [1, 8].

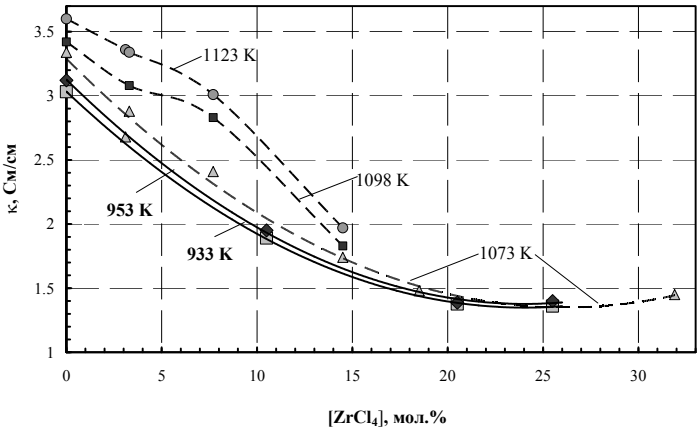


Рисунок 3. Изотермы удельной электропроводности растворов $ZrCl_4$ в расплавленном NaCl по нашим (сплошные линии) и литературным [5] (показано пунктиром) данным.

Таким образом, по мере повышения концентрации $ZrCl_4$ в расплавленных хлоридах щелочных металлов увеличивается концентрация относительно мало подвижных комплексных анионов $ZrCl_6^{2-}$, содержащих 6 сильно связанных с катионом четырехвалентного циркония ионов хлора. Это приводит к уменьшению концентрации носителей тока Cs^+, K^+, Na^+ и, особенно, Cl^-, и снижению в результате этого электропроводности расплавов, что и наблюдается экспериментально (рис. 2–4).

Относительное понижение электропроводности с концентрацией растворенного $ZrCl_4$ проявляется тем заметнее, чем выше электропроводность расплава индивидуального щелочного хлорида ($\kappa_{NaCl} > \kappa_{KCl} > \kappa_{CsCl}$).

Отрицательное отклонение изотерм электропроводности от аддитивности для псевдобинарных расплавленных смесей $MCl–M_2ZrCl_6$ с M = Cs, K, Na (рис. 3, 4) может свидетельствовать об усилении комплексообразования – более прочном связывании анионов хлора в комплексных группировках $ZrCl_6^{2-}$ по мере разбавления растворов $ZrCl_4$ в рассматриваемом интервале концентраций, когда группировки $ZrCl_6^{2-}$ в

среде расплавленных хлоридов щелочных металлов становятся все более изолированными друг от друга.

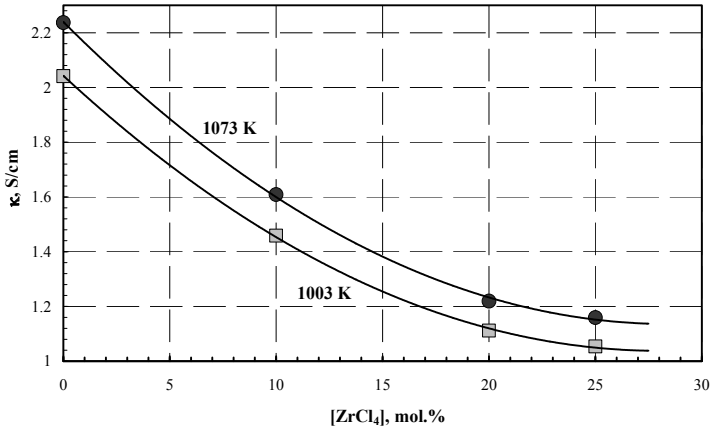


Рисунок 4. Изотермы удельной электропроводности растворов $ZrCl_4$ в расплавленном KCl.

Обнаружено, что электропроводность высокотемпературных расплавов CsCl–$ZrCl_4$, KCl–$ZrCl_4$ и NaCl–$ZrCl_4$ значительно выше, чем исследованных нами ранее [3, 4] легкоплавких расплавленных смесей тетрахлорида циркония с хлоридами тех же щелочных металлов. Удельная электропроводность этих расплавов с большей концентрацией $ZrCl_4$ (55–75 мол. %) находится в пределах 0.1–0.5 См/см.

Список литературы

1. Металлургия циркония и гафния / Под ред. *Л.Г. Нехамкина*. М.: Металлургия, 1979. 208 с.
2. *Howell L.J., Sommer R.C., Kellogg H.H.* // J. Metals. 1957. V. 9. P. 193–200.
3. *Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Redkin A.A.* // Russ. Metallurgy (Metally). 2014. V. 2014. P. 659–663.
4. *Salyulev A.B., Potapov A.M.* // Z. Naturforsch. 2018. V. 73a. P. 259–263.
5. *Белозерский Н.А., Фрейдлина Б.А.* // Ж. прикл. химии. 1941. Т. 14. С. 466–468.
6. *Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Moskalenko N.I.* // Russ. Metallurgy (Metally). 2017. V. 2017. P. 95–99.
7. *Salyulev A.B., Potapov A.M.* // Z. Naturforsch. 2019. V. 74a. P. 925–930.
8. *Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Вовкотруб Э.Г.* // Расплавы. 2012. № 5. С. 53–61.

УДК 544.653.2

АНОДНЫЙ ПРОЦЕСС НА ЗОЛОТЕ В РАСПЛАВЕ KF-AlF_3-Al_2O_3

А.В. Суздальцев[1,2], А.Ю. Николаев[1,2], Ю.П. Зайков[1,2]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
**e-mail: suzdaltsev_av@mail.ru*

Введение. В настоящее время продолжаются исследования, направленные на разработку нового способа производства алюминия электролизом легкоплавких расплавов на основе системы KF-AlF_3-Al_2O_3 при 750–800 °C с использованием кислородвыделяющих анодов [1–3]. Одной из важных задач для разработки конструкции электролизера и оптимальных параметров электролиза расплавов KF-AlF_3-Al_2O_3 представляется моделирование протекающих при электролизе физико-химических процессов.

В частности, интерес представляет процесс на кислородвыделяющих анодах, поскольку его параметры и геометрия влияют на такие параметры как напряжение на электролизере, катодный выход по току, чистота алюминия и др. Описание кинетики анодного процесса на таких анодах затруднено тем, что наряду с выделением газообразного кислорода в той или иной степени протекают процессы окисления компонентов анода. В связи с этим интерес представляют данные о кинетике анодного процесса на материалах, химически стойких как в атмосфере кислорода, так и в исследуемом оксидно-фторидном расплаве. Ранее [4] нами было показано, что на поверхности платинового анода при электролизе расплавов KF-AlF_3-Al_2O_3 наряду с выделением газообразного кислорода протекают процессы образования и разложения оксидов платины.

В данной работе методом вольтамперометрии изучена кинетика анодного процесса на золоте в расплаве KF-AlF_3-Al_2O_3.

Эксперимент. Расплавы для проведения измерений готовили из индивидуальных фторидов KF и AlF_3 (ОАО «Вектон», Россия) по ранее описанной методике [4]. Концентрация Al_2O_3 в приготовленных расплавах составляла 0.1 мас.% по данным анализатора кислорода (LECO Corp, USA). В ходе измерений в полученный расплав добавляли Al_2O_3 (ООО «Ачинский глиноземный комбинат»). Эксперименты проводили в трехэлектродной ячейке из плотного графита при температуре 775 °C. В качестве рабочего электрода и потенциалосъемника воздушно-кислородного электрода сравнения использовали проволоку из золота (99.99 %). Противоэлектродом служил графитовый стакан ячейки, края которого предварительно были смочены расплавом для предотвращения его окисления.

Измерения проводили при помощи PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Netherlands), используя процедуры

«Cyclic voltammetry» и «I-Interrupt». Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh и поддерживали постоянной (±2 °C) с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Результаты и обсуждение. Вольтамперные зависимости, полученные на золоте в расплавах KF-AlF_3 с разным содержанием Al_2O_3 при температуре 775 °C и скоростях развертки потенциала от 0.05 до 1.0 В/с, приведены на рис. 1 и 2. Анодный процесс на золоте протекает при потенциалах положительнее 0 В относительно потенциала электрода сравнения, при этом на вольтамперных зависимостях видны два электрохимических процесса:

– разряд кислородсодержащих ионов с образованием адсорбированного кислорода на поверхности золота (волна O_{ads});

–электровыделение газообразного кислорода (вол на O_2).

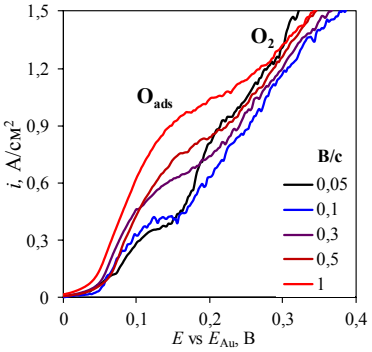


Рисунок 1. Вольтамперограммы на золоте в расплаве KF-AlF_3 с 0.1 мас.% Al_2O_3 при 775 °C и разных скоростях развертки потенциала.

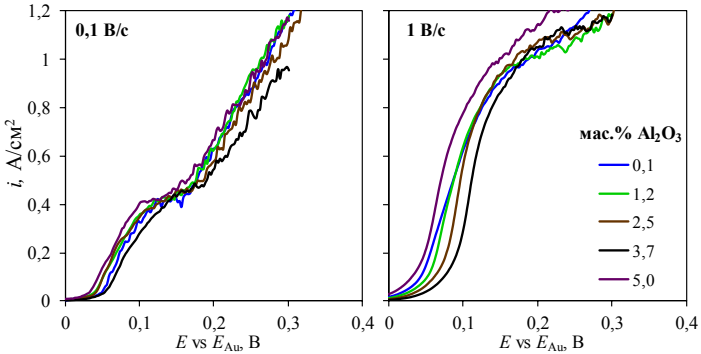


Рисунок 2. Вольтамперограммы на золоте в расплавах KF-AlF_3 с разным содержанием Al_2O_3 при 775 °C и скоростях развертки потенциала 0.1 и 1.0 В/с.

Нарастание доли второго процесса проявляется в виде перегиба и характерных колебаний токового сигнала на вольтамперных зависимостях, обусловленных активным газовыделением и динамическим повышением омического сопротивления газонасыщенного расплава в прианодном слое. При этом из рис. 3 видно, что ток этого перегиба зависит от скорости развертки потенциала и не зависит от содержания Al_2O_3 в расплаве.

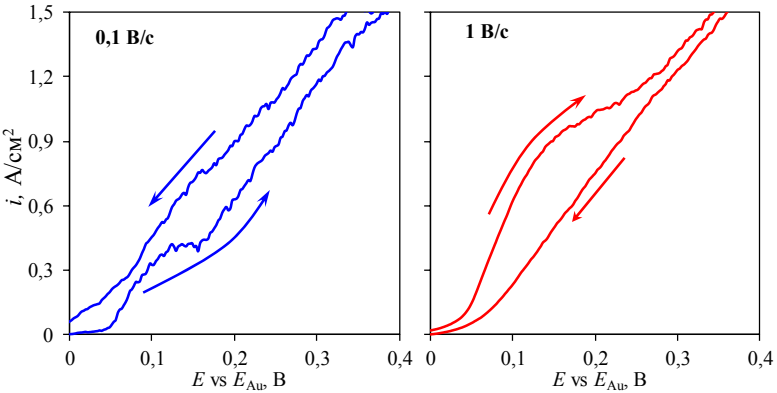


Рисунок 3. Вольтамперограммы зависимости на золоте в расплаве KF-AlF_3 с 0.1 мас.% Al_2O_3 при 775 °С и скоростях развертки потенциала 0.1 и 1.0 В/с.

Из рис. 3 можно также отметить то, что при повышении скорости развертки потенциала с 0.1 до 1.0 В/с меняется характер обратного хода вольтамперной зависимости. При низкой скорости развертки потенциала ток обратного хода зависимости выше, а при высокой - ниже тока прямого хода зависимости. Это может быть обусловлено замедленностью электрохимической десорбции кислорода, которая, в свою очередь может лимитироваться стадиями рекомбинации и отвода кислорода с поверхности золота в объем расплава.

Отсутствие на представленных вольтамперных зависимостях пика окисления золота, наблюдаемого в случае использования платины [4], связано с тем, что оксиды золота неустойчивы при температуре выше 300 °С [5].

В целом из представленных данных можно сделать предположение, что золотой анод наиболее идеально подходит для получения экспериментальных и построения модельных поляризационных зависимостей, характеризующих кинетику выделения кислорода на инертном аноде из оксидно-галогенидных расплавов, которое сопровождается рядом последовательно-параллельных стадий [6]:

подвод ионов O^{2-} к поверхности анода:

$$O^{2-}_{(об)} \rightarrow O^{2-}_{(пов)} \quad (1)$$

электрохимическая адсорбция:

$$O^{2-}_{(пов)} - 2e^{-} \rightarrow O_{адс} \quad (2)$$

электрохимическая десорбция:

$$O^{2-}_{(пов)} + O_{адс} - 2e^{-} \rightarrow O_{2адс} \quad (3)$$

рекомбинация атомов кислорода:

$$2O_{адс} \rightarrow O_{2адс} \quad (4)$$

отвод газообразного кислорода:

$$O_{2адс} \rightarrow O_{2(об)} \quad (5)$$

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования, тема АААА-А16-116051110162-3.

Список литературы

1. *Yasinskiy A.S., Padamata S.K., Polyakov P.V., Samoilo A.S., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu.* // Light Metals 2020. P. 591-599.
2. *Yang W.-J., Wang Y., Zhai H.-F., Fan J.* // J. Mat. Sci. 2020. V. 55. P. 4065.
3. *Kovrov V.A., Khramov A.P., Zaikov Yu.P., Nekrasov V.N., Ananyev M.V.* // J. Appl. Electrochem. 2011. V. 41. P. 1301.
4. *Суздальцев А.В., Храмов А.П., Лимановская О.В., Некрасов В.Н., Зайков Ю.П.* // Расплавы. 2015. №5. С. 12.
5. *Shi H., Asahi R., Stampfl C.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. No. 205125.
6. *Дубовцев А.Б., Зайков Ю.П., Мурыгин Т.В., Ивановский Л.Е.* // Расплавы. 1992. №1. С. 41.

УДК 541.62

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛИГАТУР Al-Zr

А.В. Суздальцев[1], А.А. Филатов[1*], Ю.П. Зайков[1]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: fill.romantic@yandex.ru*

Сплавы алюминия с цирконием широко востребованы в электротехнике, аэрокосмической отрасли, судостроении, автомобилестроении, передовых технологиях и прочих отраслях [1] благодаря тому, что уже небольшая добавка циркония в алюминий (до 0.2 мас.%) приводит к заметному улучшению физико-механических свойств алюминия и его сплавов.

В источниках научно-технической информации имеется ограниченное число работ, в которых рассмотрена возможность электровыделения алюминия и циркония из галогенидных расплавов в области температур от 175 до 550 °С, содержащих галогениды циркония и алюминия. Основные преимущества описываемых способов заключаются в:

– низкой температуре;

– управляемости процессом и составом лигатур;

– отсутствии безвозвратных потерь циркония и алюминия;

– получении более чистых лигатур в отношении таких примесей, как водород и кислород (оксиды);

– простом разделении на стадии разливки лигатуры от расплава;

– возможности получения лигатур с содержанием циркония вплоть до 25 ат.% (соответствует интерметаллидному соединению Al_3Zr) с выходом по току 90 %.

Основными недостатками рассмотренных способов являются использование инертной атмосферы и чрезвычайно летучих, дорогих и гигроскопичных компонентов (например, $ZrCl_4$) и относительно низкая скорость синтеза.

Благодаря низким температурам, в последнее время все больше внимания уделяется синтезу металлов, сплавов и композиционных материалов в ионных жидкостях. В работе [2] предложен способ получения лигатур Al-Zr на алюминиевой подложке из расплавов на основе хлорида 1-этил-3-метилимидазолия (EtMeImCl) с добавками $AlCl_3$ и $ZrCl_4$ при температуре 80 °С. Несмотря на низкие скорости синтеза и дорогостоящие компоненты способ позволяет управляемо синтезировать лигатуры Al-Zr с высоким (17 ат.%) содержанием циркония при 100%-ом катодном выходе по току, что означает отсутствие отходов и возможность повторного использования электролита. Следовательно, в представленном исполнении способ может быть использован преимущественно для малотоннажного производства лигатур Al-Zr либо для синтеза тонких изделий на основе Al_3Zr специального назначения.

Близким по результату и скорости синтеза является электрохимический способ получения лигатур Al-Zr в расплавах хлоридов щелочных металлов или смеси хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов при 700-750 °С в атмосфере аргона, в котором лигатура с 57 мас.% Zr формируется на алюминии (например, в виде фольги). При этом источником циркония служат цирконийсодержащие ионы, задаваемые в расплав анодным растворением циркония при плотности тока 0.5-4.0 мА/см^2 [3].

Способ характеризуется относительно низкой температурой и простотой исполнения, высоким содержанием циркония в лигатурах при 100%-ом управляемом извлечении циркония. Недостатком приведенного в работе варианта исполнения способа является низкая скорость синтеза

лигатур, которая может быть повышена при варьировании состава используемого расплава и формы анода.

Для промышленного внедрения наиболее привлекательным является способ получения лигатур Al-Zr непосредственно в действующих электролизерах для получения первичного при электролизе криолит-глиноземного расплава при 965 °С [4]. Работы, связанные с развитием способа, по-прежнему представляются актуальными, поскольку показана возможность получения лигатур Al-Zr с 3 мас.% Zr на вольфрамовой подложке в потенциостатических условиях из расплавов на основе $NaF-AlF_3$ с добавкой ZrO_2 при 1000 °С и сделан вывод о необходимости дальнейшего изучения способа. С этой целью в работе [5] нами изучены некоторые закономерности алюминотермического синтеза лигатур в расплавах на основе системы $KF-AlF_3$ при 750 °С, обладающих наибольшей растворимостью и скоростью растворения Al_2O_3 при прочих равных условиях. Была показана возможность получения сплавов и лигатур Al-Zr с содержанием циркония до 0.62 мас.% при извлечении циркония от 54 до 84 %. Отмечено, что повышению извлечения циркония логично способствуют перемешивание алюминия, повышение температуры и содержания ZrO_2 в расплаве, при этом алюминотермический процесс завершается не более, чем за 60 мин, после чего содержание циркония в алюминии остается практически постоянным.

Более детально и системно влияние температуры, длительности синтеза, состава расплава, а также кратковременного (до 120 мин) электролитического разложения оксидов в расплавах $KF-AlF_3-ZrO_2$ и $NaF-AlF_3-ZrO_2$ на содержание Zr в лигатурах Al-Zr и извлечение циркония из его оксида было продолжено в работах [5, 6]. Было показано, что замена KF на NaF значительно снижает извлечение циркония в условиях алюминотермического синтеза, при этом электролиз расплавов значительно повышает извлечение, причем для любого состава исследованных расплавов. При кратковременном электролизе расплавов извлечение циркония составило 90-95 %, а содержание циркония в лигатурах – 1.12 мас.%.

С целью изучения возможности получения более богатых по цирконию лигатур Al-Zr в работе [5,] была проведена серия электролизных испытаний с периодической подгрузкой ZrO_2 в расплав. Катодную плотность тока и скорость подгрузки ZrO_2 при электролизе подбирали на основании данных о растворимости ZrO_2 в исследуемых расплавах и кинетических особенностях электровыделения алюминия и циркония из них [7, 8]. На основании проведенной серии испытаний на электролизерах с силой тока от 20 до 100 А были подобраны оптимальные параметры электролиза расплавов $KF-NaF-AlF_3$ с периодической загрузкой ZrO_2, позволяющие управляемо синтезировать лигатуры Al-Zr с содержанием циркония до 15 мас. % и выше. Отмечено, что основная масса Zr в лигатуре представлена фазами интерметаллидного соединения Al_3Zr разме-

ром от 5 до 50 мкм, причем в структуре наиболее крупных включений наблюдается наличие трещин.

Ввиду необходимости использования инертной атмосферы, низкой производительности или относительно сложного аппаратурного оформления каждый из рассмотренных способов требует капитальных вложений на конструирование реактора и вспомогательного оборудования, а также постоянных затрат, связанных с расходом реагентов и электроэнергии. Тем не менее все способы обладают определенными преимуществами.

Разработанный нами способ синтеза лигатур при электролизе расплавов KF-NaF-AlF_3-ZrO_2, наряду с действующими способами, представляется перспективным для дальнейших оптимизационных исследований, поскольку позволяет максимально извлекать цирконий из оксида, непрерывно получать лигатуры с высоким содержанием циркония, исключая при этом накопление невостребованных отходов. Дальнейшие исследования могут быть связаны с изучением микроструктурных особенностей получаемых лигатур и возможностей их применения для легирования сплавов и композиционных материалов.

Отмечено, что существующие способы с использованием фторцирконата калия и металлического циркония позволяют получать лигатуры Al-Zr с содержанием циркония до 15 мас.% при его извлечении до 95 %. Ввиду значительных потерь циркония в виде невостребованных твердых отходов и относительно низкой их эффективности проводится поиск альтернативных способов получения лигатур Al-Zr с использованием в качестве источника циркония различных его соединений (ZrF_4, $ZrCl_4$, ZrO_2, $Zr(CO_3)_2$ и др.). Показано, что в зависимости от способа в широком диапазоне температур (80-1000 °C) могут быть получены лигатуры Al-Zr с содержанием циркония вплоть до 57 ат.%.

На основании проведенного сравнительного анализа сделан вывод, что наряду с действующими способами синтеза лигатур Al-Zr с содержанием циркония до 15 мас.% перспективным представляется способ, включающий электролиз расплавов KF-NaF-AlF_3-ZrO_2, который позволяет максимально извлекать цирконий из оксида, непрерывно получать лигатуры с высоким содержанием циркония, исключая при этом накопление невостребованных отходов.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90144.

Список литературы

1. *Brodova I.G., Bashlykov D.V., Manukhin A.B., Stolyarov V.V., Soshnikova E.P.* // Scripta Materialia. 2001. Vol. 44. P. 1761-1764.
2. *Tsuda T., Hussey C.L., Stafford G.R., Kongstein O.* // J. Electrochem. Soc. 2004. Vol. 151. C447-C454.

3. *Елшина Л.А.* Пат. 2515730 (Россия) / опубл. 20.05.2014.
4. *Nerubashchenko V.V., Voleynik V.V., Krymov A.P., Galochka V.G., Napalkov V.I.*// Non-ferr. met. 1978. № 3. P. 36-38.
5. *Filatov A.A., Pershin P.S., Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V.* // Non-ferr. Met. 2017. № 11. P. 27-31.
6. *Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P.* // Raspl. 2018. № 1. P. 5-13.
7. *Pershin P.S., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaykov Yu.P.* // Butlerov Comm. 2017. V. 49(2). P. 110-116.
8. *Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaykov Yu.P.* // Raspl. 2019. № 3. P. 287-304.

УДК 54.057,54.061

СИНТЕЗ ГЕКСАБОРИДОВ ЩЕЛОЧНЩОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОКСИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Е.С. Филатов[1,2*], Д.О. Чухванцев[1], Н.И.Шуров[1]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский Федеральный Университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
**e-mail: esfilatov@mail.ru*

Бориды щелочноземельных (ЩЗМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов актуально востребованы в металлургической, химической, радиотехнической и других отраслях промышленности. Этот интерес обусловлен уникальным сочетанием их свойств. Гексабориды этих металлов демонстрируют низкую плотность (около 2.5 г/см^3), высокую твердость (25–30 ГПа), высокую температуру плавления (более 2200°C), хорошую электропроводность при высоких температурах, а также химическую устойчивость [1]. Кроме этого они обладают такими полезными свойствами, как низкая работа выхода электрона, устойчивое удельное сопротивление и низкий коэффициент линейного расширения в довольно широких температурных диапазонах, способность поглощать тепловые нейтроны [2]. Известно применение гексаборида кальция в качестве наиболее эффективного раскислителя при получении чистых меди и серебра. Он также является ценным компонентом – модификатором при производстве абразивных инструментов и конструкционной жаростойкой керамики. Открытие необычного типа ферромагнетизма у гексаборидов CaB_6 и SrB_6 около двадцати лет назад вызвало новый всплеск интереса к ним. Довольно высокая температура Кюри (600 К) стала неожи-

данностью, поскольку эти соединения не имеют частично занятых 3d или 4f-орбиталей. [2]. Теперь эти соединения рассматриваются как перспективные материалы для спинтроники – электроники нового поколения. Бориды редкоземельных металлов (РЗМ) также обусловлены уникальным комплексом их свойств. В частности, гексаборид лантана нашел применение в катодах-компенсаторах стационарных плазменных двигателей космических аппаратов (СПД) [3]. Высокие эмиссионные характеристики гексаборида лантана позволяют использовать его в качестве катодного материала в эмиссионной электронике (электронные микроскопы и микроанализаторы), а также ускорителей заряженных частиц-циклотронов, синхрофазотронов, электронных пушек, в установках для сварки тугоплавких металлов электронным лучом в вакууме, в печах с электронным подогревом [4]. В связи с этим выбор способа синтеза этих материалов по-прежнему остается актуальным.

Известны различные методы получения боридов ЩЗМ и РЗМ. Известные методы получения гексаборидов ЩЗМ включают прямую реакцию металлов и бора при высокой температуре и давлении, восстановление CaO и B_2O_3 углеродом или металлами, методы газофазного восстановления, механохимического синтеза. Известны несколько работ по получению порошков CaB6 электролизом расплавленных солей: Uchida (1978), Wangetal (2009), Angappan, Helanetal (2011) и работа авторов Yin, Tangetal (2015) по получению порошка CaB_6 для использования в качестве анодного материала в первичных гальванических элементах большой ёмкости. Исходным сырьём для синтеза была спрессованная таблетка из метабората CaB_2O_4 в контакте с молибденовым катодом, в качестве электролита использовали расплав $CaCl_2$-NaCl, рабочие температуры 600 и 700°C. Для полного восстановления таблетки CaB_2O_4 до CaB_6 потребовалось 20 часов, выход по току не указан. Вероятно, он очень мал, а механизм восстановления бората по-видимому вторичный химический. Процесс получения гексабората в работе – слишком медленный, одноразовый или прерываемый, поэтому не может быть основой для опытной полупромышленной технологии.

В заявляемом нами способе электросинтеза гексаборидов лантаноидов с целью удешевления целевого продукта и всего процесса в целом мы используем другой электролит – растворитель, представляющий собой расплав состава ($CaCl_2$ – CaO) с добавками оксида бора B_2O_3 и оксида соответствующего лантаноида, обозначаемого далее как Ln_2O_3. При этом в процессе электролиза концентрации B_2O_3 и Ln_2O_3 поддерживаются постоянными в количествах, обеспечивающих атомное соотношение бора к лантаноиду B/Ln = 6 при их суммарной концентрации 10 масс.%. Процесс электрохимического синтеза ведут в интервале рабочих температур 800 – 850°C при катодной плотности тока 0,3-0,4 А/см^2 на воздухе.

В начале процесса в электролизную ванну (тигель из спечённого оксида алюминия) загружается обезвоженная простым прокаливанием на воздухе при 500°С соль хлорида кальция $CaCl_2$. Из литературы известно, что эта плохо обезвоженная таким способом соль после её расплавления содержит оксид кальция в количествах до 3 % и более в зависимости от температуры. Известно, что расплавленный хлорид кальция высшей очистки практически не растворяет оксиды бора и лантаноидов. В то время как в расплаве $CaCl_2$-CaO растворимость указанных оксидов достигает 5-6 % в зависимости от температуры, что вполне достаточно для электросинтеза, и эта растворимость обусловлена образованием диссоциированных соединений $[Ca^{2+} + (Ln_2O_4)^{2-}]$ и $[Ca^{2+} + (B_2O_4)^{2-}]$. По законам электрохимической термодинамики первым на катоде осаждается бор, далее на нём осаждается лантаноид с деполяризацией за счёт образованием борида, далее идёт совместное соосаждение бора и лантаноида (в кинетическом режиме).

Нижний предел температуры электросинтеза (800°С) обусловлен следующими факторами: а) перегрев электролита над температурой его плавления (772°С) должен быть не менее 25 – 30° для успешного ведения электролиза; б) при температуре ниже 800°С скорость растворения оксидов бора и лантана недостаточна для ведения интенсивного электролиза. Верхний предел температуры (850°С) обусловлен тем, что при более высокой температуре быстро возрастает летучесть расплава с потерей $CaCl_2$ в виде паров и окисление графитового анода. Электролиз проводится при плотности тока 0,3 - 0,4 А/см^2 в течение 2 ÷ 5 часов.

Достигнутый технический результат состоит в том, что нами методом электросинтеза получены порошки гексаборидов CaB_6, SrB_6, BaB_6 [5, 6], LaB_6, SmB_6, GdB_6 [7] в новом по составу электролите с выходом по затраченному току электролиза (КПД) до 75 % при упрощении и удешевлении технологии получения и стоимости целевого продукта.

Способ осуществляли следующим образом. В качестве компонентов электролита использовали: хлорид кальция ($CaCl_2$) марка «ч» ТУ 6-09-4711; хлорид стронция ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$) ГОСТ; хлорид бария ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) марка «чда» ГОСТ 4108-72; оксид лантана ТУ 48-4-523-89; оксид гадолиния ТУ 48-4-523-89; оксид самария ТУ 48-4-523-89; борный ангидрид (B_2O_3) – плавленый, марки «ч», ТУ 6-09-17-249-88.

Наплавление ванны осуществляли следующим образом. Соль $CaCl_2$ наплавляли в тигле при 850°С, сверху на расплав насыпали малыми порциями оксид металла лантаноидной группы и гранулы B_2O_3, которые по мере нагревания растворялись в расплаве $CaCl_2$. Критерием окончания полного растворения этих добавок является прозрачность солевого расплава. После этого в электролит помещали спиральный молибденовый катод и графитовый анод и включали ток очистного электролиза плотностью 0,4 А/см^2 в течение 30 мин. В процессе наплавления электролита и в

процессе электролиза добавками поддерживали суммарную концентрацию оксидов $B_2O_3 + Ln_2O_3 = 10$ % в соотношении, обеспечивающем атомное отношение B/Ln = 6, как это необходимо для формирования осадка LaB_6. Конкретные примеры соотношений показаны в примерах при синтезе соответствующих гексаборидов.

Фазовый состав порошков гексаборидов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku D/ Max – 2000.

На рисунках 1-2 и 3-8 в качестве примера представлены фото электронного микроскопа и дифрактограммы полученных порошков.

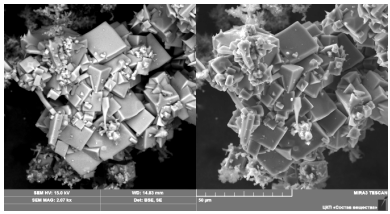


Рисунок 1. Изображение растрового электронного микроскопа порошка CaB_6

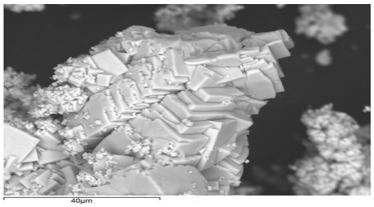


Рисунок 2. Изображение растрового электронного микроскопа порошка LaB_6

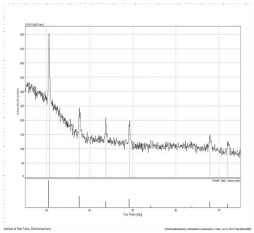


Рисунок 3. Дифрактограмма порошка CaB_6

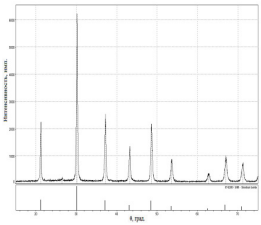


Рисунок 4. Дифрактограмма порошка SrB_6

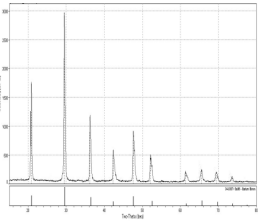


Рисунок 5. Дифрактограмма порошка BaB_6

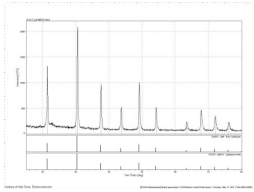


Рисунок 6. Дифрактограмма порошка LaB_6

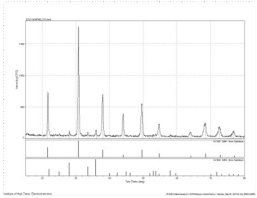


Рисунок 7. Дифрактограмма порошка GdB_6

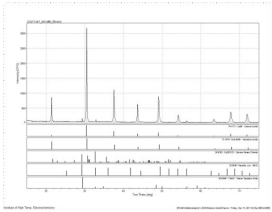


Рисунок 8. Дифрактограмма порошка SmB_6

Из рисунков видно, что порошки имеют вполне определенную микро кристаллическую структуру. Полученные дифрактограммы подтверждают как чистоту, так и состав боридов.

Список литературы

1. *Matkovich V.I.* // Boron and Refractory Borides. Springer-Verlag. Berlin. 1977.
2. *Segawa K., Tomita A*. // Magn. and Mag. Mat. 1992 V.104. P. 1233–1234.
3. *Taran A.* // Electron Devices. 2009. V. 56. P. 812–817.
4. *Goebel D., Chu E.* // Propulsion and Power. 2013. V. 30. P. 35–40.
5. *Каримов К.Р., Шуров Н.И., Чернов Я.Б., Филатов Е.С.* // Электрохимический способ получения порошка гексаборида кальция. Патент РФ № 2539593.
6. *Филатов Е.С., Чернов Я.Б., Шуров Н.И.* // Электрохимический способ получения порошков гексаборидов стронция и бария. Патент РФ № 2658835
7. *Филатов Е.С., Чернов Я.Б., Шуров Н.И., Чухванцев Д.О., Роженцев Д. А.* // Электрохимический способ получения микродисперсных порошков гексаборидов металлов лантаноидной группы. Патент РФ № 2722753.

УДК 544.654.2:669.546.62

ВЛИЯНИЕ UN НА ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ ЭП-823Ш В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПАРАМЕТРАХ «МЯГКОГО ХЛОРИРОВАНИЯ»

С.С. Хвостов[1], О.А. Голосов[1], Е.В. Никитина[2,*], Э.А.Карфидов[2], Н.В. Глушкова[1], Ю.П. Зайков[2], Н.А. Казаковцева[2]

[1]АО «Институт реакторных материалов», г. Заречный, Россия
[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: neekeetina@mail.ru*

В настоящее время для реакторной установки БРЕСТ-ОД-300 с пристанционным ядерным топливным циклом предложено использование смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива.

Для рециклирования отработавшего СНУП топлива предполагается использование пирохимических методов его переработки и извлечения целевых компонентов. Данные методы позволяют с применением солевого расплава хлоридов щелочных металлов растворять отработавшее ядерное топливо (ОЯТ), а затем с помощью электролиза разделять целевые компоненты, включая уран и плутоний.

При этом одной из стадий в этих процессах будет являться извлечение целевых компонентов топлива из отработавших тепловыделяющих

элементов с использованием, так называемых методов «мягкого» хлорирования СНУП ОЯТ в расплавах солей щелочных металлов.

В качестве материала оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) в реакторной установке БРЕСТ-ОД-300 выбрана ферритно-мартенситная сталь ЭП-823Ш. Выбор стали обусловлен высокой стойкостью сталей указанного класса к радиационному распуханию.

Результатом этого будет являться жесткая «посадка» оболочек ТВЭЛов из стали ЭП-823Ш на распухающие таблетки облученного СНУП топлива, что будет приводить к механическому гальваническому контакту топлива и оболочек ТВЭЛов, обладающих различными электродными потенциалами в расплавах солей щелочных металлов. В настоящее время в литературе отсутствуют данные о влиянии нитридного топлива на коррозионное поведение облученной стали ЭП-823Ш в расплавах хлоридов щелочных металлов.

Представлены результаты коррозионного поведения облученной ферритно-мартенситной стали ЭП-823Ш в неоксидированном и оксидированном состояниях в присутствии таблеток модельного топлива из мононитрида обедненного урана UN при температурах 650 и 750^{o}C в расплавах солей щелочных металлов LiCl и в расплавах эвтектического состава 3LiCl-2KCl с добавками $PbCl_2$.

Образцы стали исследовались в неоксидированном состоянии (в состоянии поставки с завода) и оксидированном состоянии после термического отжига на воздухе при 800°C в течение 30 часов.

С целью имитации фрагментов ТВЭЛов реактора БРЕСТ-300-ОД, таблетки из UN размещали внутри образцов стали. Для размещения топливных таблеток из UN, имеющих больший диаметр по сравнению с внутренними размерами образцов стали, последние разрезались вдоль механически фрезой толщиной 0.25 мм и разворачивались до образования внутреннего диаметра ~6.8 мм. Образцы мононитрида урана представляли собой цилиндры производства ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. А.Е. Забабахина» диаметром 6.5±0.1 мм и высотой 5.9±0.7 мм, плотностью 11.3 г/см^3.

Коррозионные испытания образцов проводили в перчаточном боксе и в подготовленной для данной работы установке, включающей в себя шахтную печь, газовакуумный стенд, манувакууметр, термопарный интерфейс с цифровой индикацией температуры, ПК с ПО для оперативной индикации протекания кинетических процессов и накопления данных.

При подготовке к проведению испытаний, образцы крепили к держателю и далее помещали в алундовые тигли. После чего в тигель засыпали коррозионные среды и опускали в ампулы из кварцевого стекла диаметром 54х2 мм и высотой 350 мм и далее заполняли особо чистым аргоном. Испытания приводили при двух температурах – 650±5 и

750±5°C в течение 5 часов в двух коррозионных средах: в расплаве LiCl и в эвтектической смеси солей следующего состава 2KCl-3LiCl.

В обе среды вводились добавки $PbCl_2$ в количестве, на 30% превышающем величину стехиометрического соотношения реакции обмена и двукратным превышением первой

$$UN + 3/2PbCl_2 = UCl_3 + 3/2Pb + 1/2N_2 \quad (1)$$

По окончанию испытаний в коррозионной среде, образцы с держателями извлекались из расплава солей на высоту путем вытягивания через пробку цилиндрического штока, соединенного жестко с держателем образцов. Это позволяло более строго контролировать время контакта образцов с коррозионной средой и значительно упрощало извлечение образцов из тиглей по окончании экспериментов. Для исследования коррозионных потерь массы образцов стали ЭП-823Ш при влиянии температуры и состава расплавов солей в образцы стали вводили радиоактивные метки в виде радионуклидов ^{51}Cr, ^{54}Mn, ^{59}Fe и ^{60}Co путем нейтронной активации в исследовательской ядерной установке ИВВ-2М. Облучение образцов стали ЭП-823Ш проводили в «сухом» канале АК-1, до набора флюенса 1,2·1017 нейтр./см^2 по всему спектру нейтронов.

Принимая во внимание, что активность радионуклидов в образце пропорциональна содержанию компонентов в стали, произведен расчет масс легирующих и основных компонентов стали в образцах стали и плавах солей после коррозионных испытаний. Произведена оценка перехода компонентов стали в расплав солей в абсолютных значениях массы.

Расчет значений средних скоростей коррозии *i*-го элемента стали ЭП-823Ш в расплавах солей проводили по выражению:

$$K_i = m_i / (S \cdot t), \quad (2)$$

где K_i – средняя скорость коррозии *i*-го элемента стали, г/(м^2·ч); m_i – убыль массы *i*-го элемента стали, г; S – площадь поверхности образца, м^2; t – длительность коррозионных испытаний, ч.

Среднюю скорость коррозии стали ЭП-823Ш в расплавах солей определяли по выражению:

$$K_{ЭП\text{-}823Ш} = (m_{Cr} + m_{Mn} + m_{Fe}) / (S \cdot t), \quad (3)$$

где $K_{ЭП\text{-}823Ш}$ – средняя скорость коррозии стали ЭП-823Ш, г/(м^2·ч); m_{Cr} – масса хрома в пробе плава, г; m_{Mn} – масса марганца в пробе плава, г; m_{Fe} – масса железа в пробе плава, г; S – площадь поверхности образца, м^2; t – длительность коррозионных испытаний, ч.

Анализ поверхности, а также приповерхностных слоев образцов стали после коррозионных испытаний проводили при помощи скани-

рующего электронного микроскопа «TESCAN Mira3 LMU», оснащенного системой энерго-дисперсионного анализа характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) x-Act 6 фирмы «Oxford Instruments». Состояние поверхности образцов исследовалось с использованием детекторов как вторичных (SE), так и отраженных (BSE) электронов.

Гамма-спектрометрические исследования по определению γ-активности радионуклидов в образцах стали ЭП-823Ш, плавов солей, возгонов солей на поверхности испытательных ампул проводились на гамма-спектрометре «CANBERRA b13001», предназначенном для идентификации радионуклидного состава гамма–излучающих материалов и определения активности идентифицированных радионуклидов. Гамма-спектрометр «CANBERRA b13001» содержит германиевый g–детектор типа «GC1018» и анализатор гамма-квантов «DSA-1000». Для обработки результатов использовалось программное обеспечение «Genie-2000» (CANBERRA, USA). Измерения активности γ-излучающих радионуклидов в образцах ЭП-823Ш и в плавах солей проводилось на расстоянии 270 мм от крышки детектора.

Определены средние скорости коррозии стали ЭП-823Ш и ее основных компонентов (Fe, Cr, Mn) в состоянии контакта и его отсутствии с таблетками модельного топлива из UN в расплаве солей щелочных металлов LiCl и 3LiCl-2KCl с добавками $PbCl_2$.

Работа выполнена в рамках НИОКР «Разработка технологии и оборудования для пирохимической переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах» проектного направления «Прорыв».

УДК 544

ВЯЗКОСТЬ И ДИАПАЗОН ГОМОГЕННОСТИ KF-KCl-K_2SiF_6 ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

А.О. Худорожкова*, А.В. Исаков, А.А. Редькин, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: XAO_LEHG@ihte.uran.ru*

Перспективными расплавами для получения кремния в компактном виде являются расплавы на основе KF-KCl-K_2SiF_6 [1]. Согласно фазовой диаграмме [2] электролит представляет собой близкий к эвтектическому состав в тройной системе KF-KCl-K_2SiF_6. Это предоставляет наиболее выигрышные условия при выборе температуры промышленного процесса.

На сегодняшний день для перспективного расплава $(KF\text{-}KCl)_{eut}$ – 10 мол % K_2SiF_6 существуют результаты, полученные только методом термического анализа [3]. Отсутствуют данные по термической гравиметрии. Не выполнены измерения вязкости расплава. Совокупность этих данных необходима, чтобы сформировать представление о параметрах базового расплавленного солевого электролита для получения кремния.

Целью данной работы было исследование термогравиметрическое поведения расплава $(KF\text{-}KCl)_{eut}$ – 10 мол % K_2SiF_6, выявление диапазонов гомогенности и проведение измерения вязкости данного расплава.

Исследовано плавление электролита методом СТА. Выявлены диапазоны гомогенности расплава. Температура ликвидуса составила 903 К, температура начала реакции разложения гексафторсиликата калия 993 К.

Подготовлен электролит и измерена вязкость ротационным методом на ротационном вискозиметре FRS 1600 (Anton Paar, Австрия).

Измерения вязкости проводили в температурном диапазоне 876-1070 К. Установлено, что понижение температуры приводит к возрастанию вязкости расплава $(KF\text{-}KCl)_{eut}$ – 10 мол % K_2SiF_6. На рисунке 1 представлены зависимости вязкости расплавов KF-KCl [4, 5] и $(KF\text{-}KCl)_{eut}$ – 10 мол % K_2SiF_6 от температуры в диапазоне температур 898 – 1055 К.

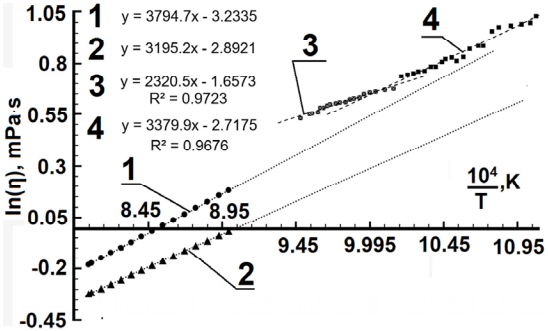


Рисунок 1. Данные по вязкости расплавов: 1 - KF-KCl (50 мол. %) [4]; 2 - KF-KCl (50 мол. %) [5]; 3 - $(KF\text{-}KCl)_{eut}$ – 10 мол. % K_2SiF_6 при 989-1055 К; 4 - $(KF\text{-}KCl)_{eut}$ – 10 мол % K_2SiF_6 при 903 – 984 К.

Полученные результаты согласуются с литературными данными.

Данные на рисунке 1 представлены в координатах ln (η) - 1 / Т. Все результаты можно разделить на два линейных участка. Первый участок (рисунок 1, позиция 4) соответствует жидкому состоянию расплава. В соответствии с СТА здесь не наблюдается значительных тепловых эффектов. Второй участок (рисунок 1 позиция 3) при 984 (993 К по данным СТА)-1055 К соответствует участку кривой ДСК, на котором наблюдается эндотермический процесс. Этот процесс связан с разложе-

нием гексафторсиликата калия, что вызывает изменение состава расплава и влияет на вязкость.

Изменение вязкости в температурном интервале 898 - 984 К (903 - 993 К в соответствии с данными STA) может быть аппроксимировано следующим уравнением:

$$\ln(\eta) = -2.7175 + 3.3799/T \quad (1)$$

где η – вязкость расплава, mPa·s;
T – температура, K.

Значительное возрастание вязкости обнаружено в диапазоне температур 903 – 876 K. Область 903 – 876 K согласно данным ДСК (рисунок 1) находится между температурами ликвидуса и солидуса $(KF\text{-}KCl)_{eut}$ – 10 мол. % K_2SiF_6 расплава (рисунок 2).

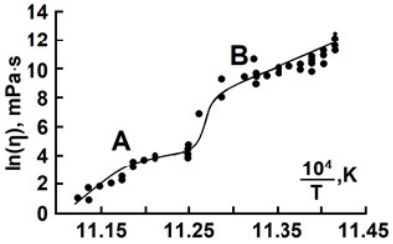


Рисунок 2. – Данные измерений вязкости (KF-KCl)eut – 10 мол. % K_2SiF_6 расплава при 903 – 876 K.

Вязкость ниже точки ликвидуса не изменяется линейно. Для этой области температур характерны две волны A и B. Согласно фазовой диаграмме KF-KCl-K_2SiF_6 [2], такое поведение может быть связано с кристаллизацией компонентов расплава. Волна B, по-видимому, связана с выпадением кристаллов K_3SiF_7. Вероятно, волна A связана с кристаллизацией эвтектической смеси KF-KCl.

Таким образом, исследована вязкость электролита $KF\text{-}KCl)_{eut}$ – 10 мол % K_2SiF_6 пригодного для электролитического получения кремния. Установлено, что вязкость линейно снижается при 903-989 K от 1.965 до 2.799 мПа·с.

Список литературы

1. *Zaykov Yu.P., Isakov A.V., Zakiryanova I.D., Reznitskikh O.G., Chemezov O.V., Redkin A.A.* // J. Physı. Chem. B 2014, 118, 6, 1584-1588.
2. *Boiko O., Chernov R.* // Ukr. Chem. J. 1983, 49, 548−550.
3. *Zaikov Yu.P., Redkin A.A., Apisarov A.A., Korzun I.V., Kulik N.P., Isakov A.V., Kataev A.A., Chemezov O.V.* // J. Chem. Eng. Data 2013, 58, 4, 932-937.

4. *Смирнов М.В., Хохлов В.А., Антонов А.А.* Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей. М.: Наука 1979.
5. *Daněk V., Nguyen D. K.* // Chem. Papers, 1995, 49, 2, 64-67.

УДК 541.13

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ БАРАБАН-КАТОДЕ

А.А. Чернышев[1], И.А. Панащенко[2], Т.Н. Останина[2], А.Б. Даринцева[2*], А.А. Орлова[2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: a.b.darintseva@urfu.ru*

В последнее десятилетие наноматериалы стали основным направлением перспективных технологий. Твердотельные устройства, биохимические методики, миниатюризация, применение интеллектуальных материалов дали возможность получить гораздо более глубокие представления о том, как ведут себя наноразмерные материалы и перейти к созданию на их основе функциональных материалов и наноструктур. Одним из способов получения подобных структур является электрокристаллизация.

Электроосаждение металлов на чужеродную подложку при гальваностатическом электролизе протекает, как правило, через стадию образования зародышей. Зародыши, получаемые электрокристаллизацией по своей форме близки к сфере, а их размеры определяются условиями электролиза. Необходимо создать такие условия электролиза, которые позволяют удалять образовавшиеся зародыши с поверхности катода.

Гальваностатической электролиз по получению различных металлов проводили на модернизированной установке с вращающимся барабан-катодом. Съем осадка осуществляли с помощью фторопластового ножа, плотно прилегающего к поверхности стального катода, скорость вращения во всех опытах составляла 350 об/мин [1]. В ходе опыта образовавшиеся зародыши и мелкие дендриты срезаются с поверхности катода. Ток, подаваемый на барабан-катод, поддерживали с помощью программируемого источника тока Rigol DP832. В ходе опытов значение потенциала рабочего электрода относительно электрода сравнения регистрировали цифровым мультиметром марки Sanwa PC520M с шагом по времени 0,02 с, ток записывали на цифровой мультиметр APPA109N. Данные с мультиметров затем считывали в персональный компьютер и переносили в программу Excel.

Для получения осадков меди, кадмия и цинка использовали растворы с концентрацией по металлу 0,18 моль/л. Для исследований использовали электролиты следующих составов: $CuSO_4$ + 0,816 моль/л H_2SO_4, ZnO + 4 моль/л NaOH, $ZnSO_4$ + 0,097 моль/л $Al_2(SO_4)_3$+0,7 моль/л Na_2SO_4, $CdSO_4$ + 0,816 моль/л H_2SO_4, $CdCl_2$ + 3,74 моль/л NH_4Cl + 0,51 моль/л NaCl. Опыты проводили при задании трех плотностей тока, А/м^2: 780, 1331 и 1851, что соответствовало коэффициентам истощения 3, 5 и 7. Полученный в ходе электролиза осадок собирали, отмывали от электролита, перемалывали и проводили микроскопический анализ.

Гальваностатический электролиз проводили в течение 1 часа, опытные хронопотенциограммы, полученные при задании разной плотности тока показаны на рисунке 1.

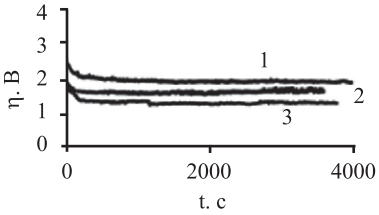


Рисунок 1. Опытные хронопотенциограммы, полученные в ходе электролиза при разных плотностях тока, А/м^2: 1 – 1851, 2 – 1331, 3 – 780 в растворе сульфата меди с серной кислотой

При электролизе ток (I), подаваемый на катод, расходуется на заряжение двойного электрического слоя (I_C), на образование зародышей (I_F) и их рост ($I_{РОСТ}$) (рисунок 2) [2]. При этом заданный ток непрерывно перераспределяется по указанным параллельным процессам. В ходе электролиза вклад их в интенсивность суммарной реакции меняется. Катодное перенапряжение также растет по мере накопления адатомов на поверхности электрода. Критическое накопление адатомов при гальваностатическом режиме приводит к образованию зародыша и снижению перенапряжения, что должно сказаться на скорости развития зародышей.

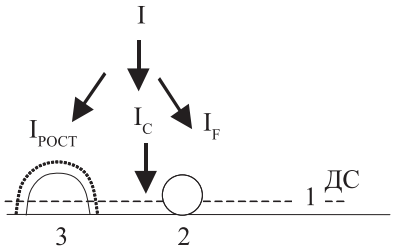


Рисунок 2. Распределение тока на границе раздела фаз

В процессе зарождения и роста зародышей во времени непрерывно меняется ряд параметров. Это поток адатомов к поверхности раздела фаз, выступающий в виде фарадеевского тока I_F, концентрация адатомов $C_{ад}$, количество образовавшихся зародышей N, ток роста зародышей $I_{p,\Sigma}$, их радиус r, а также перенапряжение η и ток заряжения двойного электрического слоя. Моделирование этих процессов проводится путем совместного решения численными методами системы уравнений, связывающих между собой приведенные выше параметры, методом Рунге-Кутта. Количество уравнений должно быть равно количеству определяемых параметров.

В основе вывода закона, управляющего изменением во времени макроперенапряжения η(t), лежит соотношение:

$$d\eta/dt=i/C, \qquad (1)$$

где C – суммарная емкость, которая является в соответствии с эквивалентной схемой суммой емкости двойного электрического слоя и адсорбционной емкости $C = C_{ДС} + C_{АДС}$. На заряжение этих емкостей расходуется ток $i-i_{рост}$, тогда получаем уравнение, управляющее изменением во времени перенапряжения η:

$$\frac{d\eta}{dt}=\frac{i-i_{рост}}{C_{ДС}+\frac{zF^2}{RT}c\cdot\exp\left(\frac{zF}{RT}\eta\right)}. \qquad (2)$$

В основе вывода закона, управляющего изменением во времени скорости роста зародыша r(t), лежит соотношение:

$$\frac{dr}{dt}=\frac{V}{zF}\cdot i_{рост}. \qquad (3)$$

Подставив выражение для $i_{рост}$, получим систему уравнений, описывающую изменение перенапряжения и радиуса зародыша во времени:

$$\begin{cases}\dfrac{d\eta}{dt}=\dfrac{i-\dfrac{\eta-\dfrac{2\gamma V}{zFr}}{\dfrac{RT}{zFi_o}+\dfrac{r}{\kappa}}}{C_{ДС}+\dfrac{(zF^2)}{RT}c\cdot\exp\left(\dfrac{zF}{RT}\eta\right)},\\ \dfrac{dr}{dt}=\dfrac{V}{zF}\cdot\dfrac{\eta-\dfrac{2\gamma V}{zFr}}{\dfrac{RT}{zFi_o}+\dfrac{r}{\kappa}}.\end{cases} \qquad (4)$$

Моделирование системы дифференциальных уравнений проведено в [2], а также методом Рунге-Кутта в ППП Mathcad в работе [1].

В данной работе проведен расчет динамики роста зародышей методом Рунге-Кутта при разном наборе начальных условий, исследовано влияние концентрации осаждающегося металла, значений удельной электропроводности раствора электролита, плотности тока обмена восстановления кристаллизующегося металла, равновесной концентрации адатомов и задаваемой плотности тока. В результате установлено, что при включении тока перенапряжение резко увеличивается, а по мере роста радиуса зародыша и расходования адатомов происходит снижение перенапряжения.

Более длительный рост зародышей отмечается при использовании более концентрированных растворов с высокой удельной электропроводностью, в опытах с высокой концентрацией адсорбированных атомов и при задании большей плотность тока. При более длительном росте зародыша, он имеет больший радиус, однако в серии опытов с разной концентрацией ионов металла в растворе радиус зародыша достигал одной величины, но за разный период времени.

Для сравнения модельных результатов и опытных данных были проведены эксперименты по определению начальных условий в каждом из изучаемых растворов электролитов. Удельную электропроводность определяли с помощью моста переменного тока, стационарными поляризационными исследованиями рассчитали плотность тока обмена и коэффициент переноса, равновесную концентрацию адатомов вычисляли по результатам анализа кривых включения.

На рисунке 3 показано сравнение опытной и рассчитанной по экспериментальным значениям хронопотенциограмм для системы $CuSO_4$ с H_2SO_4.

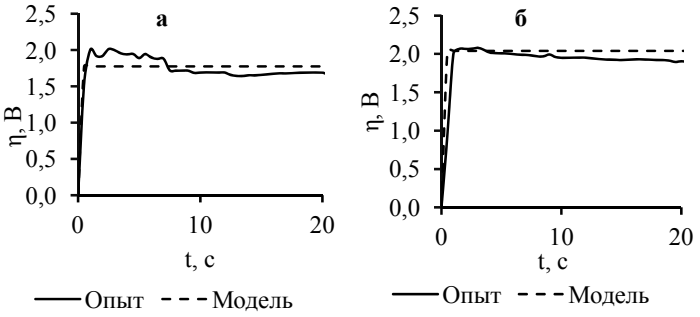


Рисунок 3. Сравнение опытных и рассчитанных хронопотенциограмм, при разных плотностях тока, А/м^2: а – 780, б – 1331 в растворе сульфата меди с серной кислотой

При сравнении опытных и рассчитанных по модели хронопотенциограмм в растворе сульфата меди при плотностях тока 780 и 1331 А/м^2 для визуального совпадения увеличивали плотность тока обмена в 10 раз, а при плотности тока 1851 А/м^2 увеличивали плотность тока обмена в 1000 раз. Это может быть связано с тем, что кажущаяся плотность тока обмена на вершинах зародышей в несколько раз выше, чем на плоском (свободным от зародышей) электроде. Моделирование с опытными данными позволило рассчитать радиус зародыша при кристаллизации на вращающемся барабан-катоде.

Список литературы

1. *Даринцева А.Б., Мурашова И.Б., Хохлов С.Л. и др.* // Известия вузов. Северо-кавказский регион. Естественные науки. 2008. С. 20-23.
2. *Исаев В.А., Барабошкин А.Н., Чеботин В.Н.* // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 4. С. 483-487.

УДК 54.057

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕКСАБОРИДА ГАДОЛИНИЯ В ОКСИДНО-ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Д.О. Чухванцев[1*], Е.С. Филатов[1,2], Н.И. Шуров[1].

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург,Россия*
[*]*e-mail: malogorka@yandex.ru*

Бориды редкоземельных металлов (РЗМ) характеризуются высокой температурой плавления, химической и термической стабильностью, высокой твёрдостью. Кроме этого, они обладают такими полезными свойствами, как низкая работа выхода электрона, устойчивое удельное сопротивление, низкий коэффициент линейного расширения в широком температурном диапазоне и способность поглощать тепловые нейтроны [1].

В данной работе показан электрохимический способ синтеза гексаборида гадолиния путём его первичного восстановления на инертной подложке. Преимуществом данного метода по сравнению с металлургическими [1] является значительное снижение температуры процесса, а с имеющимися в литературе данными по электрохимическому синтезу [2,3], отсутствие коррозионно-активных и экологически вредных фторидных расплавов.

Известно [2], что гадолиний обладает самым высоким поперечным сечением захвата тепловых нейтронов, а каркас из бора обеспечивает

ему высокие эксплуатационное возможности, что делает борид гадолиния одним из самых перспективных материалов для приготовления нейтронных адсорбционных экранов.

В эксперименте использовались заранее приготовленные реактивы: $CaCl_2$, CaO, B_2O_2, Gd_2O_3. Стоит отметить, что эксперимент проводился на воздухе, что является одним из главных конкурентных особенностей данного метода. Высокая растворимость соединений расплава в воде, позволяет очистить полученный на инертном катоде порошок (рисунок 1) путём декантации в дистиллированной воде с небольшим добавлением соляной кислоты.



Рисунок 1. Осадок на катоде после проведения эксперимента.

Рентгенофазовым анализом доказано соответствие ультрадисперсного порошка составу GdB_6.

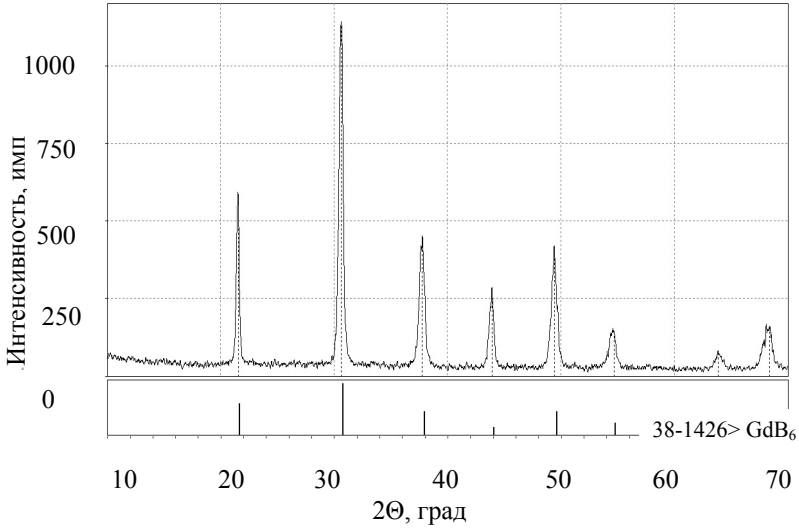


Рисунок 2. Дифрактограмма полученного порошка.

Был проанализирован механизм получения LnB_6, в расплаве: $CaCl_2 + Ln_2O_3 + CaO$ с добавкой двухвалентного оксида бора. Известны [4] соединения моноборатов лантаноидов $Ln_2O_3 \cdot B_2O_3$. Такие соединения чаще представляют в виде $2[LnBO_3]$, которые растворяются в расплаве $CaCl_2$ с одновременной диссоциацией:

$$[LnBO_3] \rightarrow Ln^{3+} + [BO_3]^{3-} \quad (1)$$

Для электроосаждения GdB_6 на катоде нам потребуется 3 моля метабората $3<Ln_2O_3 \cdot B_2O_3>$, который диссоциирует на ионы $\rightarrow 6[Gd^{3+}] + 6[BO_3]^{3-}$. Тогда брутто-реакцию катодного электроосаждения GdB_6 можно представить следующей схемой:

$$6[Gd^{3+}] + 6[BO_3]^{3-} + 21e^- \rightarrow <GdB_6> + 5Gd^{3+} + 18[O^{2-}] \quad (2)$$

Список литературы

1. *Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А.* Бориды. М.: Атомиздат, 1975.
2. *Bukatova G. A., Kuznetsov S.A.* // Electrochem. Commun. 2005. V.7. P. 637 – 641.
3. *Kushkhov Kh. B., Uzdenova A.S., Saleh M.M.A., Uzdenova L.A.*// SOP Transactions on Physical Chemistry.2014. V. 1. P. 23-29.
4. *Massalski T.B., Pops H.* Phase Diagrams. Academic Press, 1970.

УДК 544.6.018.42-14

ПЛОТНОСТЬ ХЛОРАЛЮМИНАТНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИДА

В.А. Эльтерман*, Л.А. Елшина, П.Ю. Шевелин, А.В. Бороздин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: v.elterman@ihte.uran.ru*

Ионные жидкости считаются наиболее перспективными электролитами для обратимого окисления/восстановления алюминия, и, следовательно, наиболее применимы в качестве электролита в алюминий-ионных аккумуляторах. Ионные жидкости обладают высокой термической стабильностью, негорючестью, нелетучими свойствами и низким давлением паров [1], что обеспечивает гораздо меньшую токсичность и более высокую безопасность, по сравнению с электролитами на основе эфирных растворителей [2], ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилол, их смеси и их производные [3]), диалкилсульфонов [4], которые могут быть использованы в качестве электро-

лита в алюминий-ионном аккумуляторе. Кроме того, ионные жидкости обладают широким окном электрохимической стабильности от 4.5 до 6 В [5]. Перспективным электролитом для алюминий-ионного аккумулятора является хлоралюминатная ионная жидкость 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид ($AlCl_3$ / [BMIM]Cl). Одним из преимуществ данной ионной жидкости над 1-этил-3-метилимидазолий хлорид ([EMIM]Cl) является более низкая температура плавления. Для индивидуальных солей [BMIM]Cl и [EMIM]Cl температуры плавления равны соответственно 65 и 84 ^{o}C [6].

Для применения ионной жидкости в качестве электролита алюминий-ионного аккумулятора необходимо знать ее физико-химические свойства, такие как плотность, вязкость, и, в частности, электропроводность. Удельная электропроводность отражает суммарный перенос ионов в ионной жидкости, в то время как каждый ион $[EMIM]^+$, Cl^-, $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$ имеет различную концентрацию. Следовательно, установление величин молярной электропроводности является обязательным при изучении электропроводности отдельных ионов. Расчет молярной электропроводности производится по формуле 1.

$$\Lambda = \chi \cdot \rho / M, \quad (1)$$

где χ – удельная электропроводность, См·см$^{-1}$; ρ – плотность ИЖ, г·см$^{-3}$; M – молярная масса, г·моль$^{-1}$.

Следовательно, для нахождения молярной электропроводности необходимо знание плотности исследуемой ионной жидкости. В работе [6] были найдены значения плотности $AlCl_3$ / [BMIM]Cl при мольных долях $AlCl_3$ (N) равных 0.33, 0.50, 0.66 в диапазоне температур от 11 до 82 ^{o}C. В работе [7] плотность ионной жидкости исследована в кислотном диапазоне, когда мольная доля $AlCl_3$ превышает 0.5 в диапазоне температур от 25 до 70 ^{o}C. Поэтому целью данной работы является измерение плотности хлоралюминатной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида в широком концентрационном диапазоне, при N от 0.44 до 0.67 в температурном диапазоне от 0 до 100 ^{o}C.

Плотности измеряли в закрытых дилатометрических пробирках, изготовленных из кварца. Объемы пробирок калибровали дистиллированной водой. На каждом дилатометре была отмечена контрольная метка посередине пробирки. Ионную жидкость с разным содержанием $AlCl_3$ загружали в дилатометры внутри перчаточного бокса UniLab MBraun с атмосферой особо чистого аргона (H_2O, O_2 < 0.1 ppm). Объемы пробирок были приблизительно равны 2.5 см^3, а внутренний диаметр пробирки порядка 0.8 см. Массу пустой пробирки и пробирки с ионной жидкостью измеряли на заранее откалиброванных аналитических весах AND GH-202 с ценой деления 0.1 мг. Нагрев пробирки с ионной жидкостью производили в печи сопротивления с вырезанными отверстиями для

наблюдения изменения уровня мениска. Охлаждение производили с помощью погружного охладителя Huber TC45E с температурным контроллером и датчиком температуры Pt100. В качестве охлаждаемой жидкости использовали водно-спиртовой раствор с массовым содержанием этилового спирта 20 масс. %. Измерения проводили при достижении стационарной температуры внутри печи сопротивления и охлажденной жидкости. Экспериментальные измерения объемов ионной жидкости с разным содержание $AlCl_3$ в диапазоне температур от 0 до 100 ^oC были сделаны путем измерения расстояние нижней части мениска от контрольной метки с помощью катетометра с ценой деления 10 мкм.

Значения плотности ионной жидкости согласуются с экспериментальной температурой t согласно уравнению 2:

$$\rho = a + bt, \quad (2)$$

где t – температура, ^oC; a ($г \cdot см^{-3}$) и b ($г \cdot см^{-3} \cdot {}^oC^{-1}$) – константы.

Значения подбираемых параметров a и b приведены в таблице, где N – мольная доля $AlCl_3$.

Таблица. Параметры уравнения 2 для плотности $AlCl_3$ / [BMIM]Cl.

N	a, $г \cdot см^{-3}$	$-10^4 \cdot b$, $г \cdot см^{-3} \cdot {}^oC^{-1}$
0.44	1.2252	6.7741
0.47	1.2393	7.2021
0.50	1.2550	7.4067
0.57	1.2856	7.8759
0.60	1.3049	8.1382
0.64	1.3245	8.3480
0.67	1.3553	8.6082

Как и ожидалось, плотность ионной жидкости уменьшается с ростом температуры. Это явление отражает то, что повышение температуры приводит к уменьшению молярного объема ионной жидкости и концентрации ионов в единице объема.

На рисунке приведены изотермы плотности ионной жидкости $AlCl_3$ / [BMIM]Cl для температур 0, 15, 30, 50, 70, 100 ^oC.

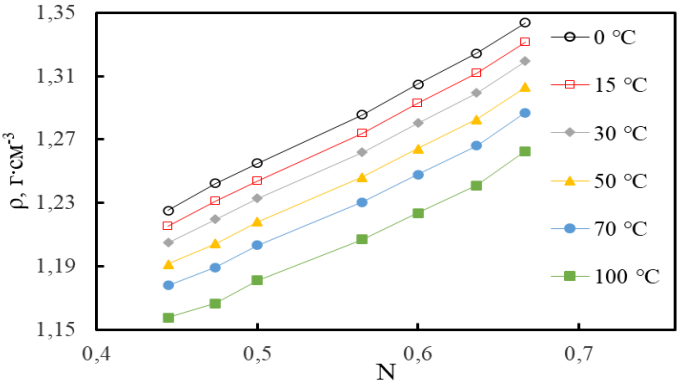


Рисунок. Зависимость плотности ионной жидкости $AlCl_3$ / [BMIM]Cl от мольной доли хлорида алюминия.

При увеличении N наблюдается увеличение плотности исследуемой ионной жидкости. Это можно связать с ростом концентрации более тяжелых анионов при увеличении N. Так в щелочном диапазоне (при $N < 0.5$) концентрация Cl^- уменьшается, а концентрация $AlCl_4^-$ увеличивается; в кислотном диапазоне (при $0.5 < N \leq 0.67$) анионы Cl^- отсутствуют, концентрация $AlCl_4^-$ уменьшается, а концентрация $Al_2Cl_7^-$ возрастает.

Таким образом, плотность хлоралюминатной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид увеличивается с ростом температуры (от 0 до 100 □) и мольной доли $AlCl_3$ (при $0.44 \leq N \leq 0.67$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90032.

Список литературы

1. *Pradhan D., Reddy R.G.* // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 143. P. 564–569.
2. *Hess I.J., Betz J.F.* // Met. Fin. 1971. V. 3. P. 38–42.
3. *Simanavičius L., Šarkis, A.* // Electrochim. Acta. 2000. V. 46. P. 499–507.
4. *Legrand L., Tranchant A., Messina R.* // Electrochim. Acta. 1994. V. 39. P. 1427–1431.
5. *Mori T., Orikasa Y., Nakanishi K., Kezheng C., Hattori, M., Ohta T., Uchimoto Y.* // J. Power Sources. 2016. V. 313. P. 9–14.

6. *Fannin A.A., Floreani D.A., King L.A., Landers J.S., Piersma B.J., Stech D.J., Vaughn R. L., Wilkes J.S., Williams J.L.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2614–2621.
7. *Zheng Y., Dong K., Wang Q., Zhang J., Lu X.J.* // Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 32–42.

Секция II

Физическая химия и электрохимия твердых электролитов

УДК 538.9

ГЛОБАЛЬНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭМПИРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ThO_2 И МОХ-ТОПЛИВА

А.С. Боярченков[1*], К.А. Некрасов[1,2], А.Я. Купряжкин[1], С.К. Гупта[3]

[1]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[3]*Колледж Святого Ксавьера, Ахмедабад, Индия*
**e-mail: boyarchenkov@gmail.com*

Коммерческие ядерные реакторы, сжигающие в основном U-235, используют лишь около 1% природного урана. При такой эксплуатации разведанных запасов урана остаётся примерно на 120 лет, даже при сохранении объема потребления на уровне 2012 года [1]. Воспроизводство ядерного горючего может быть обеспечено использованием реакторов-размножителей на быстрых нейтронах со смешанным U-Pu топливом, либо на тепловых нейтронах со смешанным Th-U и Th-Pu топливом [2]. Запасы тория в 3–4 раза больше, чем запасы урана, и их может хватить на несколько тысяч лет [3].

Необходимые для исследования диоксида тория эксперименты дороги, так как требуют высоких температур (до 3650 K) и давлений, радиационной защиты. Актуально компьютерное моделирование, позволяющее дополнить экспериментальные данные. Первопринципные (*ab initio*) расчеты оксидов актиноидов в настоящее время сильно ограничены по размеру систем (96–324 ионов) и времени моделирования (пикосекунды). Таким образом, остаётся востребованной молекулярная динамика (МД) в приближении точечных ионов и парных взаимодействий, которой доступны системы из миллионов частиц [4] и времена эволюции порядка микросекунд [5]. В этом приближении все структурные и транспортные свойства системы определяются набором парных потенциалов (НПП).

Параметризация парных потенциалов может быть основана на *ab initio* расчетах либо экспериментальных данных (эмпирические потенциалы). Первопринципных парных потенциалов для ThO_2, насколько нам известно, в литературе нет. Начиная с 1985 года был предложен ряд эмпирических потенциалов, восстановленных на основании параметра решетки, диэлектрических, упругих свойств или с использованием динамического расчета температурных зависимостей (теплового расширения, модуля объемной упругости). Глобальная оптимизация параметров потенциалов в большинстве работ не обсуждалась. В единственном известном нам примере глобального поиска оптимальных значений

параметров для ThO_2 [6] использован стохастический генетический алгоритм оптимизации.

В настоящей работе восстановлены потенциалы взаимодействия собственных ионов в ThO_2, совместимые с предложенным ранее для UO_2 и PuO_2 набором MOX-07 [7], который хорошо проявил себя при моделировании теплофизических свойств, самодиффузии, плавления и распространения трещин [4]. Общие коэффициенты ионизации и параметры потенциала O-O обеспечивают моделирование смешанных оксидов с произвольным содержанием U, Pu, Th.

В качестве опорных экспериментальных данных для восстановления потенциалов выбраны данные по тепловому расширению, известные с достаточно высокой точностью [8]. Для расчёта постоянной решётки при заданных температурах проводили молекулярно-динамическое NPT-моделирование с периодическими граничными условиями. Уравнения движения Ньютона интегрировали методом Верле, используя термостат и баростат Берендсена. Применен оригинальный комплекс программ, реализующий параллельные вычисления на высокопроизводительных GPU.

Глобальную оптимизацию параметров реализовали методом ветвления с бисекцией и неявной оценкой константы Липшица, который был предложен С.И. Поташниковым в 2007 году [9]. Этот метод рекурсивно разбивает область поиска параметров на гиперинтервалы, выбирая точку внутри каждого из них, в которой оценивается набор параметров. Бисекция гиперинтервала производится так, чтобы: 1) внутри каждого из двух гиперинтервалов была точка с вычисленным значением; 2) эти точки лежали на прямой, соединяющей точку и максимально удалённый от неё угол гиперинтервала; 3) новая граница делила расстояние между этими точками в отношении золотого сечения $\varphi \approx 0.61803$. Иллюстрация таких разбиений приведена на рисунке 1.

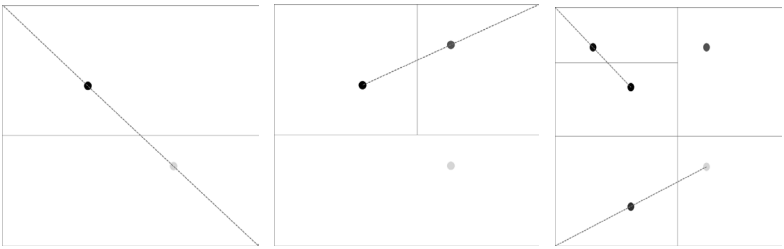


Рисунок 1. Первые шаги метода Поташникова. Слева: первая бисекция, точки лежат на диагонали, соединяющей оба угла. В центре: вторая бисекция: новая точка лежит на линии, соединяющей точку и угол. Справа: бисекция двух потенциально-оптимальных гиперинтервалов.

Последовательность разбиения гиперинтервалов задавали процедурой неявной оценки константы Липшица, предложенной в работе [10] для метода DIRECT, которая определяет множество перспективных гиперинтервалов сопоставлением их размеров и значений функции ценности. Благодаря этой процедуре метод эффективно балансирует локальный и глобальный поиск.

Потенциал валентного взаимодействия катионов тория принимали нулевым, поскольку на характерных для кристалла расстояниях он мал на фоне кулоновского отталкивания. Потенциал Th-O восстанавливали в форме Борна-Майера: $U(R) = \exp(X - Y \cdot R)$ эВ, где R – расстояние между ионами.

Отметим, что потенциал Борна-Майера чаще представляют в форме $U(R) = A \cdot \exp(-Y \cdot R)$. Замена множителя A параметром X, позволила увеличить эффективность работы метода оптимизации благодаря ограничению диапазона изменения параметра одним порядком величины.

Важным преимуществом метода глобальной оптимизации является то, что результатом его работы является не один набор параметров, а карта области параметров, которая служит доказательством отсутствия других решений. Это также позволяет увидеть точное решение, несмотря на статистическую ошибку при оценке набора параметров. Мы разбили оптимизационную задачу на две, минимизируя отдельно отклонение постоянной решётки кристалла от эксперимента при температурах $T_1 =$ 500 K и $T_2 =$ 2300 K. Полученные карты решений показаны на рисунке 2. Тонкие чёрные линии, идущие вдоль диагонали карт, соответствуют решению каждой из подзадач.

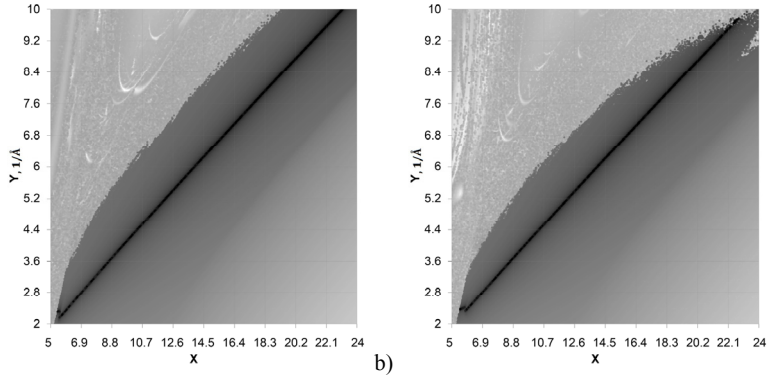


Рисунок 2. Карты решения задачи минимизации отклонения постоянной решётки при температурах 500 K (a) и 2300 K (b). Значениям минимизируемой функции соответствуют точки различной яркости, чем темнее – тем лучше.

Таким образом, оптимальные параметры (X, Y), минимизирующие отклонение постоянной решётки при обеих температурах, лежат на пересечении этих линий: $X = 8.075936$, $Y = 3.35$ Å^{-1}. Моделирование показало, что указанные параметры отлично воспроизводят постоянную решётки ThO_2 и теплоёмкость в интересующем нас диапазоне температур (от 500K до плавления). Отклонение теплового расширения от рекомендации [8] наблюдается только при температурах 2700K, так как эта рекомендация опирается на эксперименты при температурах до 2400K, и поэтому не учитывает существование суперионного фазового перехода второго рода вблизи 3000K. Однако этот переход проявляется в виде пика теплоёмкости, который в нашей модели соответствует экспериментальным данным [11].

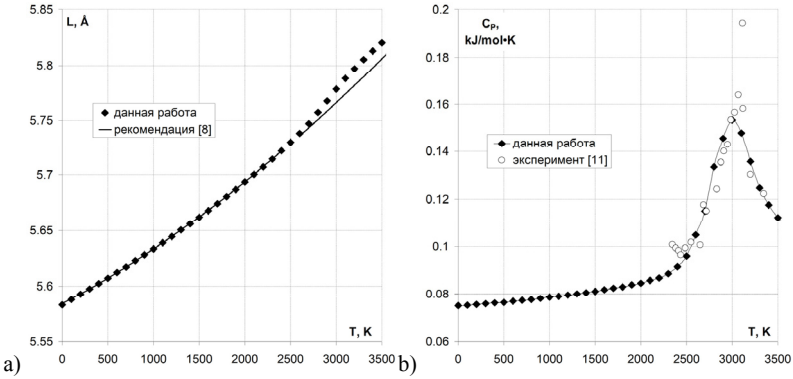


Рисунок 3. Температурные зависимости постоянной решётки (a) и теплоёмкости (b).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-52-48008 ИНД_оми. С.К. Гупта благодарит Департамент науки и технологии (Индия) и РФФИ за поддержку по гранту INT/RUS/RFBR/IDIR/P-6/2016.

Список литературы

1. Uranium 2014: Resources, Production and Demand. A Joint Report by the OECD Nuclear Energy Agency and IAEA, 2014.
2. *David S., Huffer E., Nifenecker H.* // Europhysics News. 2007. V. 38(2). P. 24–27.
3. *Martin P., Cooke D. J., Cywinski R.* // J. Applied Physics. 2012. V. 112. P. 073507.
4. *Balboa H., Van Brutzel L., Chartier A., Le Bouar Y.* // J. Nuclear Materials. 2017. V. 495. P. 67–77.
5. *Boyarchenkov A.S., Potashnikov S.I., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya.* // J. Nuclear Materials. 2013. V. 442. P. 148–161.

6. *Ghosh P.S., Ranawat Y.S., Arya A., Dey G.K.* // AIP Conference Proceedings. 2015. V. 1665. P. 140035.
7. *Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я.* // ISJAEE. 2007. V. 8(52). P. 43–52.
8. *Belle J., Berman R.M.* Thorium dioxide: properties and nuclear applications. Naval Reactors Office, U.S. Dep. Of Energy, 1984.
9. *Боярченков А.С.* // Осенняя конференция молодых учёных ИММ УрО РАН, 27–29 ноября 2007 г. http://cys.imm.uran.ru/ListReports.
10. *Jones D.R., Perttunen C.D., Stuckman B.E.* // J. optimization theory and application. 1993. V. 79(1). P. 157–181.
11. *Ronchi C., Hiernaut J.P.* // J. Alloys and Compounds. 1996. V. 240. P. 179–185.

УДК 544.034

ВЛИЯНИЕ ДОПАНТОВ НА КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ И МИКРОСТРУКТУРУ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Me_yO_{4+\delta}$ (Me = Fe, Co, Mn)

А.Р. Гилев*, Е.А. Киселев, Д.С. Чезганов, Э.Р. Хузягулов, В.А. Черепанов

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
**e-mail: artem.gilev@urfu.ru*

Соединения на основе никелата лантана со слоистой структурой типа K_2NiF_4 могут найти применение в качестве кислород-проводящих мембран для различных технологических процессов [1]. Их главным отличием от кобальтсодержащих перовскитов, таких как $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), являются умеренные коэффициенты термического расширения и высокая устойчивость к CO_2 [1,2]. Вместе с тем, их кислородопроницаемость более чем на порядок меньше в сравнении с таковой для BSCF при прочих равных условиях [1]. Поэтому для эффективного применения этих мембран на практике их толщина не должна превышать нескольких микрон [1]. Кроме того, для La_2NiO_4 характерны существенные поверхностные затруднения [3]. Литературные данные свидетельствуют о том, что поверхностный кислородный обмен La_2NiO_4 может быть улучшен путем частичного замещения никеля другими 3*d*-металлами, например, железом, кобальтом и марганцем [4-6]. Однако влияние такого замещения на поверхностный обмен носит нетривиальный характер и может быть связано, в том числе, с влиянием допантов на ориентацию кристаллитов [7,8]. Поэтому целью данной

работы было осуществить синтез сложных оксидов $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Me_yO_{4+\delta}$ (Me = Fe, Co, Mn; y=0-0.4) и исследовать влияние частичного замещения никеля на кислородно-ионный транспорт, а также на форму, размер и ориентацию кристаллитов в исследуемых мембранах.

Образцы для исследования были получены через разложение цитратно-нитратного прекурсора с последующим прессованием порошка в таблетки и спеканием при 1350 °C в течение 20 часов на воздухе. Фазовый состав полученных образцов был проанализирован методом рентгенофазового анализа (РФА). Кислородно-ионный транспорт исследовали путем измерения кислородного потока через мембраны различной толщины в зависимости от градиента парциального давления кислорода в интервале температур 800-1000°C. Поверхность образцов анализировали при помощи сканирующего электронного микроскопа, оснащенного детектором обратно-отраженных электронов.

Результаты РФА показали, что все образцы $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Fe_yO_{4+\delta}$ и $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Co_yO_{4+\delta}$ в интервале $0 \le y \le 0.4$ были однофазными и имели структуру типа K_2NiF_4 (пр.гр. *I*4/*mmm*). Для ряда $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Mn_yO_{4+\delta}$ однофазные образцы были получены в интервале $0 \le y \le 0.3$, тогда как $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{0.6}Mn_{0.4}O_{4+\delta}$ содержал La_2O_3 и перовскитную фазу в качестве основных примесей.

Увеличение содержания железа в $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Fe_yO_{4+\delta}$ практически не влияет на кислородный поток (j) через исследованные мембраны в интервале $0 \le y \le 0.3$, тогда как для образца с y=0.4 значения j возрастают более чем на порядок при всех исследованных температурах. При этом ионная проводимость (σ_O) постепенно возрастает при увеличении содержания допанта вплоть до y=0.4, что может быть обусловлено увеличением концентрации междоузельного кислорода. Напротив, коэффициенты поверхностного кислородного обмена (k_{ex}) не изменяются в интервале $0 \le y \le 0.3$, а затем увеличиваются приблизительно на два порядка при y=0.4. Анализ поверхности мембран $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_{4+\delta}$, $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{0.7}Fe_{0.3}O_{4+\delta}$ и $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{4+\delta}$ методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) показал, что в интервале $0.3 \le y \le 0.4$ происходит не только изменение размера и формы значительной части кристаллитов, но также их ориентации. При увеличении содержания железа y от 0.3 до 0.4 существенно уменьшается количество кристаллитов с ориентацией близкой к направлениям $[\bar{1}10]$ и [010] и увеличивается число кристаллитов с ориентацией близкой к [001].

Допирование кобальтом в $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Co_yO_{4+\delta}$ приводит к небольшому увеличению кислородного потока при y=0.2, а затем к его уменьшению при y=0.4. При этом в интервале составов $0 \le y \le 0.4$ происходит постепенное уменьшение ионной проводимости. Коэффициенты поверхностного обмена возрастают более чем на порядок при y=0.2. Последующее увеличение содержания кобальта до y=0.4 приводит к

небольшому уменьшению k_{ex}, что сопровождается уменьшением энергии активации поверхностного обмена. Результаты ДОЭ показали, что постепенное замещение никеля кобальтом в $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Co_yO_{4+\delta}$ приводит к уменьшению количества кристаллитов с ориентацией близкой к направлениям [010] и [$\bar{1}$20] и увеличению количества кристаллитов с ориентацией близкой к [$\bar{1}$10], [011] и [$\bar{1}$11]. Принимая во внимание, что ретикулярная плотность 3*d*-металлов для одной плоскости в семействах плоскостей (001), (011), ($\bar{1}$10), ($\bar{1}$11), (010) и ($\bar{1}$20) уменьшается слева направо, предполагается, что допирование $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Me_yO_{4+\delta}$ железом или кобальтом будет увеличивать количество 3*d*-металлов в поверхностных слоях исследуемых мембран.

Для мембран $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{0.8}Mn_{0.2}O_{4+\delta}$ наблюдается уменьшение энергии активации кислородного потока при T<900 °C, при этом значения j меньше в сравнении с таковыми для $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_{4+\delta}$ при T>850 °C и больше при T<850 °C. Аналогичное изменение энергии активации наблюдается для кислородно-ионной проводимости и поверхностного кислородного обмена. Для интерпретации этих результатов необходимы дальнейшие исследования в системе $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Mn_yO_{4+\delta}$. Тем не менее, следует отметить, что допирование марганцем в $La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{1-y}Mn_yO_{4+\delta}$ уменьшает роль поверхностного кислородного обмена в общем кислородном потоке при T<850 °C.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-03-00753 А).

Список литературы

1. *Schulz M., Kriegel R., Kämpfer A.* // J. Membr. Sci. 2011. V. 378. P. 10–17.
2. *Shao Z., Tadé M.O.* // Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Springer, 2016.
3. *Shaula A.L., Naumovich E.N., Viskup A.P., Pankov V.V., Kovalevsky A.V., Kharton V.V.* // Solid State Ionics. 2009. V. 180. P. 812–816.
4. *Forslund R.P., Hardin W.G., Rong X., Abakumov A.M, Filimonov D., Alexander C.T., Mefford J.T., Iyer H., Kolpak A.M., Johnston K.P., Stevenson K.J.* // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 3150–3160.
5. *Kilner J.A., Shaw C.K.M.* // Solid State Ionics. 2002. V. 154–155. P. 523–527.
6. *Li W., Guan B, Yan J., Zhang N., Zhang X, Liu X.* // J. Power Sources. 2016. V. 318. P. 178–183.
7. *Read M.S.D, Islam M.S., Watson G.W., Hancock F.E.* // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 2597–2602.
8. *Gilev A.R., Kiselev E.A., Chezganov D.S., Cherepanov V.A.* // Ceram. Int. 2020. In Press. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.054

УДК 541.13

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ

А.В. Иванов[1], М.С. Плеханов[1], А.В. Кузьмин[1]

[1] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: alehaww@gmail.com*

Возникший в последние десятилетия интерес к альтернативной энергетике стимулировал активные разработки генераторов энергии на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В настоящее время электрохимические ячейки на основе стабилизированного оксида циркония, являются доступными для покупки в качестве отдельных элементов батарей топливных элементов [1,2].

На мощностные характеристики топливной ячейки влияют множество факторов, основным из которых является величина сопротивления электролитной мембраны. Увеличения эффективности ТОТЭ можно добиться, снижая вклад омических потерь электролита, за счет снижения толщины электролита при формировании его в виде тонкой пленки на несущем электроде. С другой стороны, использование электрод-несущей конструкции (рисунок 1) может привести к ухудшению характеристик электрода, вызванному затрудненным доступом газовой фазы к электрохимически активной области. Поэтому с уменьшением вклада сопротивления электролита в потери мощности, на основной план выходит проблема эффективной и долговременной работы электродов, которая зависит как от индивидуальных свойств материалов, так и от их микроструктуры [3,4].

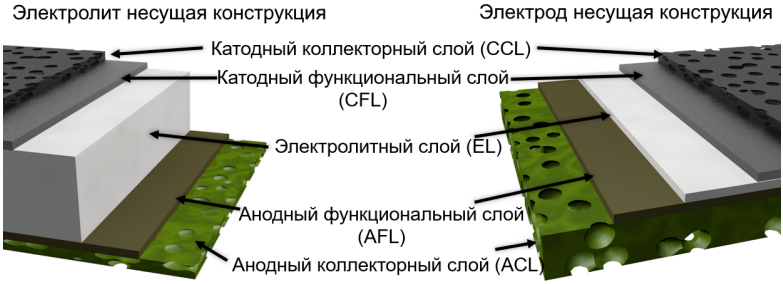


Рисунок 1. Сравнение электролит несущей и электрод несущей конструкций.

В целом, влияние микроструктуры компонентов электрохимической ячейки является определяющим фактором ее производительности, поэтому необходимо учитывать факторы формирования всех функцио-

нальных слоев элемента. Существует много различных способов получения тонкопленочного электролита на пористом несущем электроде, такие как, химическое осаждение из газовой фазы, атомно-слоевое осаждение, магнетронное напыление, электрофоретическое осаждение, плазменное распыление, шликерное литье и метод окунания. Последние два метода являются технологически простыми, легко масштабируемыми и дешевыми, благодаря чему они достаточно распространены в промышленности [4,5]. Несмотря на все преимущества этих двух методов, получение электрохимических ячеек с оптимальной микроструктурой является сложной задачей. Даже небольшие изменения в составе или режимах спекания могут существенно повлиять на свойства электрохимической ячейки.

Целью данной работы является изучение закономерностей влияния условий формирования единичных ТОТЭ на их электрохимические характеристики и стабильность.

В докладе представлены результаты комплексного исследования влияния параметров формирования единичной ячейки ТОТЭ. Методом растровой электронной микроскопии выявлено влияние температуры предварительного синтеза индивидуальных слоев, состава суспензий и температуры спекания на микроструктуру электродов и морфологию пленочного электролита.

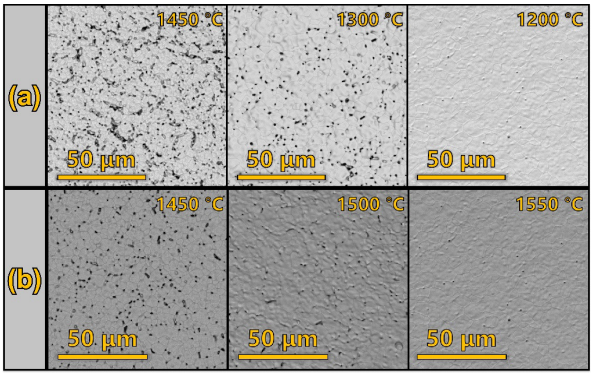


Рисунок 2. Микрофотографии пленочного электролита оксида циркония, стабилизированного 10 % мол. оксида скандия: (a) – влияние температуры предварительного синтеза подложки на морфологию пленочного электролита, спеченного при 1550 °C; (b) – влияние температуры окончательного спекания на морфологию пленочного электролита.

С помощью метода оптической высокотемпературной нагревательной микроскопии выявлено влияние температуры предварительного спекания несущего электрода на деформацию единичной топливной ячейки в процессе синтеза (рисунок 3).

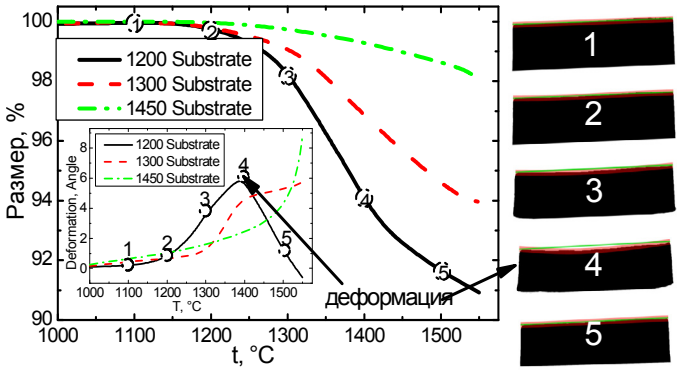


Рисунок 3. Кривые спекания и деформации единичных ячеек ТОТЭ с пленочным электролитом, полученных на анодных подложках, спеченных на различных температурах.

В ходе исследований отработана методика и установлено влияние основных параметров осаждения пленок на пористом электроде методом окунания для формирования плотных пленочных электролитов толщиной 30 мкм на основе стабилизированного оксида циркония. Показан аналогичный подход к реализации более эффективного дизайна барьерного слоя пленочного электролита $(CeO_2)_{0.8}(Sm_2O_3)_{0.1}$ (сокр. SDC), основанный на осаждении сплошной эпитаксиальной пленки толщиной несколько сотен нанометров. Проведено сравнительное исследование мощностных характеристик топливных ячеек электрод-несущей конструкции с эпитаксиальным защитным подслоем SDC и без (рисунок 4). Установлено влияние защитного эпитаксиального подслоя на деградацию электрохимических характеристик в течение более 400 часов (рисунок 5).

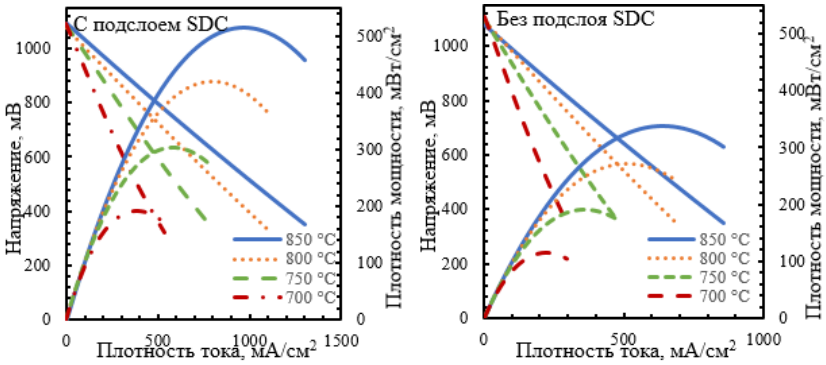


Рисунок 4. Мощностные характеристики топливных ячеек электрод-несущей конструкции с защитным эпитаксиальным подслоем SDC и без.

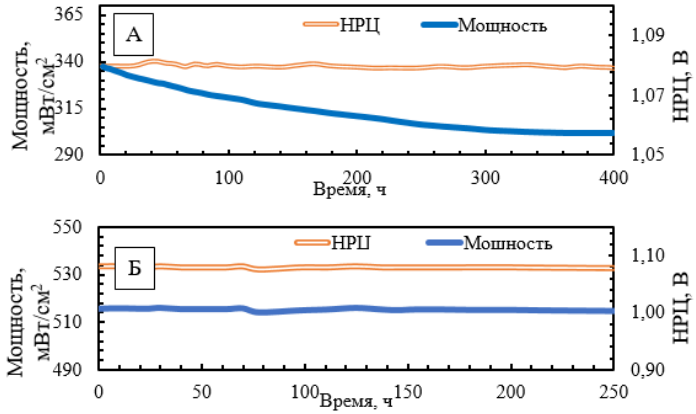


Рисунок 5. Мощностные ресурсные испытания ячеек с пленочным электролитом с защитным подслоем и без.

Было показано, что отсутствие барьерного слоя приводит к снижению максимальной пиковой мощности ячейки на 29 % с последующим снижением во времени.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 17-08-01227, а также с использование оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН

Список литературы

1. *Dziurdzia B., Magonski Z., Jankowski H.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016.
2. *Brett D.J.L., Atkinson A., Brandon N.P.* // Chemical Society Reviews. 2008. №37 P. 1568–1578.
3. *Osinkin D.A., Antonova E.P., Lesnichyova A.S.* // Energies. 2020. V.13. № 1190. P. 1-12.
4. *Tikkanen H., Suciu C., Wærnhus I.* // J. of the European Cer. Soc. 2011. V. 31. P. 1733–1739.
5. *Fu C., Chan S.H., Liu Q.* // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 301–307.

УДК 544.6.018.462.4

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ СОДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ta И Al

Е.А. Ильина[1,*], Е.Д. Лялин[1,2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский Федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: ilyina@ihte.uran.ru*

Среди большого разнообразия твердых электролитов, таких как гранаты, перовскиты, LISICONы, сульфидные стекла, перспективными для применения в литиевых и литий-ионных источниках тока являются оксидные проводники на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ со структурой граната [1, 2]. Твердые электролиты на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, имеющие высокопроводящую кубическую модификацию, могут быть стабилизированы за счёт введения различных допантов, в том числе при замещении части ионов Zr^{4+} на Ta^{5+} [1]. Синтез данных электролитов наиболее часто проводят твердофазным методом, который требует спекания при высоких температурах в течение длительного времени. Стоит отметить, что при данных условиях зачастую наблюдается неконтролируемый переход части алюминия из материала тигля в структуру керамики на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ [1, 3]. Так, например, при твердофазном синтезе твердого электролита $Li_6La_3ZrTaO_{12}$ с конечной стадией отжига при 1120 ºС в течение 8 ч, наблюдался переход части Al из тигля в количестве 1.3 масс% Al^{3+}, проводимость данного электролита при комнатной температуре составила – $1.8 \cdot 10^{-4}$ См/см [3]. В ряде работ [4, 5] оксид алюминия вводится дополнительно, в качестве спекающей добавки.

Золь-гель методом синтеза были получены твёрдые электролиты в системе $Li_{7-3x-y}Al_xLa_3Zr_{2-y}Ta_yO_{12}$ (x=0–0.20, y=0.3–0.6). Полученный порошок подвергался поэтапному отжигу на воздухе при температурах 700, 800 и 900 °С в течение 1 ч. Спрессованные образцы (одноосное прессование при давлении 240 МПа) отжигали при 1150 °С в течение 1 ч на воздухе на Pt подожке. Согласно данным РФА полученные твердые электролиты имели кубическую структуру Ia-3d. Для измерения электропроводности в качестве электродов на торцы образцов наносили Ga-Ag пасту. Электропроводность измеряли методом электрохимического импеданса с помощью измерителя Е7-25 (MNIPI, Беларусь) в частотном диапазоне 0.025 – 1000 кГц. Измерения проводили в интервале температур 20 – 180 °С на воздухе. На рисунке представлены температурные зависимости общей литий-ионной проводимости для составов, имеющих наиболее высокие значения проводимости в каждой системе с содержанием Ta^{5+} от 0.6 до 0.3. Интересной особенностью являлось то, что при уменьшении концентрации ионов тантала в структуре

$Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ для достижения оптимального значения проводимости требовалось большее введение ионов Al^{3+}. При этом содержание носителей заряда в структуре твердого электролита колеблется от 6.1 до 6.25 ионов лития на формульную единицу $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$. Максимальные значения общей проводимости достигнуты для состава $Li_{6.15}Al_{0.15}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$ – $2.3 \cdot 10^{-4}$ См/см при 20 °C, в то время как другие составы имеют близкие значения литий-ионной проводимости во всем исследуемом температурном диапазоне.

Полученные в ходе работы твердые электролиты могут быть использованы для создания низко- и среднетемпературных литиевых и литий-ионных источников тока.

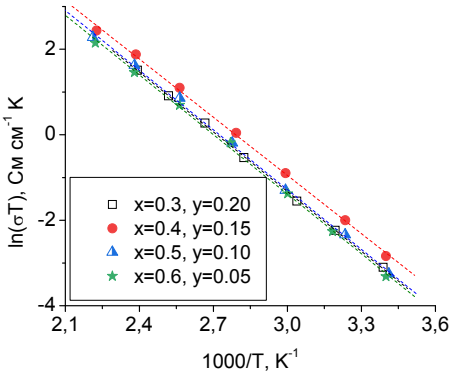


Рисунок. Температурные зависимости электропроводности твердых электролитов в системе $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ (x=0.3-0.5, y=0.05-0.20).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660015.

Список литературы

1. *Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L.S., Murugan R.* // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 88. P. 325–411.
2. *Zheng F., Kotobuki M., Song S., Lai M.O., Lu L.* // J Power Sources. 2018. V. 389. P. 198–213.
3. *Li Y., Wang C.A., Xie H., Cheng J., Goodenough J.B.* // Electrochem. Comm. 2011. V. 13. P. 1289–1292.
4. *Huang M., Shoji M., Shen Y., Nan C.W., Munakata H., Kanamura K.* // J. Power Sources. 2014. V. 261. P. 206–211.
5. *Tsai C.L., Roddatis V., Chandran C. V., Ma Q., Uhlenbruck S. et. al.* // ACS Appl. Mater. Inter. 2016. V. 8. P. 10617–10626.

УДК 544.6.018.462.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕТРОЛИТОВ $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$

Е.А. Ильина[1,*], Е.Д. Лялин[1,2], Б.Д. Антонов[1]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский Федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: ilyina@ihte.uran.ru*

Литийпроводящие твердые электролиты востребованы для создания литиевых и литий-ионных источников тока, широко используемых в портативной электронике, а также в крупномасштабных приложениях, таких как электротранспорт и авиационно-космическая техника. В настоящее время одними из наиболее перспективных твердых электролитов являются керамика на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) с гранатоподобной структурой [1]. Соединение LLZ имеет две структурные модификации – кубическую и тетрагональную. Кубическая структура характеризуется высокими значениями общей литий-ионной проводимости (~10^{-4} См $см^{-1}$ при комнатной температуре), а кроме того данные электролиты являются устойчивыми в контакте с литиевым анодом. Однако исследователями не прекращаются работы по оптимизации состава твердых электролитов на основе LLZ с целью увеличения электропроводности и плотности керамической мембраны [1].

В работе [2] было установлено, что общая литий-ионная проводимость твердых электролитов в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ увеличивается при небольшом введении ниобия и достигает максимального значения ($4.0\cdot10^{-5}$ См $см^{-1}$ при 25 °C) для состава с x=0.25. Поэтому для дальнейшего исследования концентрация Nb была зафиксирована на уровне 0,25 моль и были синтезированы образцы с различными содержанием Al (где y = количество молей Al в номинальной формуле $Li_{6.75-3y}A_yLa_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$); y варьировался от 0,05 до 0,25. Твердые электролиты согласно данным рентгенофазового анализа имели характерную структуру Ia-3d, однако при введении y>0,10 наблюдалось появление примесной фазы в виде $La_2Zr_2O_7$. Это может указывать на нижний предел концентрации по Li (≤6,3 моль Li), необходимой для образования однофазного кубического LLZ. В исследуемой системе твердый электролит $Li_{6.75-3y}A_yLa_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ с y = 0,05 имел самые высокие значения общей проводимости - $6,3\cdot10^{-4}$ и $3,3\cdot10^{-2}$ См $см^{-1}$ при 25 и 150 °C, соответственно. Согласно полученным данным, увеличение проводимости может быть связано с ростом относительной плотности, или уменьшением энергии активации (облегчением ионного транспорта за счёт создания дополнительных вакансий по литию в структуре твердого электролита). Снижение проводимости может быть связано с уменьшением ко-

личества носителей заряда (Li^+) в полученной структуре твердых электролитов $Li_{6.75-3y}A_yLa_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ с большим содержанием алюминия.

Исходя из полученных результатов, была предпринята попытка синтеза твердых электролитов с меньшей добавкой ниобия, для увеличения количества носителей заряда (ионов лития) в исследуемой структуре – составы с x=0,1 и 0,2 в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ были продопированы алюминием. Дифрактограммы твердых электролитов $Li_{6.9-3y}Al_yLa_3Zr_{1.9}Nb_{0.1}O_{12}$ и $Li_{6.8-3y}Al_yLa_3Zr_{1.8}Nb_{0.2}O_{12}$ представлены на рис. 1. Из рис. 1а видно, что даже небольшое введение алюминия помогает полностью стабилизировать кубическую модификацию LLZ для состава с x=0,1. При введении алюминия в твердый электролит с x=0,2 – также были получены твердые электролиты кубической модификации, рис. 1б. Примесь в виде цирконата лантана не наблюдается для всех синтезированных составов, так как для них предел по концентрации лития, который необходим для формирования однофазного продукта, не достигнут. Однако при введении Al = 0,15 в случае обеих исследуемых систем наблюдается появление примеси в виде – $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$, которая зачастую возникает при избытке алюминию в структуре [3].

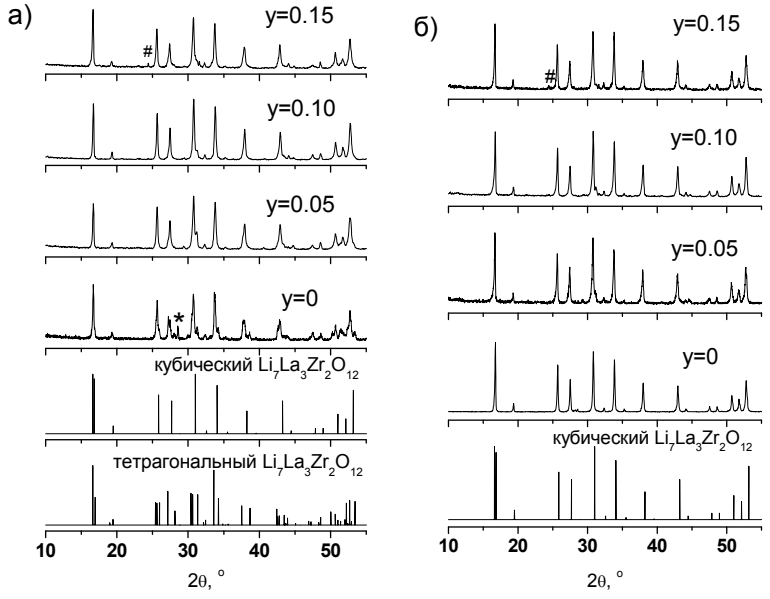


Рисунок 1. Дифрактограммы твердых электролитов $Li_{6.9-3y}Al_yLa_3Zr_{1.9}Nb_{0.1}O_{12}$ (а) и $Li_{6.8-3y}Al_yLa_3Zr_{1.8}Nb_{0.2}O_{12}$ (б). * - $La_2Zr_2O_7$; # - $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$.

На рис. 2 представлены температурные зависимости общей электропроводности исследуемых электролитов, видно, что введение алюминия приводит к повышению литий-ионной проводимости. В обоих случаях (при x=0,1 и 0,2) максимальной проводимостью обладают составы с y=0,1. Полученные значения общей проводимости и энергии активации для наиболее высокопроводящих электролитов в системе $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ (x=0,1-0,25, y=0-0,25) сведены в таблицу 1. Согласно полученным данным твердый электролит $Li_{6.6}A_{0.05}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ обладает наибольшими значениями проводимости и меньшим значением энергии активации среди исследуемых соединений. Таким образом, можно сделать вывод, что в данном случае высокие значения электропроводности обусловлены оптимальным соотношением вакансий по литию и количеством носителей заряда (Li^+) в структуре твердого электролита. Полученные керамические мембраны могут быть использованы в качестве твердых электролитов в литиевых и литий-ионных аккумуляторах.

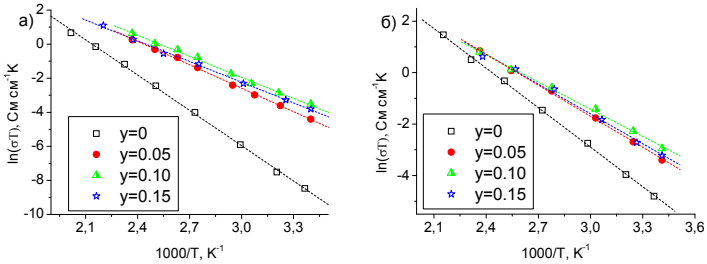


Рисунок 2. Температурные зависимости общей электропроводности образцов $Li_{6.9-3y}Al_yLa_3Zr_{1.9}Nb_{0.1}O_{12}$ (а) и $Li_{6.8-3y}Al_yLa_3Zr_{1.8}Nb_{0.2}O_{12}$ (б), в координатах Аррениуса.

Таблица 1. Значения общей проводимости (σ_t) и энергии активации (E_a) для твердых электролитов $Li_{7-y-3x}Al_xLa_3Zr_{2-y}Nb_yO_{12}$.

Твердый электролит	σ_t при 25 °C, См см$^{-1}$	σ_t при 100 °C, См см$^{-1}$	E_a, кДж моль$^{-1}$
$Li_{6.6}Al_{0.1}La_3Zr_{1.9}Nb_{0.1}O_{12}$	$1.0\cdot10^{-4}$	$1.4\cdot10^{-3}$	35.4 ± 0.8
$Li_{6.5}Al_{0.1}La_3Zr_{1.8}Nb_{0.2}O_{12}$	$2.3\cdot10^{-4}$	$2.0\cdot10^{-3}$	29.2 ± 0.7
$Li_{6.6}Al_{0.05}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$	$6.3\cdot10^{-4}$	$5.0\cdot10^{-3}$	27.2 ± 0.8

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1382.2019.3.

Список литературы

1. *Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L.S., Murugan R.* // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 88. P. 325–411.
2. *Ильина Е.А., Лялин Е.Д., Антонов Б.Д., Панкратов А.А.* // Журн. Прикл. химии. 2019. Т. 92. Вып. 12. С. 1543–1549.
3. *Il'ina E.A., Raskovalov A.A., Shevelin P.Y., Voronin V.I., Berger I.F., Zhyravlev N.A.* // Mat. Res. Bull. 2014. V. 53. P. 32–37.

УДК 538.931

ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА В ГИПОСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УРАНА. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

К.А. Некрасов[1,2*], А.Е. Галашев[2], С.К. Гупта[3]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
[3]*Колледж Святого Ксавьера, Ахмедабад, Индия*
**e-mail: kirillnkr@mail.ru*

В процессе электрохимического восстановления урана из диоксида UO_2 кислород постепенно переходит в окружающую среду (например, в расплав $LiCl–Li_2O$, контактирующий с поверхностью кристалла). Кристалл становится гипостехиометрическим, причём гипостехиометрия в ходе восстановления урана увеличивается вплоть до полного исчезновения кислорода. Скорость выхода кислорода может лимитироваться коэффициентом его диффузии в гипостехиометрическом кристалле UO_{2-x}.

Экспериментальные данные по диффузии кислорода в кристалле UO_{2-x} относятся преимущественно к значениям x в пределах 0.1. [2-4]. Значения коэффициента диффузии кислорода, полученные в работах [2] и [3] для температур, используемых при электрохимическом восстановлении урана (650 °C), различаются на два порядка (находясь в диапазоне от $2\cdot10^{-6}$ до $1\cdot10^{-8}$ см^2/с при $x = 0.03$). При более высоких значениях x порядка 0.2 коэффициент диффузии кислорода измерен только для сравнительно высоких температур 2000–2100 °C [5]. Дополнительную информацию можно получить посредством вычислительного моделирования.

Наряду с первопринципными методами расчёта, остаётся актуальным моделирование кристаллов в рамках классической молекулярной динамики, важным преимуществом которой является возможность изучения больших систем в течение длительной эволюции. Результаты классического моделирования принципиально зависят от выбора потен-

циалов взаимодействия частиц. Для моделирования кристалла UO_2 предложен целый ряд наборов эмпирических потенциалов, оптимизированных для различающихся задач (см., например, обзоры [6-8]). Коэффициенты диффузии кислорода, рассчитываемые с использованием различных потенциалов, могут существенно расходиться. Применимость существующих потенциалов в условиях гипостехиометрии изучена недостаточно. Такое исследование проведено в настоящей работе.

Молекулярно-динамическая модель представляла собой кристаллит UO_{2-x}, имевший форму октаэдра со свободной поверхностью. Заданную стехиометрию обеспечивали удалением из кристалла необходимого количества анионов кислорода, которые выбирали случайным образом. Электронейтральность кристалла сохраняли заменой части ионов U^{4+} на ионы U^{3+} (фактически, эффективные заряды указанных ионов не были обязательно целочисленными). При $x = 0$ кристаллит состоял из 2720 ионов урана и 5440 ионов кислорода.

Взаимодействие собственных ионов кристалла моделировали тремя наборами потенциалов [8-10], с целью сопоставления результатов применения каждого из наборов. Набор I (MOX-07, S. Potashnikov *et al.*, 2011 [8]) характеризуется сравнительно точным воспроизведением как механических и теплофизических характеристик стехиометрического кристалла UO_2, так и энергий его собственного разупорядочения [6]. Набор II (Yakub-09, E. Yakub *et al.*, 2009 [9]) отличается тем, что обеспечивает наиболее точную температуру плавления модельных кристаллов UO_2. Набор III (Busker-02, G. Busker, 2002 [10]), в отличие от потенциалов I и II, использует целочисленные заряды анионов кислорода ($-2e$) и катионов урана ($+4e$), что позволяет, при изучении электрохимической ячейки, моделировать переход ионов кислорода из кристалла UO_{2-x} в расплав LiCl без искусственного изменения их заряда.

На рисунке 1 представлены результаты расчёта коэффициента диффузии кислорода при температуре $T = 650$ °C (923 K) в зависимости от стехиометрии кристалла UO_{2-x}. Видно, что потенциалы I, II и III дают принципиально разные значения коэффициента диффузии, максимальное расхождение которых достигает почти 500 раз.

Наиболее высокие коэффициенты диффузии получены с использованием потенциалов I, самые низкие соответствуют потенциалам III. Потенциалы II позволили получить лучшее совпадение расчёта с экспериментом [3]. Расчёт с потенциалами I также не противоречит эксперименту, учитывая высокие значения коэффициента диффузии, полученные в работе [2]. Потенциалы III явно занижают коэффициент диффузии кислорода, однако воспроизводят наблюдавшуюся в работе [2] тенденцию к понижению коэффициента диффузии с увеличением отклонения состава кристалла от стехиометрии.

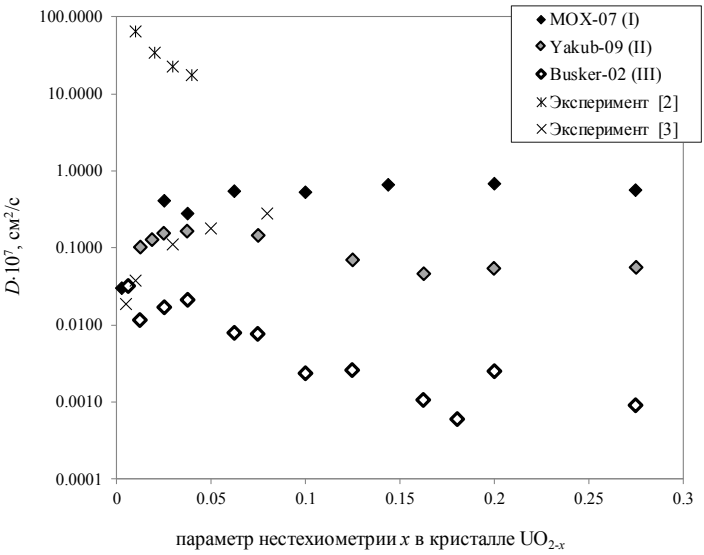


Рисунок 1. Коэффициент самодиффузии кислорода при $T = 923$ K.

В экспериментальной работе [5] показано, что при высоких значениях x (порядка 0.2) коэффициент самодиффузии кислорода практически не зависит от x. Все наборы потенциалов, рассмотренные в настоящей работе, действительно характеризовались, при увеличении x, стремлением модельного коэффициента диффузии к примерно постоянным значениям.

Отметим, что эффективные энергии активации диффузии кислорода E_D, полученные в экспериментах [2] и [3], близки между собой, причём их значения остаются практически постоянными при изменении стехиометрии. В частности, для $x = 0.03$ в работе [2] $E_D = 0.56$ эВ, тогда как в работе [3] $E_D = 0.51$ эВ. Нами при $x = 0.0375$ получены следующие значения энергии активации диффузии кислорода: E_D[I] = 0.57 эВ, E_D[II] = 0.65 эВ, E_D[III] = 0.80 эВ. В квадратных скобках указаны наборы потенциалов. Видно, что с потенциалами I модельная энергия активации диффузии очень близка к эксперименту, с потенциалами II расхождение между экспериментов и расчётом не слишком велико, тогда как потенциалы III явно завышают энергию активации диффузии.

Согласно результатам работы, наборы потенциалов взаимодействия I и II могут корректно описывать диффузию кислорода в гипостехиометрическом кристалле диоксида урана, тогда как потенциалы III характеризуются завышенным значением энергии активации диффузии и, вероятнее всего, существенно занижают коэффициент диффузии кислорода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-52-48008 ИНД_оми. С.К. Гупта благодарит Депатамент науки и технологии (Индия) и РФФИ за поддержку по гранту INT/RUS/RFBR/IDIR/P-6/2016.

Список литературы

1. *Choi E., Kim J., Im H., Choi I., Na S., Lee J., Jeong S.M., Hur J.* // Journal of Nuclear Materials. 2013. V. 437. P. 178–187.
2. *Bayoglu A.S., Lorenzelli R.* // Solid State Ionics. 1984. V. 12. P. 53–66.
3. *Kim K.C., Olander D.R.* // Journal of Nuclear Materials. 1981. V. 102. P. 192–199.
4. *Murch G.E., Catlow C.R.A.* // *J. Chem.* Soc., *Faraday Trans. 2.* 1987. V. 83. P. 1157–1169.
5. *Hayward P.J., George I.M., Kaatz R.A., Olander D.R.* // Journal of Nuclear Materials 1997. V. 244. P. 36–43.
6. *Govers K., Lemehov S., Hou M., Verwerft M.* // Journal of Nuclear Materials. 2008. V. 376. P. 66–77.
7. *Balboa H., Van Brutzel L., Chartier A., Le Bouar Y.* // Journal of Nuclear Materials. 2017. V. 495. P. 67–77.
8. *Potashnikov S.I., Boyarchenkov A.S., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya.* // Journal of Nuclear Materials. 2011. V. 419. P. 217–225.
9. *Yakub E., Ronchi C., Staicu D.* // Journal of Nuclear Materials. 2009. V. 389 (1). P. 119–126.
10. *Busker G.*, Ph.D. thesis, Imperial College, London, 2002.

УДК 538.93

ДИФФУЗИЯ КАТИОНОВ В КРИСТАЛЛЕ ThO_2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

К.А. Некрасов[1,2*], А.С. Боярченков[1], Э.Р. Осанова[1], А.Я. Купряжкин[1], С.К. Гупта[3]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[3]Колледж Святого Ксавьера, Ахмедабад, Индия
**e-mail: kirillnkr@mail.ru*

Запасы природного урана ограничены, в связи с чем перспективно воспроизводство делящихся изотопов с использованием торий-содержащего топлива [1]. По сравнению с диоксидом урана, ThO_2 имеет более высокие теплопроводность и температуру плавления, а кроме того характеризуется пониженной наработкой минорных актинидов, что

позволяет снизить затраты на его переработку и захоронение после реакторного облучения [1]. Обеспечение надёжной и безопасной эксплуатации ториевого топлива требует большого объёма экспериментальных и теоретических исследований, в том числе проведения дорогостоящих исследований при экстремально высоких давлениях и температурах. Актуально проведение вычислительного моделирования, дополняющего такие исследования.

Одним из наиболее информативных методов изучения явлений массопереноса в кристаллах является классическое молекулярно-динамическое (МД) моделирование, позволяющее, в отличие от первопринципных расчётов, исследовать длительную эволюцию больших систем. В настоящей работе проведено МД-моделирование переноса катионов в кристалле диоксида тория.

Исследуемые модельные системы представляли собой изолированный кристаллит ThO_2 в форме правильного октаэдра, состоявший из 5460 частиц. Наличие свободной поверхности обеспечивало естественный приток катионных вакансий в объём кристалла. Модельные времена наблюдения за системой достигали 1.5 микросекунды. Необходимую производительность вычислений обеспечивали распараллеливанием критичных вычислений на графических процессорах архитектуры CUDA с использованием видеокарт NVIDIA GeForce GTX 1080Ti и RTX 2080Ti.

В начале вычислительного эксперимента ионы располагали в узлах идеальной решетки, распределение скоростей ионов соответствовало максвелловскому. Рассмотрен диапазон температур от 3150 до 3600 К. Для поддержания постоянной температуры использовался термостат Берендсена. Интегрирование уравнений движения проводили методом leapfrog с шагом по времени $\Delta t = 5 \cdot 10^{-15}$ с.

При описании взаимодействия ионов были использованы потенциалы взаимодействия собственных ионов в ThO_2, совместимые с предложенным ранее для UO_2 и PuO_2 набором потенциалов MOX-07 [2], который показал хорошие результаты при расчёте теплофизических свойств, моделировании самодиффузии, плавления, распространения трещин [3]. Параметры потенциалов MOX-07, описывающих взаимодействие ионов урана, плутония и кислорода, приведены в работе [2]. Валентное взаимодействие катионов тория между собой принимали равным нулю, аналогично катионам урана и плутония. Потенциал торий – кислород представляли в форме $U(R) = \exp(X - Y \cdot R)$ эВ, где R – расстояние между центрами частиц, $X = 8.075936$, $Y = 3.35$ Å^{-1}.

Рассчитывали коэффициент диффузии катионов D в объёме кристалла, на основании соотношения Эйнштейна

$$D = \frac{\left\langle a^2(t) \right\rangle}{6t}, \qquad (1)$$

где $<a^2(t)>$ – средний квадрат смещения катионов, расположенных внутри центральной сферы, удаленной от границ кристалла не менее, чем на одну постоянную решётки.

Несмотря на применение процедуры компенсации твердотельного вращения кристалла, в течение сотен миллионов МД-шагов накапливался поворот катионной подрешетки вокруг центра инерции, приводивший к недиффузионному увеличению среднего квадрата смещений. Этот эффект учитывали дополнительной процедурой коррекции интегрального поворота, описанной в работе [4]. На рисунке 1 показаны зависимости среднего квадрата смещения, полученные при температуре $T = 3150$ К с использованием коррекции вращения и без нее. Видно, что вращение катионной подрешётки могло завышать расчётный коэффициент диффузии в несколько раз.

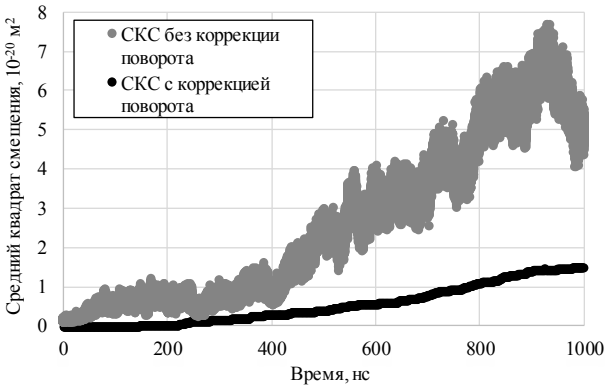


Рисунок 1. Временная зависимость среднего квадрата смещения $<a^2(t)>$ при T=3150 К.

На Рисунке 2 в аррениусовских координатах $\ln D = f(e/kT)$ приведена зависимость рассчитанных коэффициентов диффузии от температуры в диапазоне 3150–3600 К. Значения коэффициента диффузии катионов в указанном интервале температур составили $3 \cdot 10^{-10} \div 9 \cdot 10^{-12}$ см^2/с. При температуре 3600 К модельные кристаллы начинали плавиться (за времена порядка 100 нс). Наклон полученной прямой даёт энергию активации диффузии $E_D = (8.9 \pm 0.2)$ эВ. Экспериментальное значение, рекомендованное в работе [5] для энергии активации диффузии Th в ThO_2, составляет 6.5 эВ. Основным механизмом перемещения катионов при моделировании было движение вакансий с поверхности через объём кристалла.

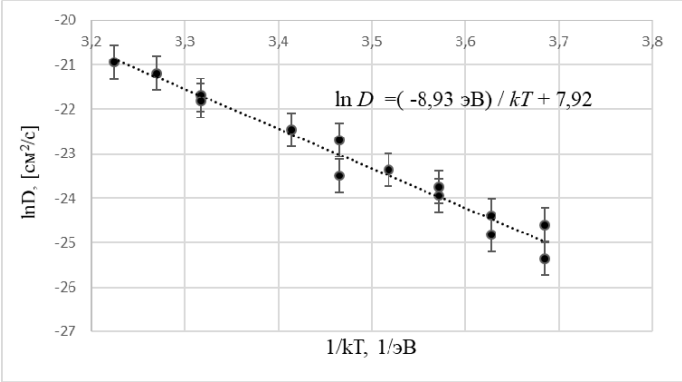


Рисунок 2. Зависимость рассчитанного в работе коэффициента диффузии катионов от температуры

В Таблице 3 приведены энергии собственного разупорядочения ThO_2, рассчитанные статическим методом. Видно, что динамическая энергия активации диффузии катионов понижена относительно энергий образования классических дефектов Шоттки и Френкеля, что качественно соответствует сравнительно низкому экспериментальному значению [5].

Таблица 1. Энергии образования точечных дефектов для предложенного набора потенциалов и оценки из DFT-расчётов.

Источник	AFD, eV	FD, eV	SD, eV
Данная работа	5.3	20.4	14.8
Lu-2012 [6]	6.8	16.7	8.2
Murphy-2014 [7]	5.0	13.7	8.1

Примечание: FD – пара Френкеля в катионной подрешётке, AFD – пара Френкеля в анионной подрешётке, SD – трио Шоттки.

На Рисунке 3 показаны зависимости коэффициента диффузии кислорода, рассчитанные для ThO_2 с теми же потенциалами взаимодействия, которые использованы в настоящей работе для изучения диффузии катионов. Видно, что при значении $e/kT \approx 3.5$ эВ$^{-1}$ (T ≈ 3300 K) начинается суперионный переход.

Заметного изменения энергии активации диффузии катионов тория при суперионном переходе в настоящей работе не зарегистрировано. Для исследования чувствительности диффузии катионов к суперионному переходу необходимо достоверно рассчитывать коэффициенты диффузии при более низких температурах.

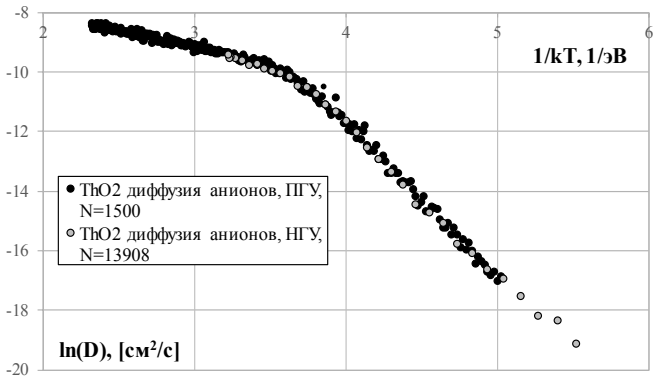


Рисунок 3. Зависимость расчетного коэффициента диффузии кислорода в ThO_2 от температуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-52-48008 ИНД_оми. С.К. Гупта благодарит Департамент науки и технологии (Индия) и РФФИ за поддержку по гранту INT/RUS/RFBR/IDIR/P-6/2016.

Список литературы

1. *David S., Huffer E., Nifenecker H.* // Europhysics News. 2007. V. 38(2). P. 24–27.
2. *Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я.* // ISJAEE. 2007. V. 8(52). P. 43–52.
3. *Balboa H., Van Brutzel L., Chartier A., Le Bouar Y.* // J. Nuclear Materials. 2017. V. 495. P. 67–77.
4. *Popov I.A., Nekrasov K.A., Seitov D.D., Gupta S.K.* // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 2015. P. 020076.
5. *Matzke H.J.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1987. V. 2(83). P. 1121–42.
6. *Lu Y., Yang Y., Zhang P.* // Journal of Physics: Condensed Matter. 2012. V. 24(22). P. 225801.
7. *Murphy S.T., Cooper M.W.D., Grimes R.W.* // Solid State Ionics. 2014. V. 267. P. 80–87.

УДК [54−38’131+546.83’131]:543.424

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $ZrCl_4$ И $HfCl_4$ С PCl_5 И AgCl

А.Б. Салюлев*, Э.Г. Вовкотруб

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: salyulev@ihte.uran.ru*

В ряде технологических процессов используются плавы тетрахлоридов циркония и гафния с хлоридами одновалентных металлов. Поэтому важно иметь достоверные сведения о составе, физико-химических свойствах и характере взаимодействия солевых компонентов. Методами ДТА, тензиметрии и др. установлено существование во всех бинарных системах MCl_4 – MeCl (M = Zr, Hf; Me = Cs – Li) конгруэнтно плавящихся двойных соединений вида $Me_2[MCl_6]$ [1], а нами с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) – новых хлорокомплексов типа $Me[M_2Cl_9]$ [2, 3]. Этот современный спектроскопический метод был применён в настоящем исследовании для уточнения вещественного состава плавов $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с PCl_5 и AgCl с целью выявления возможности образования новых хлорокомплексов.

В работе использовали AgCl квалификации ХЧ. Легколетучие $ZrCl_4$, $HfCl_4$, и PCl_5, синтезированные взаимодействием высокочистых металлов или красного фосфора с сухими HCl или Cl_2, перегоняли в токе того же газа. Смеси соответствующих хлоридов сплавляли в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах. Спектры КРС анализируемых образцов регистрировали под микроскопом марки “Leica DMLM” спектрометра “Renishaw U1000” (Великобритания), оборудованного нотч-фильтром и CCD камерой (Ar^+ – лазер, мощность до 25 мВт, объективы ×20, ×50) через стенки запаянных реакционных ампул или стеклянных микрокювет. Подробнее методика проведения спектроскопических исследований описана в работах [2–4].

Наши спектроскопические исследования плавов $ZrCl_4$ с PCl_5 различных составов подтверждают литературные сведения [5, 6] о существовании двух хлорокомплексов $2PCl_5 \cdot ZrCl_4 = 2[PCl_4]\cdot[ZrCl_6]$ и $PCl_5 \cdot ZrCl_4 = [PCl_4]\cdot[ZrCl_5]$, поскольку в спектрах присутствуют полосы соответствующих комплексных ионов $[PCl_4]^+$ (T_d): $\nu_1(A_1)$ – 456, ν_2 (E) – 177, ν_3 (F_2) – 659, ν_4 (F_2) – 251 см$^{-1}$, $[ZrCl_6]^{2-}$ (O_h): $\nu_1(A_{1g})$ – 313, ν_5 (F_{2g}) – 154 см$^{-1}$ и $[ZrCl_5]^-$ (D_{3h}): $\nu_1(A_1')$ – 357, ν_2 (A_1') – 303, ν_6 (E′) – 177, ν_8 (E′′) – 159, 150 и 105 см$^{-1}$. Их колебательные частоты близки к представленным в работе [6].

В плавах родственной бинарной системы $HfCl_4$ – PCl_5, сведений о которой в литературе нет, нами выявлено существование комплексных соединений того же типа: $2[PCl_4]\cdot[HfCl_6]$ и $[PCl_4]\cdot[HfCl_5]$. Анионные

группировки $[HfCl_6]^{2-}$ (O_h) и $[HfCl_5]^{-}$ (D_{3h}) этих кристаллических соединений в спектрах КРС имеют следующие наборы колебательных частот: (321, 157) и (350, 313, 296, 165, 150, 115) $см^{-1}$, соответственно.

В плавах пентахлорида фосфора как с $ZrCl_4$, так и с $HfCl_4$ при высоких (более 50 мол. %) концентрациях соответствующего тетрахлорида нами установлено образование новых комплексных соединений $[PCl_4]\cdot[Zr_2Cl_9]$ и $[PCl_4]\cdot[Hf_2Cl_9]$. В спектрах этих соединений (рис. 1) присутствуют полосы входящих в их состав катионных $[PCl_4]^{+}$ (T_d): 456, 177, 659 и 251 $см^{-1}$ и анионных $[Zr_2Cl_9]^{-}$ (D_{3h}) и $[Hf_2Cl_9]^{-}$ (D_{3h}) группировок, имеющих КРС-активные колебательные частоты соответственно вблизи 384, 357, 307, 251, 177, 165 (плечо), 122, 110 (плечо) и 371, 352, 308, 251, 177, 165, 149, 132, 125, 119 $см^{-1}$ [2, 3, 6, 7]. В группировках $[M_2Cl_9]^{-}$ октаэдрические координационные группы MCl_6 (M = Zr, Hf) соединены попарно через общую грань тремя галогенными мостиками.

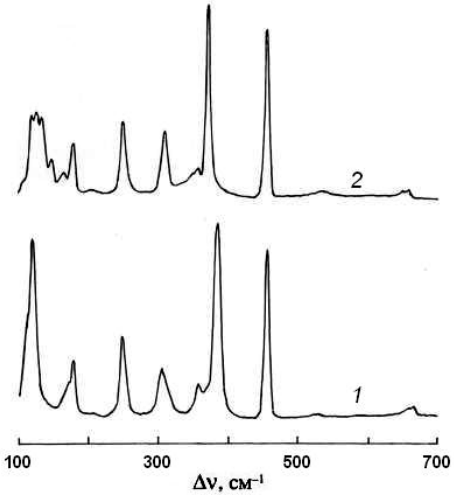


Рисунок 1. Спектры КРС кристаллических соединений $[PCl_4]\cdot[Zr_2Cl_9]$ (1) и $[PCl_4]\cdot[Hf_2Cl_9]$ (2).

В солевых плавах систем $ZrCl_4$ – AgCl и $HfCl_4$ – AgCl с помощью КРС-спектроскопии в настоящей работе удалось выявить, наряду с одним известным – $Ag_2[ZrCl_6]$, новые хлорокомплексы $Ag_2[HfCl_6]$, $Ag[Zr_2Cl_9]$ и $Ag[Hf_2Cl_9]$ подобные $Me_2[MCl_6]$ и $Me[M_2Cl_9]$ в изученых ранее бинарных системах MCl_4 – MeCl (M = Zr, Hf и Me = Cs ÷ Li) [2, 3, 7]. Соединения $Ag[Zr_2Cl_9]$ и $Ag[Hf_2Cl_9]$ содержат анионные группировки одинакового типа $[M_2Cl_9]^{-}$ симметрии D_{3h} и имеют характеристические наборы КРС-активных колебательных частот вблизи 388, 317, 256, 172,

158 и 128 см$^{-1}$ – для $Ag[Zr_2Cl_9]$ и 371, 316, 257, 177, 157 и 130 см$^{-1}$ – для $Ag[Hf_2Cl_9]$ (рис. 2).

Кроме того, в плавах присутствуют кристаллические соединения $Ag_2[ZrCl_6]$ и $Ag_2[HfCl_6]$, содержащие искажённые октаэдрические комплексные анионы $[ZrCl_6]^{2-}$ и $[HfCl_6]^{2-}$, имеющие в спектрах КРС по три полосы с частотами, соответственно, 327, 180, 150 и 335, 194, 172 см$^{-1}$.

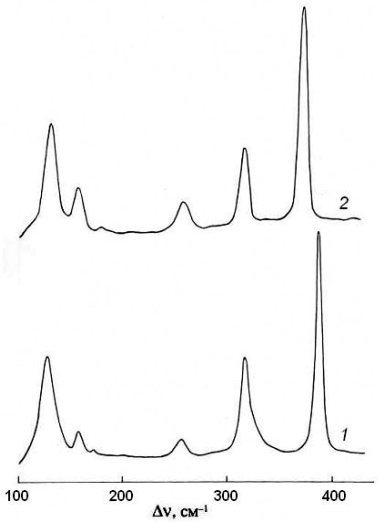


Рисунок 2. Спектры КРС новых кристаллических соединений $Ag[Zr_2Cl_9]$ (1) и $Ag[Hf_2Cl_9]$ (2).

Таким образом, проведённые с помощью современного инструментального метода вещественного анализа исследования взаимодействия тетрахлоридов циркония и гафния с хлоридами фосфора(V) и серебра, позволили существенно дополнить имевшиеся знания о составе продуктов протекающих реакций и солевых плавов. Выявлено образование нескольких новых комплексных соединений и зарегистрированы впервые их спектроскопические характеристики.

Список литературы

1. Металлургия циркония и гафния: Под ред. *Л.Г. Нехамкина*. М.: Металлургия. 1979. 208 с.

2. *Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н.* // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. с. 168–171.

3. *Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н.* // Расплавы 2008. № 3. С. 45–49.

4. *Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.* // Проблемы спектроскопии и спектрометрии/ Вуз.-Акад. сборник науч. тр. Екатеринбург: УрФУ. 2020. Вып. 43. С. 58–66..
5. *Чиканова М.К.* // Ж. общей химии. 1976. Т. 46. С. 2170–2171.
6. *Demiray A.F., Brockner W.* // Monatsh. Chem. 1980. V. 111. S. 21–27.
7. *Photiadis G.M., Papatheodorou G.N.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. № 10. P. 981–989.

УДК 541.13

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ И (ДЕ)ИНТЕРКАЛЯЦИИ НАТРИЯ В $NaMR(MoO_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ НАСИКОН

А.В. Сердцев*, Н.И. Медведева

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: alexander.serdtsev@urfu.ru*

Полианионные соединения натрия в последнее время привлекают исследователей как перспективные материалы для натриевых источников энергии – более дешевой альтернативы литиевым батареям и аккумуляторам [1,2]. Соединения со структурой НАСИКОН (NASICON – NA Super Ionic CONductor) [3] имеют трехмерную сеть каналов, позволяющих диффузию ионов натрия. НАСИКОН-молибдаты Na1-xMg1-xR1+x(MoO4)3 (R = Cr, Fe; x = 0, 0.3) согласно [4], Na1-xMg1-xR1+x(MoO4)3 имеют преимущественно ионную проводимость до 10–2 Ом–1см–1 при 600°C. Изоструктурные Na1-xNi1-xR1+x(MoO4)3 (R = Cr, Fe; x = 0, 0.3) [5,6] также имеют высокую проводимость.

В данной работе проведено первопринципное моделирование диффузии и (де)интеркаляции натрия в NaMR(MoO4)3 (M = Mg, Ni; R = Cr, Fe) со структурой НАСИКОН. Расчеты выполнены в программе VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [7]. Использовались приближения GGA (PBE) [8] и GGA+U в формализме Дударева [9] с эффективным параметром Хаббарда Ueff= U–J (U и J соответствуют кулоновскому и обменному электронным взаимодействиям). Релаксация атомных координат проводилась минимизацией атомных сил градиентным методом [10] до достижения сил на всех атомах в ячейке менее 0.02 eV/Å. Расчеты проведены при экспериментальных параметрах решетки [4–6].

Расчеты показали, что во всех молибдатах более предпочтительным является упорядочение. Разница с ФМ упорядочением составила не более 0.03 эВ/ф.е. Магнитные моменты, рассчитанные в схеме GGA (GGA+U), равны 2.5 (2.8), 4.0 (4.3) и 1.6 (1.8) μB для хрома, железа и никеля, соответственно, независимо от магнитного упорядочения. Плотности состояний NaMR(MoO4)3 (M = Mg, Ni; R = Cr, Fe) были исследова-

ны в предположении ФМ и АФМ упорядочений магнитных моментов хрома, железа и никеля. Согласно GGA-ФМ расчетам, запрещенная зона исследуемых молибдатов составила от 0.39 эВ в NaNiFe(MoO4)3 до 1.10 эВ в NaMgCr(MoO4)3. Применение схемы GGA+U увеличивает ширину запрещенной щели на 1.5–1.7 эВ. Разница между ФМ и АФМ упорядочениями в ширине запрещенной щели составила не более 0.3 эВ.

Диффузия натрия в структуре НАСИКОН была исследована в рамках метода NEB (Nudged Elastic Band) [11]. Получены величины барьеров от 0.37 до 0.89 эВ в зависимости от состава и локального окружения пути. Установлено, что барьер диффузии всегда выше вблизи M атомов, чем вблизи R атомов. Показано, что применение метода GGA+U вместо GGA изменяет величины барьеров на 0.01–0.11 эВ.

Согласно GGA+U расчетам, экстракция натрия происходит при напряжении 4.7–5.7 В, что превышает операционный предел существующих электролитов. Для применения в качестве катодных материалов молибдаты NaMR(MoO4)3 должны быть модифицированы, например, путем легирования или нанесения нанопленок. Интеркаляция натрия происходит при значительно меньшем напряжении.

Проведенные расчеты показали, что исследованные соединения являются перспективными материалами для изготовления катодов для натриевых батарей.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (Проект № 18-12-00395).

Список литературы

1. *Chen L. et al.* // Adv. Sust. Sys. 2018. V. 2. P. 1700153.
2. *Watanabe E. et al.* // Chem. Rec. 2019. V. 19. P. 792–798.
3. *Hong H.Y.P.* // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 173–182.
4. *Котова И.Ю., Кожевникова Н.М.* // ЖПХ 2003. Т. 76. С. 1614–1618.
5. *Кожевникова Н.М., Имехенова А.В.* // ЖНХ 2006. Т. 51. С. 589–592.
6. *Кожевникова Н.М., Имехенова А.В.* // ЖНХ 2009. Т. 54. С. 695–700.
7. *Blöchl P.E.* // Phys. Rev. B 1994. V. 50, P. 17953–17979.
8. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
9. *Dudarev S. L. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 1505–1509.
10. *Bylander D. M., Kleinman L., Lee S.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 1394–1403.
11. *Jonsson H., Mills G., Jacobsen K.W.* // Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations / ed. B.J. Berne, G. Ciccotti, D.F. Coker. Singapore: WORLD SCIENTIFIC, 1998. C. 385–404.

УДК 544.6

КОМПОЗИЦИОННАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДОВ

Ю.Н. Ушакова[1*], Л.А. Калинина[1], М.А. Пентин[1], Е.В. Кошелева[1], И.В. Мурин[2]

[1]Вятский государственный университет, Киров, Россия
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
**e-mail: ushakova@vyatsu.ru*

Получение полупроводниковых сульфидов и исследование их свойств при контролируемом изменении содержания серы методом кулонометрического титрования в сочетании с методом ЭДС требует исследования твердоэлектролитных мембран с проводимостью ионов серы. Во избежание поляризации ионселективная мембрана должна обладать высокой ионной проводимостью. Известные сульфидпроводящие гомогенные твердые электролиты $MeLn_2S_4$-Ln_2S_3, исследованные в работах [1, 2], при высоком вкладе ионной составляющей проводимости характеризуются относительно низкой электропроводностью. Допирование базисных ионных солей $MeLn_2S_4$ гетерогенной добавкой дисульфида циркония повышает электропроводность композитов на полтора-два порядка величины [3]. Использование таких композитных материалов в составе ЭХЯ для кулонометрического титрования нестехиометрических сульфидов возможно лишь при условии сохранения в них проводимости ионов серы, присущей базисному ТЭ.

В работе изучается вклад ионной проводимости в общую электропроводность метакомпозита (100-x) мол.% CaY_2S_4 – x мол.% ZrS_2 , определяется природа ионной проводимости и рассматривается возможный механизм дефектообразования и ионного переноса. Апробирована возможность применения композита, содержащего 20 мол.% ZrS_2, в составе ЭХЯ для определения ширины области гомогенности нестехиометрического сульфида кадмия, выявлено преимущество по сравнению с базисным тиоиттратом кальция.

Базисную соль и допант получали высокотемпературным сульфидированием сероуглеродом из оксидных прекурсоров, синтез которых, на основании данных [3], осуществляли керамическим способом. Композиционные материалы получали путем спекания базисной ионной соли и допанта в атмосфере аргона. Все синтезированные сульфидные материалы аттестованы методами РФА, СЭМ и ЭЗМА с функцией картирования, а также ДТА и ТГА.

При добавлении свыше 5 мол.% гетерогенной добавки обнаружена фаза Y_2ZrS_5, которая образуется за счет твердофазного взаимодействия тиоиттрата кальция с дисульфидом циркония на границе двух фаз, при этом может происходить дефектообразование по типу

$$Y_2ZrS_5 \leftrightarrow 2V_Y^{///} + V_{Zr}^{////} + 5V_S^{\cdot\cdot}, \quad (1)$$

в результате чего вдоль границ зерен осуществляется ионный перенос по вакансионному механизму. Импедансспектрометрические исследования показали, что электропроводность метакомпозита увеличилась по сравнению с базисным ТЭ на 1,5 – 2 порядка в зависимости от состава за счет ионного переноса по межфазным границам.

Вклад ионной составляющей в общую проводимость образцов композита исследовался методом ЭДС в химических цепях с апробированными ранее [4] электродами в атмосфере аргона в ячейке с разделенным пространством.

В электролитическом интервале температур средние ионные числа переноса ($\bar{t}_i \pm 0{,}05$) с увеличением содержания полупроводниковой добавки проходят через максимум, отвечающий образцу CaY_2S_4-20 мол.% ZrS_2, и слегка понижаются при увеличении температуры.

Разделение ионной составляющей на катионную и анионную проводили путем измерения ЭДС концентрационных цепей с переносом [5], обратимых относительно ионов серы (E_S)

$$C \mid Fe \mid FeS \mid CaY_2S_4 \mid CaY_2S_4 - x \text{ мол. \% } ZrS_2 \mid FeS \mid Fe \mid C \quad (2)$$

и иттрия (E_Y)

$$C \mid Y \mid CaY_2S_4 \mid CaY_2S_4 - x \text{ мол. \% } ZrS_2 \mid Y \mid C \quad (3)$$

Ионные числа переноса катионов ($t_{кат} \pm 0{,}02$) и ($t_S^{2-} \pm 0{,}02$) рассчитывали с учетом зависимости E_S - E_Y. Данные каждой точки получены в результате измерения ЭДС не менее 20 ячеек.

$$t_{кат.} = \left[\left(\frac{dE_Y}{dE_S} - 1\right) \cdot q_{Ca} \cdot q_Y\right]^{-1}, \quad (4)$$

$$t_{S^{2-}} = 1 - t_{кат.} \quad (5)$$

Таблица. Ионные числа переноса метакомпозита (100-x) мол.% CaY_2S_4-x мол.% ZrS_2.

Состав, x мол.% ZrS_2	Температура, К								
	643			673			703		
	$\bar{t}_i$	$t_{кат.}$	$t_{S^{2-}}$	$\bar{t}_i$	$t_{кат.}$	$t_{S^{2-}}$	$\bar{t}_i$	$t_{кат.}$	$t_{S^{2-}}$
2	0,85	0,25	0,75	0,77	0,20	0,80	0,75	0,18	0,82
5	0,60	0,25	0,75	0,58	0,30	0,70	0,52	0,18	0,82
20	0,98	0,20	0,80	0,88	0,20	0,80	0,87	0,20	0,80
40	0,71	0,16	0,84	0,60	0,19	0,81	0,56	0,17	0,83

Эксперимент показал, что сульфидионная проводимость в композите на основе тиоиттрата кальция сохраняется, однако кроме проводимости ионов серы появляется катионная проводимость. Природу и механизм катионной проводимости предстоит изучать. Кроме того, подтвердилось, что введение в базисный ТЭ 20 мол.% допанта обеспечивает наиболее стабильный вклад сульфидионной проводимости.

Совокупность данных об электропроводности, вкладе и природе ионной проводимости позволили рекомендовать композит состава CaY_2S_4 – 20 мол.% ZrS_2 для использования в качестве сульфидпроводящей мембраны в различных электрохимических устройствах.

Сульфидпроводящий композит CaY_2S_4 – 20 мол.% ZrS_2 апробировали в составе ЭХЯ с нестехиометрическим полупроводниковым сульфидом кадмия.

Для проведения кулонометрического титрования использовали электрохимическую ячейку с разделенным газовым пространством. Процесс проводили в температурном интервале 643-723 К, являющимся электролитическим для композита.

(-) C / PbS, S / CaY_2S4 – 20 мол.% ZrS_2 / MeS с дефицитом серы / C (+) (6)

(-) C / MeS с избытком серы / CaY_2S_4 – 20 мол.% ZrS_2 / PbS, S / C (+) (7)

В качестве измерительного электрода (MeS) использовали спрессованные таблетки сульфида кадмия квалификации «осч» с дефицитом (6) или с избытком (7) серы. В ячейке (6) происходил ввод серы в исследуемый нестехиометрический сульфид (MeS) с дефицитом серы, в ячейке (7) – вывод серы из (MeS) с избытком серы. Для ячеек (6) и (7), при условии сульфидионной проводимости мембраны, характерно катодное растворение серы, а анодный процесс сводится к взаимодействию с избытком металла анода. По результатам измерения ЭДС ячейки (6) ширина области гомогенности составила $1{,}81 \cdot 10^{-4}$ ат. доли серы и $4{,}18 \cdot 10^{-4}$ ат. доли кадмия. По данным, полученным в ячейке (7), ширина области гомогенности достигает $1{,}20 \cdot 10^{-4}$ ат. доли серы и $5{,}69 \cdot 10^{-4}$ ат. доли кадмия. Полученные сведения о характере и протяженности области гомогенности сульфида кадмия сопоставимы с данными, полученными методом кулонометрического титрования с мембраной из гомогенного сульфидпроводящего ТЭ CaY_2S_4 – x мол.% Y_2S_3 [1], и характеризуется тем же порядком величины ширины области гомогенности, что и рассчитанная методом гетерогенных равновесий – $8{,}44 \cdot 10^{-4}$ ат. доли [6].

Использование в качестве ионселективной мембраны вместо гомогенного сульфидпроводящего ТЭ композиционного материала в 1,5 – 2 раза уменьшает временные затраты на эксперимент, повышая экономическую эффективность получения полупроводников с заданными составом и свойствами.

Список литературы

1. *Михайличенко Т.В., Калинина Л.А., Кошелева Е.В., Пентин М.А., Андреев М.В., Ушакова Ю.Н. //* Вестник ТвГУ 2017, №4, с.102-112.
2. *Калинина Л.А., Михайличенко Т.В., Ушакова Ю.Н., Клындюк А.И., Красуцкая Н.С.//* Известия национальной академии наук беларуси. Серия химических наук. Минск, 2015, №3, с. 5-10.
3. *Pentin M.A., Ananchenko B.A., Kalinina L.A., Kosheleva E.V., Ushakova Yu.N., Murin I.V. //* Russian Journal of Electrochemistry, 2019, V.55, N 8, P. 785-795.
4. *Калинина Л.А., Широкова Г.И., Лялина М.Ю., Чернов С.В., Мурин И.В.*// Сб. научных трудов «Электродика твердотельных систем». 1994, с.18-30.
5. *Чеботин В.Н., Перфильев М.В.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978.
6. *Третьяков Ю.Д.* Химия нестехиометрических окислов. М.: МГУ, 1974.

УДК 544.032.4, 621.785.36, 543.442.2

ПОСТКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ФАЗЫ ПИРОХЛОРА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В СИСТЕМАХ ZrO_2 - R_2O_3 (R=La, Sm, Gd)

Л.Н. Фомина[1*], М.В. Ананьев[1], В.Н. Стрекаловский[**],С.Ф. Пальгуев[**]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,Екатеринбург, Россия*
**e-mail: l.fomina@ihte.uran.ru*
*** с благодарной памятью*

Оксидные материалы со структурой пирохлора, особенно на основе цирконатов редкоземельных элементов, находят всё новые возможности их применения, прежде всего, при решении столь актуальных проблем, как создание топливных ячеек [1, 2] и матриц для хранения радиоактивных отходов [3]. В оксидных системах при образовании фазы со структурой пирохлора(пр. гр. Fd3m), рассматриваемой как упорядоченное производное от структурыкислорододефектного флюорита (пр. гр. Fm3m), на рентгенограммах образцовнаблюдаются сверхструктурные к спектру флюорита линии обычно с hkl вида 111, 311, 331, 422, 511/333, 531 и др. [4, 5]. Согласно [6], для стабильной фазы пирохлора относительная интенсивность(J) линиис hkl=331 всегда выше той же с hkl=311. При слабом проявлении сверхструктурных линий оценочное значение для фазового состояния образцов может иметь рассмотрение взаимодействияс кислородом газовой среды [7], проведенного по уникальной изо-

топной методике [8, 9], поведения изотерм суммарной электропроводности [10], а также данных резонансного рентгеновского рассеивания [11] и романовской спектроскопии [12]. Результаты исследований трехионныхцирконатов редкоземельных элементов (Р.З.Э.) [13] и областей их гомогенности [10], выполненных на образцах, полученных через соосаждение гидроокисей и закалённых от окончательной температуры их спекания 1000 – 1600 °С, что в случае некоторых Р.З.Э.– вблизи верхней границы превращения пирохлор (П)⇄флюорит(Ф)[14]показали при использовании указанных методов промежуточное фазовое состояние, обусловленное диффузионным характером процесса порядок⇄беспорядок. Это вводит понятиеразной степени пирохлорного типа упорядочения, которая находит структурное объяснение в [15].

Целью настоящей работы является исследование условий пирохлорного упорядочения в системах ZrO_2-R_2O_3 (R=La, Sm, Gd) вблизи стехиометрических соединений $R_2Zr_2O_7$ (R_2O_3 ~ 33,3 мол.%) непосредственно в процессе синтеза оксидов через нагревание соосажденныхгидроокисей на воздухе, что имеет практическое значение при получении материалов заданной структуры.

Для синтеза составов 25,0-41,0 мол.%. La_2O_3 и 32,0-34,5 мол.% Sm_2O_3 или Gd_2O_3 исходными реактивами служили нитрат цирконила, азотнокислый лантан (соли марки «ч.», в ряде опытов – «х.ч.»), полуторные окислы самария и гадолиния (содержание основного вещества 99,5%). Осадителем нитратных растворов служил водный раствор аммиака («х.ч.»). С целью сравнения из подсушенных при 80 ° С – 20 ч порошковых осадков готовились две партии таблеточных прессовок: I – оставленные без предварительного отжига и II – отожжённые при а) 650 °С – 15 ч и б) 700 ° С – 10 ч. Исследование последовательности изменения фазового состояния образцов при их непрерывном нагревании проводилось с помощью высокотемпературного рентгенографирования(ВТР), позволяющего более точно определять наличие фаз, соответствующих данной температурной стадии. Рентгенограммы снимались через каждые 100°при нагревании прессовок со скоростью 3°/мин до 1400-1500°С на дифрактометре типа УРС-50ИМ, снабженном высокотемпературной приставкой, вK_αCu–монохроматизированном излучении в интервале 6–32° по Θ со скоростью 4°/мин. Уточненное положение дифракционных максимумов устанавливалось путём построения профиля линии по точкам [16].

Согласно данным ВТР температурный интервал интенсивной кристаллизации фазы пирохлора составляет для образцов систем ZrO_2-La_2O_3 (II – а и – б партии) 600-900 °С, ZrO_2-Sm_2O_3 (I, II –б партии) 800-1100 °С и ZrO_2-Gd_2O_3 (I, II – б партии) 1000-1200 °С. Последние интервалы соответствуют низкотемпературному фазовому переходу «метастабильный флюорит – пирохлор», который отсутствует для образцов системы

ZrO_2-La_2O_3 в силу кристаллизации первоначально только одной упорядоченной фазы.

В зависимости от состава 32,0-34,5 мол.% R_2O_3 температурная область гомогенности фазы пирохлора определяется для систем ZrO_2-La_2O_3 с 1000-1300 °С (II – б партия), ZrO_2-Sm_2O_3 с 1000-1300 °С (I партия), ZrO_2-Gd_2O_3 с 1100-1300 °С (I партия). Отдельно взятые составы с Sm_2O_3 и Gd_2O_3 II – б партиейбыли однофазные ~ на 100-200 ° ранее, чем те же из I партии. В образцах с Gd_2O_3 по сравнению с теми же с Sm_2O_3 следы фазы Ф сохранялись до более высоких температур, что препятствовало наступлению однофазности. Смотря по J331>J311, температуры наступления стабильности структуры пирохлора практически совпадают с однофазностью образцов.

Наблюдаемые температурные зависимости от величины ионного радиуса согласуются с [17] и обусловлены с одной стороны скоростью диффузии катиона Р.З.Э.в ZrO_2, с другой – вероятностью связывания Р.З.Э. в цирконаты.

Наиболее интересен факт, неимеющий экспериментального аналога, что для составов вблизи цирконатов$R_2Zr_2O_7$ в условиях непрерывного нагревания образцов при температурах выше температур интенсивной кристаллизации фазы пирохлора и выше температур наступления однофазности для образцов с La_2O_3 не более, чем на 300 °(II – б партия), с Sm_2O_3 на ~ 100 ° (I партия) или совпадающих – с Sm_2O_3 (II – б партия), с Gd_2O_3 (I и II – б партии) был получен рентгеновский спектр, пополненный относительно известного спектра пирохлора за счёт появления добавочных линий с hkl=220,422 и 620 (рис.1), разрешенных правилом отбора для Fd3m структурного типа [4].

Согласно [18], число линий, допускаемых правилом «погасания», для структуры пирохлора увеличивается с ростом степени её упорядочения. Такая возможность требует значительных затрат энергии, что и может реализоваться с повышением температуры. Для предварительно прокаленных образцов (II – б партии) данный процесс менее затруднен. Условием наблюдаемого упорядочения фазы пирохлора, по-видимому, остаётся наличие в её структуре достаточного количества вакансий кислорода [5]. В согласии с чем данный процесс не наблюдается при содержании La_2O_3 менее 30,5 мол.% и, наоборот, имеет место сразу после кристаллизации фазы пирохлора вне зависимости от однофазностиобразцов для 39,5-41,0 мол.%La_2O_3 (II – б партия). Отмечаемая усредненная относительно составов разных систем и различающихся предварительной термической подготовкой последовательность J220≥J422≥J331 может указывать на метастабильность более высокой степени упорядочения фазы пирохлора. Отжиг составов при 1400 °С –3-8 ч приводят к обычной рентгеновской картине структуры пирохлора, что, по-видимому, определяется установлением равновесного состояния,в том числепо кислороду с газовой средой [7].

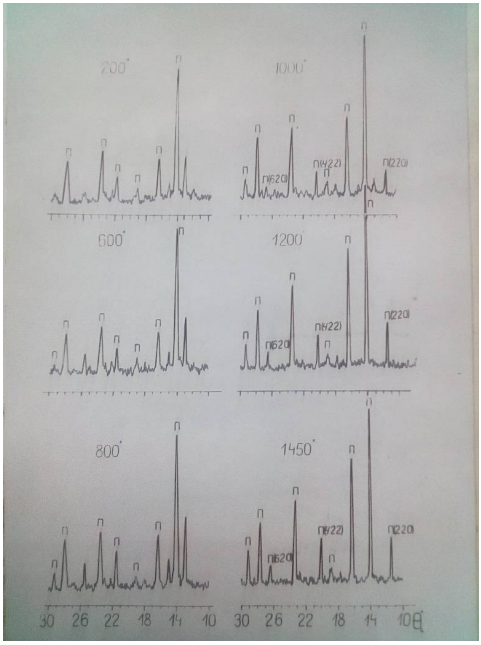


Рисунок 1. Рентгенограммы, полученные в процессе нагревания продукта соосаждения гидроокисей циркония и лантана с 40,5 мол.% La_2O_3 II – б партия.

Возможность наблюдения более высокой степени пирохлорного упорядочения вне стационарного теплового режима предопределена диффузионным характером протекания процессов при формировании фазы пирохлора, что должно учитываться при синтезе пирохлорных оксидов с заданными свойствами. Кроме того, полученный результат имеет научный интерес с точки зрения изучения особенностей упорядочения фазы пирохлора в высокодисперсном материале.

Список литературы

1.*Toyoura K., Nakamura A., Matsunaga K.* // J. Phys.Chem. C. 2015. V. 119. P.8480-8487.
2. *Антонова Е.П., Ананьев М.В., Фарленков А.С.,Тропин Е.С., Ходимчук А.В., Поротникова Н.М.*// Электрохимия. 2017. Т. 53.№ 6. С. 731-738.
3. *Ewing R.C., Weber W.J., Lian J.* //J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 5949.
4. *Roth R.S.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1956. V. 56. № 1. P. 17.
5. *Collonguess R.* // Ann. Chim. 1963. V. 8. P. 395.
6. *Perez-y-Jorba M.* // Ann. Chim. 1962. V. 7. P. 479.
7. *Antonova E.P., Farlenkov A.S., Tropin E.S., Eremin V.A., Khodimchuk A.V., Ananyev M.V.* // SolidState Ionics. 2017. V. 306. P. 112-117.

8. *Kurumchin E.Kh., Ananyev M.V.,Vdovin G.K., Surkova M.G.*// Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. P. 205-211.
9. *Ananyev M.V., Kurumchin E.Kh.* // Russ. J. Phys. Chem. 2010. V. 84. P. 1039-1044.
10. *Фомина Л.Н., Пальгуев С.Ф.* // Журнал неорганической химии. 1977. Т. 22. Вып. 2. С. 326-330.
11. *Wilkinson A.P., Cheetham A.K., Tang S.C., Reppart W.J.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. № 20. P. 1485.
12. *Popov V.V., Menushenkov A.P.,Yaroslavtsev A.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. № 1. P. 669-679.
13. *Попов В.В., Царенко Н.А., Ястребцев А.А., Менушенков А.П.* // Цветные металлы. 2019. № 7. С. 61-66.
14. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин Б.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Л. “Наука”. 1969.
15. *Moriga T., Yoshiasa A., Kanamaru F.et al.* // Solid State Ionics. 1989. V. 31. P.319-328.
16. *Хейкер Д.М. и Зевин Л.С.* Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физико- математическая литература. 1963.
17. *Глушкова В.Б.* // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. 1972. Т. 8. С. 536.
18. *Пятенко Ю.А.* // Кристаллография. 1959. Т. 4. Вып. 2. С. 204.

Секция III

Электрохимия межфазных границ и электродных процессов

UDC 54-143:532.64

ELECTROWETTING BEHAVIOR OF GOLD ELECTRODE AND ALKALI HALIDE MELTS

E.V. Kirillova, V.P. Stepanov*

Institute of High-Temperature Electrochemistry, Yekaterinburg, Russia
**e-mail: v.stepanov@ihte.uran.ru*

The objectives of this study are to measure the contact angle between the gold surface and lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium chloride melts, to establish the dependence of the wetting angle on the electric potential and the composition of the salt phase. This system is used as a valid model object because the salt phase consists of the same anion but different cations with various diameters between which the long-range Coulombic forces dominate. The results obtained in this work will help to understand the role of the electric potential and the cation size on the wetting angle formation and to formulate an approach for interpreting the experimental data.

The contact angles were obtained using the meniscus weight method based on the Yung equation $0=\sigma_{sv} - \sigma_{sl} - \sigma_{lv} \cos \Theta$, which shows the wetting angle dependence on the surface free energies, σ_i, of the following three contacting phases: solid, liquid and vapor. The difference $\sigma_{sv}-\sigma_{sl}$ is determined by the difference between the weights of the sample hanging freely above the liquid under study, P_0, and of the same sample touching the melt surface, P, normalized by the unit wetting perimeter, L. According to the Yung equation, the angle $\Theta = \text{arc cos } (P - P_0) / \sigma_{lv} L$. The scheme of installation and the procedure for measuring were described in detail in previous work [1]. In calculations of Θ, data on the surface tension of the salt melts were used [2].

Figure 1 shows the values of the wetting angle Θ relative to the electrode potential E. The profile of the dependence of the wetting angle on the electrode potential changes from salt to salt. In the cathodic potential region, all systems behave in the same way: when the potential shifts in a positive direction, the wetting angle increases, reaches its maximum value and then begins to decrease. The maximum wetting angle potential can be identified as the zero charge potential (zcp) of the gold electrode in the corresponding salt. At potentials more positive than zcp, the wetting angle decreases with increasing potential over the whole investigated interval of polarizations for the system with lithium and sodium halides. This effect also occurs for the melts of potassium and cesium halides but only at a small distance from the zcp. However, such a course of Θ–E dependence is broken for the Au|KCl, KBr or KI and Au|CdCl, CsBr or CsI systems with a significant potential shift relative to zcp. For these systems in the range from –0.05 to 0.5 V, the wetting angle increases.

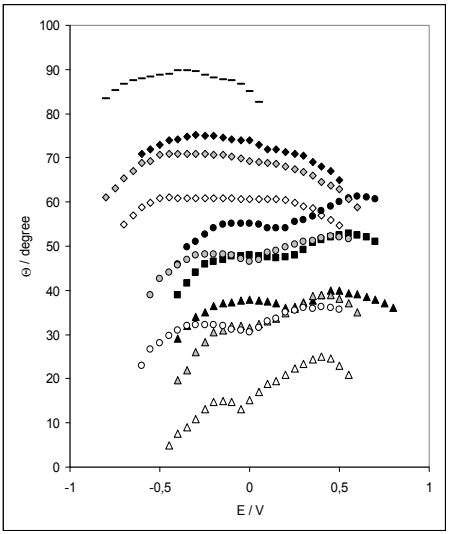


Figure 1. Potential dependence of the wetting angle on solid gold in molten chlorides (black markers), bromides (gray markers) and iodides (white markers) of lithium (-), sodium (◊), potassium (○), rubidium (■) and cesium (Δ).

To establish the nature of this anomaly, it is expedient to pay attention to the chemical activity of the components of the system. It is known that gold cations in the presence of halide anions are inclined to hybridization of the s- and p-orbitals [3] with the formation of covalent complex anions. One can assume that such complexes would also form on the gold surface in the anodic region. The hypothesis proposed agreed with the experimental observations of the surface state of the gold electrode after anodic polarization. Figure 6 shows the Raman spectra for the electrode surface after anodic polarization in the molten potassium chloride. Two strong modes are observed. The lower-lying modes ascribed to the square $AuCl_4^-$ ion. The higher-lying mode is due to the linear $AuCl_2^-$ anion [4]. Raman-active Au–Br and Au–I stretching modes are observed at 209 and 166 cm^{-1}, respectively.

It is known that the properties of the system are determined by the competition between short-acting and Coulomb forces of attraction and repulsion. With regard to the interface containing charged components, it seems that Coulomb forces determine the behavior of the system depending on the applied electric potential. It follows from general considerations that when increasing the interaction of particles in the phase contact plane, the wettability of the solid surface by the liquid should be improved. The Coulomb part of the interaction of particles on the electrode surface can be represented by the equation $W = q^2 / Da$, where q is the charge density per unit area of each of the plates of

the double electric layer, D is the dielectric constant, and a is the distance between the plates of the double layer. At potentials more positive than zcp, the charge carriers on the metal and salt part of the double electric layer in the studied systems are Au^+ and Cl^-, Br^- or I^- ions, respectively. The Coulomb interaction energy of this pair is $w = e^2 / Da$, where e is the electron charge. The number of such pairs per unit surface is determined by the Gibbs excess of gold ions, $\Gamma_{Au}+$; thus, $W = e^2 \Gamma_{Au}+ / Da$. In the anodic potential range, $\Gamma_{Au}+ > 0$ and increases with the moving away of the potential from zcp, whereby the energy of the Coulomb interaction in the double layer increases, so we can expect a monotonic increase in the wettability of the electrode.

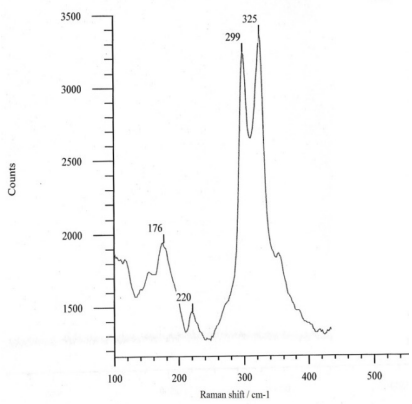


Figure 2. Raman spectra for the electrode surface after anodic polarization in the molten potassium chloride (Renishaw Raman microscope-spectrometer U 1000 equipped with a confocal Leica DML microscope, argon laser with a power density below 40 Wcm^{-2}).

Such a change in the wetting angle within the anodic region of the potentials actually takes place for a system containing sodium chloride, bromide or iodide in the entire polarization interval and for systems with potassium and cesium halides up to –0.05 and 0.0 V, respectively (Figure 1). For the last two systems, the displacement of the potential to positive values leads to a significant increase in the wetting angle. Assuming that there is a direct relationship between Θ and W, such an increase in the wetting angle may be associated with a decrease in the charge density on the electrode, that is, with a decrease in $\Gamma_{Au}+$. This result is possible, as was shown in the study of processes in adsorption layers under the action of an electric field by the molecular dynamics method [5], provided that the contact of ions in the double electric layer causes the generation of dipoles on the ions of the system as a result of anions polarization by gold cations, as well as the polarization of gold cations by anions. As a result of the mutual polarization of ions at the interface, the shielding of charges on the electrode and the formation of an ordered adsorp-

tion layer at the anode take place. In the framework of this model, the appearance of a maximum on the dependence of the double layer capacity on the potential of a positively charged electrode was predicted, and was experimentally found. Ignoring the polarization effect on one of the ions does not result in this maximum.

Since $\Gamma_{Au}+$ steadily increases with the shift in the potential in the positive direction, the decrease in the charge can be associated with an increase in the concentration of halide anions on the electrode. Assuming that A_X- is the number of halide ions transferred from the salt phase to a unit of the electrode surface at a given potential, the interaction energy of metal charges with ions in the salt phase can be represented as $W = e^2 (\Gamma_{Au+} - A_X-) / Da$. In this case, a decrease in the number of interacting ion pairs in the contact zone of the phases should lead to an increase in the wetting angle. This effect was observed in the described experiments.

Thus, the assumption of mutual polarization of gold and halide ions at the point of their direct contact and the formation of ordered layers of ions associations on the anode surface can serve as a basis for explaining the anomalous wetting of the solid surface by ion melts depending on the electrode potential. It follows from the above that the potential corresponding to the minimum on the Θ–E curve can be considered a transition point, E_t, from the electrostatic adsorption of anions on a positively charged metal surface to a chemical one. Apparently, this transition is one of the important stages for the formation of the passivating salt layer on the anode. As shown in Fig. 3, E_t is shifted towards negative values as the size (polarizability) of the anion of the salt phase increases.

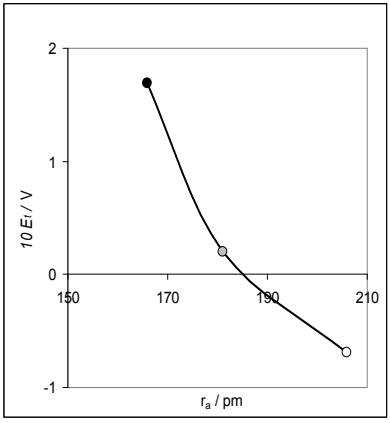


Figure 3. Dependence of the anodic minimum potential of the Θ–E curves on the halide ion radius for molten potassium chloride (black markers), bromide (gray markers) and iodide (white markers).

The ionic composition of the salt phase has a significant effect on the process of wetting the surface of the melt (Figure 1). On the one hand, the larger the anion size, the better the wetting of the electrode. On the other hand, the maximum wetting angles are observed in systems with small cations. A possible reason for this is that alkali cations have a counterpolarizing effect on anions by interacting with the surface of the charged metal.

This work was partially supported by Program of UD RAS, project No 18-5-3-12.

References

1. *Stepanov V.P., Yakshevich I.V., Belyaev V.S.* // Z. Phys. Chem. 2000. V. 214. P. 359–377.
2. *Smirnov M.V., Stepanov V.P.* // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. P. 1551–1563.
3. *Puddephatt R.J.* The Chemistry of Gold. Elsevier Scientific, Amsterdam, 1978.
4. *Braunstein P., Clark R.J.H.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P.1845–1848.
5. *Tazi S., Salanne M., Simon C., Turq P., Pounds M., Madden P.A.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 8453–8459.

УДК 544.63

ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$

А.В. Касьянова[1,2*], Ю.Г. Лягаева[1,2], Д.А. Медведев[1,2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: kasyanova.1996@list.ru*

В настоящее время смешанные ионно-электронные проводники на основе $YFeO_3$ рассматриваются в качестве одних из перспективных катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на протонных электролитах [1]. Наиболее исследованными являются $YFeO_3$, допированные кальцием, поскольку введение 10 мольн.% кальция в позицию иттрия приводит к увеличению электропроводности и улучшению электрохимических характеристик [2, 3]. Повысить электропроводность данных материалов можно также путем частичного замещения ионов железа ионами кобальта. В связи с этим в

данной работе в качестве объектов исследования были выбраны ферриты $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ и изучены их структурные термические и транспортные свойства с целью выявления оптимального состава катода для ТОТЭ.

Материалы состава $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (x = 0.2, 0.3, 0.4 и 0.5) синтезировали по цитрат-нитратной технологии, которая включает разложение металлоорганических комплексов при высоких температурах. В качестве исходных веществ использовали нитраты $Ca(NO_3)_2$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Стехиометрические количества прекурсоров растворяли в дистиллированной воде и нагревали до 150 °C. В качестве топлива и комплексообразователя к раствору добавляли лимонную кислоту в мольном соотношении лимонной кислоты к суммарному количеству катионов металлов 1:1. Затем проводили выпаривание воды из полученного раствора до образования геля. После полного удаления воды полученный гель нагревали до температуры 350 °C для инициирования процесса горения. Синтез проводили при температуре 950 °C в течение 10 ч для удаления органических веществ и образования основной фазы. Помол синтезированных порошков осуществляли в среде ацетона в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 со скоростью 400 об·мин$^{-1}$ в течение 1 ч. Формирование образцов проводили методом гидравлического прессования при давлении прессования 250 MPa, после чего их спекали при 1250 °C в течение 5 ч. Относительная плотность для всех керамических образцов составила более 95 % от теоретической.

Спеченные материалы были аттестованы методом рентгенофазового анализа (РФА, Rigaku D/MAX-2200VL/PC). Термическое поведение было изучено с использованием дилатометра (Netzsch DIL 402 C) на воздухе при 100 – 1000 °C. Электропроводность образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием микропроцессорной системы ZIRCONIA-318 в интервале температур 100 – 900 °C на воздухе.

Согласно данным РФА, все керамические образцы являются однофазными и обладают орторомбической структурой с пространственной группой Pnma (рисунок 1). Параметры и объем элементарной ячейки исследуемых материалов уменьшаются с повышением концентрации кобальта (таблица 1). Это обусловлено размерным фактором, поскольку ионный радиус кобальта ($r(Co^{+3})$ = 0.61 Å (HS) и $r(Co^{+3})$ = 0.525 Å (LS)) меньше чем ионный радиус железа ($r(Fe^{+3})$ = 0.645Å (HS)).

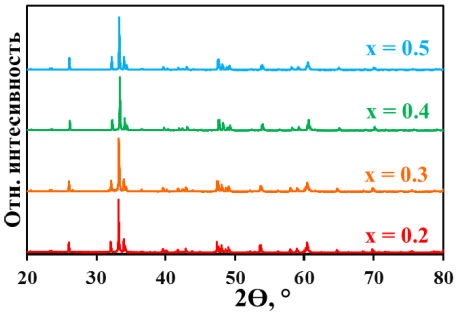


Рисунок 1. РФА керамических образцов состава $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$.

Состав	Параметры элементарной ячейки			V, Å^3
	a, Å	b, Å	c, Å	
x = 0.2	5.569	7.568	5.265	221.89
x = 0.3	5.563	7.567	5.269	221.77
x = 0.4	5.545	7.549	5.259	220.15
x = 0.5	5.545	7.542	5.255	219.80

Из данных термомеханического поведения образцов состава $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ видно, что в области температур 500–600 °C все дилатометрические зависимости претерпевают излом (рисунок 2(а)). Поэтому значения температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) были рассчитаны на линейных участках рисунка 2 (а) и сведены в таблице 2. Разница между значениями ТКЛР, определенными в низкотемпературной и высокотемпературной области, составляет около 15 % для образцов с x=0.2, 0.3 и 20% для x=0.4, 0.5. Такое поведение связано с химическим расширением: при повышении температуры происходит десорбция кислорода и, соответственно, частичное восстановление ионов железа и кобальта до двухвалентного состояния.

На основании полученных данных по проводимости $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ установлено, что все материалы обладают полупроводниковым типом проводимости (рисунок 2(б)). Стоит отметить, что с увеличением концентрации кобальта общая проводимость повышается и достигает максимума для $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$. Например, при 900 °C значение его общей проводимости составляет 22 См·см$^{-1}$, тогда как значения проводимости при тех же условиях для образцов с x = 0.2, 0.3 и 0.5 значительно ниже и составляют 9.2, 15.4 и 17.7 См·см$^{-1}$ соответственно.

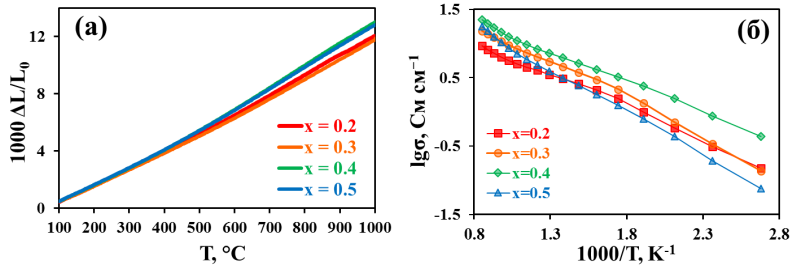


Рисунок 2. Дилатометрические кривые (а) и общая проводимость (б) в зависимости от температуры для образцов состава $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$.

Таблица 2. Средние значения ТКЛР для $Y_{1-y}Ca_yFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ и некоторых представителей протонных электролитов.

Состав	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}			$\alpha_{ср} \cdot 10^6$, K^{-1}	Ссылки
	T*, °C	100 – T*, °C	T* – 1000, °C		
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$	530	11.8	14.0	12.9	Настоящая работа
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$	550	11.5	13.7	12.6	
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$	500	12.3	15.3	13.8	
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	510	12.2	15.0	13.6	
$Y_{0.8}Ca_{0.2}FeO_{3-\delta}$	–			10.8	[4]
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$	–			11.9	[5]
$BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	–			11.6	[6]
$BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$	–			10.8	[7]

По результатам проведенных исследований было установлено, что спеченные материалы состава $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ являются однофазными и высокоплотными. Выявлено, что допирование кобальтом приводит к увеличению значений ТКЛР и общей проводимости. Материал состава $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$ может рассматриваться в качестве перспективного катода ТОТЭ на основе протонпроводящих электролитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-43-660003.

Список литературы

1. *Cui J., Wang J., Zhang X., Li G., Wu K., Cheng Y., Zhou J.* // J. Power Sources. 2019. V. 413. P. 148–157.
2. *Jacob K.T., Rajitha G., Dasgupta N.* // Indian J. Eng. Mater. Sci. 2012. V.19. P. 47–53.

3. *Fu B., Huebner W., Trubelja M.F., Stubican V.S.* // ECS Proceedings. 1993. P. 276–287.
4. *Dasgupta N., Krishnamoorthy R., Jacob K.T.* // High Temp. Mater. Processes. 2001. V. 20. P. 367–376.
5. *Kalyuzhnaya A.S., Drozhzhin O.A., Istomin S.Y., Gippius A.A., Kazakov S.M., Lyskov N.V., Antipov E.V.* // Mater. Res. Bull. 2015. V. 66. P. 239–243.
6. *Lyagaeva J.G., Medvedev D.A., Demin A.K., Tsiakaras P., Reznitskikh O.G.* // Phys. Solid State. 2015. V. 57. P. 285–289.
7. *Lyagaeva J., Danilov N., Vdovin G., Bu J., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 15390–15399.

УДК 544.636/.638:544.723

ЕМКОСТЬ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА В НИТРАТНОМ РАСПЛАВЕ С ДОБАВКОЙ ГАЛОГЕНИДА ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА

Е.В. Кириллова*, В.П. Степанов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: e.kirillova@ihte.uran.ru*

Исследование зависимости свойств двойного электрического слоя (*дэс*) в расплавленных солях сосредоточено, в основном, на системах с одним анионом, составляющим ближайший к металлическому иону слой обкладки *дэс*. При этом изучение концентрационных зависимостей емкости дает возможность получить больше информации о строении *дэс* и влиянии активно адсорбирующегося иона на электрохимические свойства системы металл–расплав. Использование нитратного расплава в качестве растворителя позволяет существенно понизить температуру эксперимента и изучить адсорбцию галогенид-ионов на поверхности электрода в ранее не исследованном температурном интервале, недоступном при работе в галогенидах щелочных металлов (*гщм*). Как было показано в предыдущей работе, в расплаве нитрата калия с различными добавками хлорида калия обнаружен спад емкости золотого электрода в анодной области поляризации положительнее некоторого критического значения потенциала [1]. Аналогичное явление также известно для систем Au – расплав *гщм* [2].

Перед проведением эксперимента нитраты натрия и калия сушили под вакуумом при 383 К в течение 20 ч; KCl KBr, NaBr подвергали шестикратной зонной плавке в инертной атмосфере. Смесь навесок солей повторно сушили под вакуумом в течение 4 ч, затем переплавляли в атмосфере аргона. Эксперимент проводился в трехэлектродной ячейке.

Рабочий электрод представлял собой золотую проволоку (Au 99.99) диаметром 1 мм, полупогруженную в расплав. Электрод сравнения – платиновая проволока, погруженная в исследуемый расплав и исполняющая функцию квазикислородного электрода. Поляризующий электрод – платиновая пластина. Пробирка и чехол для термопары были изготовлены из кварцевого стекла. Все электроды и конструкционные материалы перед добавлением электролита промывали водой и ацетоном, затем прокаливали на воздухе.

Все эксперименты проводили в атмосфере очищенного аргона, в KNO_3 при T=643 K, в $NaNO_3$ при T=623 K. Ячейку выдерживали при температуре эксперимента не менее 2 ч для установления равновесия, затем в течение еще 2 ч поляризовали до –0.1 В относительно стационарного потенциала. После этого систему подвергали электрохимической очистке с помощью последовательного циклирования потенциала. Полученная циклическая вольтамперная кривая служила для оценки интервала поляризаций, в котором отсутствуют окислительно-восстановительные реакции и который соответствует двойнослойной области потенциалов. Время пребывания системы при крайних анодных и катодных потенциалах было сведено к минимуму. Измерения емкости проводили на скорости развертки потенциала 10 мВ/с при амплитуде переменного сигнала 10 мВ в диапазоне частот $1–3\cdot10^4$ Гц. Исследования проводились на потенциостате-гальваностате PARSTAT 2273.

Изучение систем Au–$NaNO_3$, Au–KNO_3 и Au–(смесь $NaNO_3$–KNO_3 эвтектического состава) с разным содержанием KCl или NaBr показало наличие небольшого, хорошо воспроизводимого пика емкости в анодной области потенциалов (рисунок). Высота пика увеличивается с повышением концентрации *гцм* в нитратном расплаве и с уменьшением частоты переменного сигнала. В расплавах индивидуальных *гцм* подобный пик никогда не наблюдался [2].

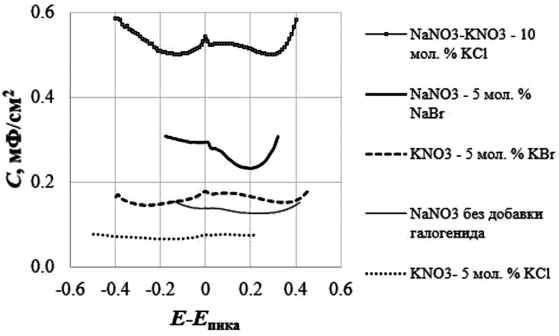


Рисунок. Емкость Au электрода в расплавах $NaNO_3$, KNO_3 и в эвтектике $NaNO_3$–KNO_3 с разным содержанием добавок KCl и NaBr, f=10 Гц.

В чистом расплаве нитрата натрия или калия, однако, аналогичный пик тоже отсутствует (рисунок, емкость $NaNO_3$ без добавки галогенида), что позволяет сделать предположение, что он связан с образованием галогенидного ассоциата на поверхности золотого электрода при определенном анодном потенциале в двойнослойной области потенциалов, в температурном интервале ниже температур плавления чистых *гщм*.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 18-5-3-12.

Список литературы

1. *Кириллова Е.В., Степанов В.П.* // Расплавы. 2019. Т. 6. С. 549–557.
2. *Степанов В.П., Докашенко С.И., Кириллова Е.В.* // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 10. С. 1073–1078.

УДК 546.65; 544.636/.638; 620.93; 621.352.6

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ТОЛЩИНЫ АКТИВАЦИОННЫХ СЛОЕВ $Ce_{0.8}R_{0.2}O_{2-a}$ (R= Sm, Tb) НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНИЦЫ SSZ/NiO-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-a}$

А.И. Коврова[1]*, В.П. Горелов[1], А.В. Кузьмин[1,2], Е.С. Тропин[1,2], М.С. Плеханов.[1,2]. А.В. Ходимчук.[1,2]. А.А. Панкратов[1]

[1] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2] *Уральский Федеральный Университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: kovrova@ihte.uran.ru*

Композит «никель + оксидный твердый электролит», например, Ni+YSZ, давно используется в качестве основы анодных материалов для твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ). Это обусловлено высокими значениями электропроводности и электрохимической активности в восстановительных условиях, а также подходящей величиной термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Тем не менее, для улучшения его характеристик требуются и активно используются различные методы активации [1–5]. Один из перспективных способов повышения стабильности работы электрода - это импрегнация его пленочными формами электроактивных оксидов, в отличие от обычно применяемой импрегнации порошковыми формами [6, 7]. Используемый при импрегнации растворный метод позволяет реализовать гетероструктуры электрод/нанопленка, которые выполняют двойную функцию –

значительно повышают эффективность электродной реакции и одновременно блокируют возможное химическое взаимодействие материалов электрода с электролитом [8].

В данной работе исследованы условия формирования тонкопленочных электрохимически активных покрытий $Ce_{0.8}R_{0.2}O_{2-a}$ (далее Ce20R, где R=Sm, Tb) растворным методом на твердом электролите SSZ (ZrO_2 + 10мол. % Sc_2O_3 + 1мол. % Y_2O_3) и изучено влияние природы катиона допанта R и толщины покрытий на электрохимические свойства анодной границы SSZ/NiO-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-a}$.

Как было показано нами ранее [8, 9], при использовании данной методики нанесения покрытий в случае родственных флюоритовых структур образуются эпитаксиальные пленки. На микрофотографии подложки SSZ с пятислойным пленочным покрытием Ce20Sm (рис. 1a) можно видеть, что пленка образует сплошное плотное покрытие, повторяющее структуру подложки с отчетливым рисунком границ зерен. Однако в местах углублений, пор или на краях подложки, где толщина пленки оказывается заметно больше оптимума из-за условий смачивания, наблюдается ее растрескивание. Микрофотографии излома подложки SSZ с пятикратным покрытием позволяют оценить толщину одного слоя покрытия (рис. 1b) которая составляет от 200 до 500 нм. Микроанализ подтвердил задаваемое соотношение церия и р.з.э. (Sm, Tb) в оксидных пленках.

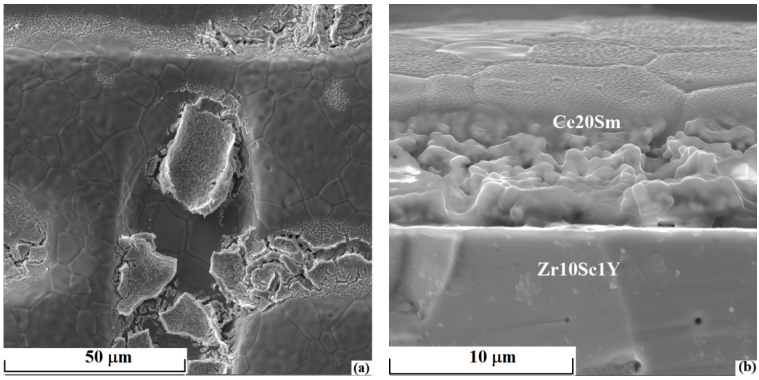


Рисунок 1. СЭМ-изображения электролита SSZ с пятислойным пленочным покрытием Ce20Sm: (a) общий вид пленки на подложке; (b) – излом, вид пленки в углублении.

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что пленочные покрытия Ce20R (R= Sm, Tb) образуют на поверхности электролита твердые растворы со структурой флюорита. На дифрактограммах покрытий присут-

ствуют и линии подложек SSZ, интенсивность которых уменьшается с увеличением количества наносимых слоев.

Поляризационное сопротивление анодов как без пленочного покрытия электролита SSZ, так и с пленочными покрытиями Ce20R (R= Sm, Tb) разной толщины оценивали методом импедансной спектроскопии на симметричных электрохимических ячейках в температурном диапазоне 850–650 °C в атмосфере влажного водорода. Для анализа спектров импеданса использован метод распределения времен релаксации (DRT) [10].

Эксперимент показал, что нанесение электрохимически активных пленочных покрытий Ce20R (R= Sm, Tb) уменьшает энергию активации поляризационной проводимости с 1.2 эВ (без покрытия) до 1.0 эВ (с различными покрытиями Ce20R), вследствие этого с понижением температуры наблюдаются более высокие значения поляризационной проводимости (рис. 2). При этом пленочные покрытия Ce20Sm более эффективны, чем Ce20Tb. Это хорошо также видно по уменьшению площади низкочастотных пиков функции DRT (рис. 3). Этот пик DRT часто относят к затруднениям, связанным с доступом газа к электрохимически активной зоне или трехфазной границе [11–13].

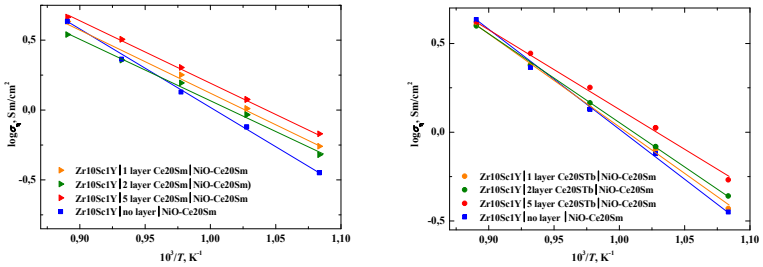


Рисунок 2. Температурные зависимости поляризационной проводимости NiO-Ce20Sm-анодов в восстановительной атмосфере, 3% H_2 в зависимости от состава и количества пленочных покрытий Ce20R (R= Sm, Tb).

Анализ спектров импеданса методом DRT показал, что при нанесении пленочных покрытий Ce20R (R = Sm, Tb) вид спектров DRT существенно не меняется (рис. 3), что говорит о независимости природы скорость-определяющей стадии электродного процесса от числа покрытий. Наблюдающиеся же небольшие вариации от образца к образцу, без видимой зависимости, вероятнее всего, связаны с микроструктурой электродов, которая не воспроизводится от нанесения к нанесению.

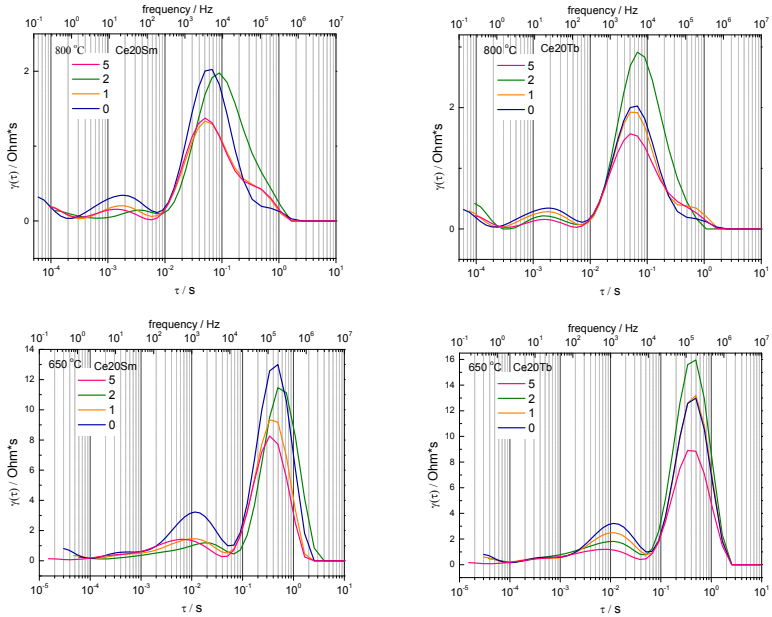


Рисунок 3. Частотные зависимости функции DRT (нормированные на единицу) NiO-Ce20Sm-анодов в зависимости от состава и количества пленочных покрытий Ce20R (R= Sm, Tb) при температурах 850 и 650 °C.

Исследования выполнены при частичной поддержке РФФИ (проект 17-08-01227). При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. *Weber A., Ivers-Tiffee E. //* J. Power Source. 2004. V. 127. P. 273–283.
2. *Osinkin D.A., Bogdanovich N.M., Beresnev S.M. and Zhuravlev V.D. //* J. Power Source. 2015. V. 288. P. 20–25.
3. *Shin T.N., Shin M., Park G, Lee S., Woo S. and Yu J.* // Sustainable Energy & Fuels. 2017. V. 1. P. 103–111.
4. *Ramos T., Veltse S., Sudireddy B.R., Jondersen P.S.,Theil Kuhn L., Holtappels P. //* Fuel Cells. 2014. V. 14. P. 1062–1065.
5. *Liu B., Zhang Y., Tu B., Dong Y., Cheng M.* // J. Power Sources. 2007. V. 165. P. 114–119.
6. *Вшивкова А.И., Горелов В.П.* // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 549–554.
7. *Коврова А.И., Горелов В.П.* // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 592–601.

8. *Коврова А.И., Горелов В.П., Тропин Е.С., Осинкин Д.А, Кузьмин А.В.* // Топливные элементы и энергоустановки на их основе: материалы VI Рос. Конф. (с междунар. участием): том 1. Черноголовка: Изд-во Черноголовка, 2019, Т. I С. 214–216.
9. *Дунюшкина Л.А., Вшивкова А.И., Панкратов А.А., Антонов Б.Д., Горелов В.П.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 817–823.
10. *Wan T.H., Saccoccio M., Chen C., Ciucci F.* // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 184. P. 483–499.
11. *Sumi H., Yamaguchi T., Hamamoto K., Suzuki T., Fujishiro Y.* // Solid State Ionic. 2014. V. 262. P. 407–410.
12. *Lim D., Im H., Singh B., Song S.* // Journal of The Electrochemical Society. 2015. V. 162. P. F547–F554.
13. *Plekhanov M.S., Kuzmin A.V., Tropin E.S., Korolev D.A., Ananyev M.V.* // J. Power Sources. 2020. V. 449. P. 1–9.

УДК 544.654.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ НИКЕЛЯ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

В.С. Никитин*, Т.Н. Останина, Т.С. Кулошвили, В.М. Рудой

УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, химико-технологический институт, Екатеринбург, Россия
**e-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru*

Порошки никеля используют при изготовлении электродов источников тока, а пористые осадки – в качестве электродов при получении водорода электролизом. Достоинствами рыхлых осадков никеля, полученных электролизом, являются высокая степень чистоты металла и разветвленная дендритная форма частиц. Однако при электроосаждении в условиях постоянного тока наблюдается изменение структурных свойств (плотности, пористости) по толщине дендритных осадков никеля [1]. Следствием этого является получение после съема осадка с электрода неоднородного по гранулометрическому составу порошка, содержащего крупные частицы, представляющие собой сросшиеся ветви дендритов. Для описания процесса электроосаждения дендритных осадков металлов, разряд которых сопровождается выделением водорода, была разработана феноменологическая модель [2], позволяющая рассчитать изменение во времени диаметра ветвей дендритов и их количества на фронте роста осадка.

В условиях высоких диффузионных ограничений (заданный ток превышает предельный диффузионный ток) разряд металла происходит

на вершинах малого радиуса кривизны. При этом плотность тока металла равна предельной плотности тока сферической диффузии, что позволяет рассчитать радиус вершин:

$$r_{\text{В}}(t) = \frac{Dc_0 v_{\text{Me}}}{dy/dt}, \quad (1)$$

здесь D – коэффициент диффузии, c_0 – концентрация разряжающихся ионов, v_{Me} – молярный объем металла.

Для определения числа вершин дендритов $N(t)$ вводят допущение, что весь осаждающийся металл образует одну сплошную нить, диаметр которой зависит от скорости роста рыхлого осадка (dy/dt).

Количество вершин в любой момент времени зависит от скорости роста гипотетической нити ($V_{\text{н}}$) и реальной скорости роста рыхлого осадка:

$$N(t) = \frac{V_{\text{н}}(t)}{dy/dt}. \quad (2)$$

Скорость роста нити можно оценить по величине скорости осаждения металла:

$$N(t) = \frac{a_{\text{Me}} \cdot I \cdot \text{Вт}^{\text{d}}_{\text{Me}}(t)}{\rho_{\text{Me}} \cdot \pi \cdot r_{\text{В}}^2 \cdot dy/dt}, \quad (3)$$

здесь a_{Me} – электрохимический эквивалент металла; I – сила тока; ρ_{Me} – плотность металла; $\text{Вт}^{\text{d}}_{\text{Me}}$ – дифференциальный выход по току металла.

Дифференциальный выход по току металла $\text{Вт}^{\text{d}}_{\text{Me}}$ характеризует скорость процесса восстановления ионов металла в конкретный момент времени. Дифференциальный выход по току водорода $\text{Вт}^{\text{d}}_{\text{H}_2}$ определяли по объему выделившегося газа ΔV_{H_2} за малый интервал времени Δt, а затем рассчитывали $\text{Вт}^{\text{d}}_{\text{Me}}$:

$$\text{Вт}^{\text{d}}_{\text{Me}}(t) = 1 - \text{Вт}^{\text{d}}_{\text{H}_2}(t) = 1 - 2 \cdot \Delta V_{\text{H}_2}(t) F / (\vartheta I \cdot \Delta t), \quad (4)$$

здесь ϑ – молярный объем газа.

Среднее расстояние между центрами ветвей в любой момент времени зависит от плотности точек роста на внешней поверхности осадка ($N_{\text{уд}}$):

$$g(t) = [N_{\text{уд}}(t)]^{-1/2}. \quad (5)$$

С учетом поверхности фронта роста осадка:

$$N_{уд}(t) = N(t) / \pi(d_0+2y(t))H \quad (6)$$

где y – толщина рыхлого слоя, d_0 и H – диаметр и высота цилиндрического электрода.

В момент полного «заковывания» происходит смыкание ветвей дендритов, расположенных на фронте роста осадка, то есть диаметр вершин ($2r_B$) становится равен среднему расстоянию между их центрами (g): $2r_B = g$.

Моделирование процесса формирования рыхлых осадков цинка и меди [2] позволило определить изменение во времени диаметра ветвей дендритов и их количества на фронте роста осадка и оценить продолжительность электролиза до момента образования «скорлупы» (сростков компактного металла) на внешней поверхности рыхлого слоя.

Цель настоящей работы заключалась в расчете с помощью феноменологической модели структурных характеристик рыхлых осадков никеля и оценке времени «заковывания» при электроосаждении в режиме задания постоянного тока.

Рыхлые осадки никеля получали из сульфат-хлоридного электролита, содержащего 0.24 M $NiSO_4$, 2.22 M NaCl и 0.62 M NH_4Cl. В качестве рабочего электрода использовали медную проволоку диаметром $d_0 = 1.2$ мм и высотой $H = 7$ мм, предварительно покрытую слоем никеля из электролита Уоттса [3]. Нерабочую поверхность рабочего электрода изолировали лентой из политетрафторэтилена.

Для исследования использовали установку, позволяющую одновременно с электрохимическими измерениями проводить видеозапись процесса роста осадка на видеокамеру и осуществлять сбор выделяющегося водорода в бюретку, расположенную над рабочим электродом. В процессе электролиза следили за изменением pH электролита с помощью pH-метра.

С помощью электрохимической станции Solartron 1280C задавали ток I, превышающий в 6 и 9 раз предельный диффузионный ток I_d на электроде с гладкой поверхностью.

Расчеты по модели показали, что в режиме задания постоянного тока (рис. 1) наблюдается увеличение во времени диаметра ветвей дендритных частиц и расстояния между их центрами. При этом ветви утолщаются быстрее, чем изменяется расстояние между ними, поэтому в ходе длительного электролиза возможно «заковывание» рыхлого осадка. Увеличение задаваемой силы тока приводит к формированию более мелких дендритов (с меньшим диаметром вершин), которые располагаются ближе друг к другу. Кроме того, за счет высоких диффузионных ограничений увеличивается время активного роста дендритов. Как следствие, образование компактного слоя металла («скорлупы») на фронте роста рыхлого осадка наступает позднее (табл.).

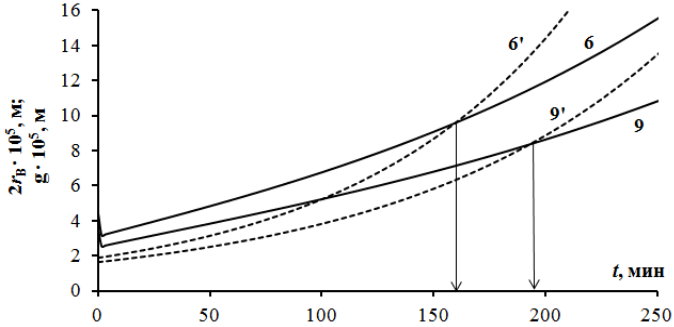


Рисунок 1. Зависимости среднего расстояния между вершинами (g) и диаметра вершин ($2r_в$) от времени t в разных режимах. Цифрами обозначено отношение I / I_d. Цифры со штрихом относятся к зависимостям g, без штриха – к зависимостям $2r_в$.

Таблица. Время заковывания рыхлых осадков никеля.

I / I_d	Время заковывания, мин
6	158
9	192

Для оценки однородности физических свойств осадков рассчитывали изменение плотности ($\Delta\rho_{ос}$), используя экспериментальные данные по изменению во времени толщины рыхлого слоя и объема выделившегося водорода:

$$\Delta\rho_{ос} = \frac{\Delta m_{ос}}{\Delta V_{ос}}, \qquad (7)$$

где $\Delta m_{ос}$ и $\Delta V_{ос}$ – изменение массы и габаритного объема осадка, соответственно.

Массу осадка $m_{ос}$ рассчитывали по закону Фарадея с учетом выхода по току и количества электричества. Габаритный объем рыхлого осадка $V_{ос}$ определяли как разницу объемов электрода с осадком и исходного электрода:

$$V_{ос}(t) = \left(\frac{\pi(d_0 + 2y(t))^2}{4} - \frac{\pi d_0^2}{4} \right) \cdot H(t). \qquad (8)$$

Полученные результаты (рис. 2) свидетельствуют о том, что плотность рыхлых осадков никеля увеличивается во времени. При увеличении силы тока осадки становятся менее плотными за счет образования более разветвленных дендритов с меньшим радиусом вершин (рис. 1).

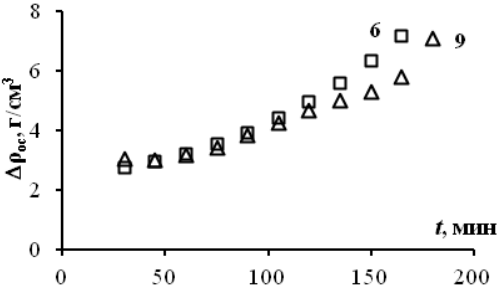


Рисунок 2. Изменение плотности никелевого осадка во времени. Цифрами обозначено отношение I / I_d.

Результаты расчета (рис. 1) коррелируют с данными изменения плотности рыхлого осадка никеля во времени (рис. 2). Рассчитанное время смыкания ветвей дендритов соответствует высокой плотности рыхлых осадков. Необходимо отметить, что полного заковывания, то есть образования сплошной «скорлупы», не происходит, потому что выделение водорода не прекращается и каналы удаления водорода остаются на фронте роста рыхлого осадка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006), а также в рамках государственного задания № 0836-2020-0037.

Список литературы

1. *Даринцева А.Б., Патрушев А.В., Останина Т.Н., Малков В.Б.* // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. С. 62–66.
2. *Ostanina T.N., Rudoi V.M., Patrushev A.V., Darintseva A.B., Farlenkov A.S.* // J. Electroanal. Chem. 2015. V. 750. P. 9–18.
3. *Gamburg Y.D., Zangari G.* Theory and Practice of Metal Electrodeposition. New York: Springer, 2011.

УДК 538.9

МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДОВ УРАНА И ПЛУТОНИЯ КАСКАДАМИ СТОЛКНОВЕНИЙ

Д.Д. Сеитов[1], К.А. Некрасов[1,2*], А.Я. Купряжкин[1]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: kirillnkr@mail.ru*

Развитие ядерной энергетики создаёт опасность загрязнения окружающей среды альфа-излучающими актинидами, такими, как изотопы плутония ^{238}Pu, ^{239}Pu. В аварийных ситуациях возможно вдыхание людьми аэрозолей, содержащих такие изотопы. Процесс очищения лёгких состоит в переходе этих радионуклидов из кристаллической фазы в легочную жидкость и кровяное русло. Для прогнозирования его эффективности необходимо детальное понимание механизмов выхода катионов плутония с поверхности кристалла. Экспериментальные данные [1-3] показывают, что распыление плутония в основном обусловлено взаимодействием поверхности с каскадами столкновений, формирующимися в результате альфа-распадов. При контакте поверхности кристалла PuO_2 с жидкостями зарегистрирован отрыв от поверхности твёрдых кластеров линейных размеров до 10 нм. В вакууме же кластеров подобно размера не наблюдали [2]. Представляет интерес исследование особенностей выхода катионов плутония с поверхности в зависимости от её структуры и состава окружающей среды вычислительными методами.

Вычислительному моделированию каскадов столкновений в диоксидах плутония и урана посвящено большое количество работ [4-5]. Тем не менее, взаимодействие таких каскадов со свободной поверхностью рассматривали сравнительно редко, используя периодические граничные условия. В работах [6-8] было проведено исследование распыления плутония с поверхности кристалла PuO_2 методом молекулярной динамики. Модельные нанокристаллы при этом имели кубическую форму, так что свободная поверхность была образована кристаллографическими плоскостями типа (100). Однако, наименьшей поверхностной энергией в этом кристалле характеризуются плоскости (111). Это же верно и для кристаллов диоксида урана. В настоящей работе изучено взаимодействие каскадов столкновений с поверхностью кристаллов PuO_2 и UO_2, образованной плоскостями такого типа.

В отличие от предыдущих исследований, модельными системами в настоящей работе были кристаллиты PuO_2 и UO_2 идеальной октаэдрической формы, ограниченные только плоскостями (111). Кристаллы включали 390108 ионов. Каскады столкновений, аналогично предыдущим работам, инициировали ядром отдачи альфа-распада ^{235}U с кинетической

энергией 87.7 кэВ на расстояниях 2.16 и 3.24 нм от поверхности. Ньютоновские уравнения движения интегрировали методом «с перешагиванием» и временным шагом $\Delta t = 7.8 \cdot 10^{-17}$ с.

Взаимодействие ионов описывали потенциалами, которые на расстояниях порядка 0.01 нм совпадали с экранированным кулоновским взаимодействием ядер ZBL [9], а на расстояниях, характерных для кристаллической решётки – с потенциалами MOX-07 [10].

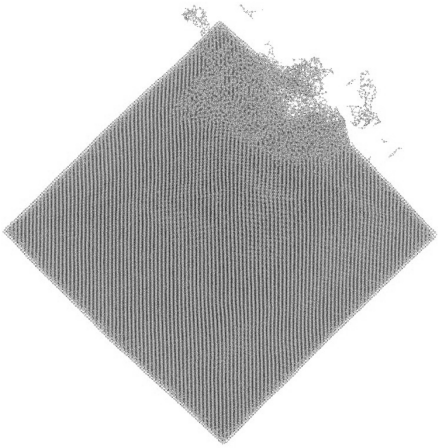


Рисунок 1. Распыление вещества с поверхности октаэдрического кристалла PuO_2 под воздействием каскада столкновений. Глубина инициации каскада – 2.16 нм; время эволюции каскада – 0.84 нс.

Пример разрушения поверхности октаэдрического кристалла PuO_2 каскадом столкновений показан на Рисунке 1. Видно, что вещество могло отрываться от поверхности как в форме одиночных молекул, так и в форме кластеров. Качественно этот результат аналогичен тем, что были получены ранее для кубических кристаллитов, ограниченных плоскостями (100). Количественно, результаты работы указывают на большую устойчивость октаэдрической поверхности к воздействию каскадов столкновений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90274.

Список литературы

1. *Fleischer R.L., Raabe O.G.* // Health Physics. 1977. V. 32. P. 253–257.
2. *Fleischer R.L.* // Health Physics. 1975. V. 29. P. 69–73.
3. *Fleischer R.L., Raabe O.G.* // Health Physics.1978. V. 35. P. 545–548.

4. *Devanathan R., Brutzel L.V., Chartier A., Guéneau C., Mattsson A.E., Tikare V., Bartel T., Besmann T., Stan M., Uffelen P.V.* // Energy Environ. Sci. 2010. V. 3. P. 1406–1426.
5. *Nordlund K., Zinkle S.J., Sand A. E., Granberg F., Averback R.S., Stoller R.E., Suzudo T., Malerba L., Banhart F., Weber W. J., Willaime F., Dudarev S. L., Simeone D.* // J. Nucl. Mater. 2018. V. 512. P. 450–479.
6. *Хохряков В.В., Некрасов К.А.* // Вопросы радиационной безопасности. 2015. № 1. С. 55–67.
7. *Pomosova A.A., Nekrasov K.A.* // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1886. P. 020008.
8. *Nekrasov K.A., Seitov D.D., Pomosova A.A., Kupryazhkin A.Ya., Gupta S.K., Usseinov A.B.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2020. V. 475. P. 39–43.
9. *Ziegler J., Biersack J., Littmark U.* The Stopping and Range of Ions in Solids. Oxford: Pergamon Press, 1985.
10. *Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я.* // ISJAEE. 2007. Т. 8(52). С. 43–52.

УДК 544.636/.638

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ГЕПТАХЛОРДИАЛЮМИНАТНОГО АНИОНА В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1-ЭТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИД–ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ

В.А. Эльтерман*, П.Ю. Шевелин, Л.А. Елшина, А.В. Бороздин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: v.elterman@ihte.uran.ru*

Алюминий-ионный аккумулятор открывает большие перспективы в аккумуляторной промышленности. На данный момент теоретическая емкость алюминиевой аккумуляторной батареи составляет 8046 мА·ч·см$^{-3}$, что в 3-4 раза превышает емкость литий-ионных аккумуляторов (2062 мА·ч·см$^{-3}$) [1], а также демонстрируют сверхвысокие скорости заряда и разряда батарей, низкую стоимость и низкую воспламеняемость. Алюминий занимает первое место по распространённости в земной коре среди металлов [2].

Наиболее перспективными электролитами являются хлоралюминатные органические ионные жидкости на основе 1-этил-3-метилимидозолийхлорида. Поскольку они обладают большим окном стабильности в 4.4 вольта, что дает возможность восстановления алюминия из расплава, что невозможно в водных растворах. Также эти электролиты обладают невысокой плотностью (1.2-1.5г·см$^{-3}$), близкой к плотности воды и достаточно высокой электропроводностью для ионных жидкостей в 20 мС·см$^{-1}$.

Хлоралюминатные ионные жидкости, проявляющие свойства кислоты Льюиса с азотцентрированными катионами имидазолия, обладают способностью к обратимому осаждению металлического алюминия под действием электрического тока и уже зарекомендовали себя в качестве электролитов для алюминий-ионных аккумуляторов [3]. В таких расплавах на алюминиевом электроде могут протекать следующие реакции:

$$4Al_2Cl_7^- + 3\bar{e} \leftrightarrow Al + 7AlCl_4^- \text{ [4]} \quad (1)$$

или

$$4AlCl_3 + 3\bar{e} \leftrightarrow Al + 3AlCl_4^- \text{ [5]}. \quad (2)$$

Как видно из уравнения 2, для электроокисления одного атома алюминия необходимо 4 молекулы хлорида алюминия. В связи с этим n – число электронов, в предлогарифмическом коэффициенте уравнения Нернста, равно 3/4 или 0.75. Из полярографических измерений на вращающемся дисковом электроде найдено n = 0.8 [5].

Для понимания механизмов процессов, протекающих на алюминиевом электроде, необходимо знать кинетические параметры системы и коэффициенты диффузии разряжающихся ионов.

Измерительная трехэлектродная ячейка Al | EMIMCl / $AlCl_3$ = 1 / 1.3 | Al представлена на рисунке 1, где EMIMCl – это 1-этил-3-метилимидазолий хлорид (98 %, Tokyo Chemical Industry Co., LTD). Безводный порошок хлорида алюминия чистотой 99.99% (Ланхит) использовали для синтеза электролита. Рабочий электрод, электрод сравнения и противоэлектрод (корпус ячейки) были изготовлены из алюминия чистоты 99.999 марки A5N. Все измерения проводились в перчаточном боксе UniLab MBraun с атмосферой особо чистого аргона (H_2O, O_2 < 0.1 ppm).

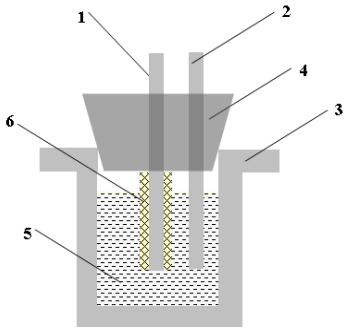


Рисунок 1. Трехэлектродная электрохимическая ячейка. 1 – рабочий торцевой алюминиевый электрод, 2 – алюминиевый электрод сравнения, 3 –алюминиевый корпус ячейки (противоэлектрод), 4 – пробка, 5 – электролит, 6 –изоляция рабочего электрода.

Поляризационные кривые были сняты методом стационарного электролиза в потенциостатическом режиме. Для этого снимались хроноамперограммы при потенциалах (от 0 до -500 мВ относительно алюминиевого электрода сравнения) до установления стационарного тока. При электролизе на рабочем электроде образовывался рыхлый осадок алюминия (см. уравнения 1 и 2). Поэтому после каждого измерения электрод механически зачищался, для сохранения начальной площади поверхности.

Для нахождения катодного перенапряжения (уравнение 4) из полного падения напряжения вычитали омическое падение напряжения. ЭДС в данной ячейке равна нулю, поскольку рабочий электрод и электрод сравнения выполнены одного и того же металла. Сопротивление электролита рассчитывалось из экспериментальных данных методом импедансной спектроскопии.

$$\Delta U = \varepsilon + IR + \Sigma\eta_i \qquad (4)$$

ΔU – полное падение напряжения, В; *ε* – ЭДС ячейки, В; *IR* – омическое падение напряжения, В; $\Sigma\eta_i$ – общее электродное перенапряжение, В. Хронопотенциограммы, также как и хроноамперограммы, были получены на приборе AUTOLAB 302N.

Поляризационные кривые при различных концентрациях иона $Al_2Cl_7^-$ (ммоль·см$^{-3}$) представлены на рисунке 2. По форме поляризационных кривых можно сделать вывод, что процесс восстановления алюминия протекает по механизму смешанной кинетики с ярко выраженным предельным током. Это может быть связано с концентрационными или же с диффузионными затруднениями. С ростом концентрации $Al_2Cl_7^-$ в расплаве растут и значения предельных токов. Это подтверждает процесс, протекающий по уравнению 1.

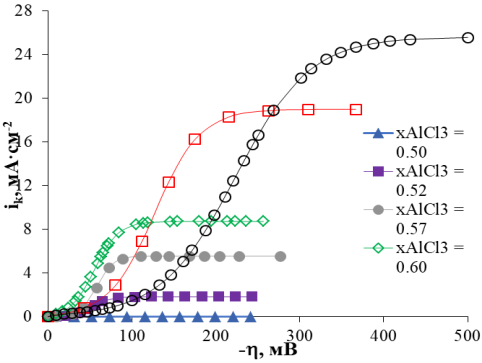


Рисунок 2. Поляризационные кривые при разных мольных долях $AlCl_3$.

Для определения природы предельного тока провели хронопотенциометрические исследования для концентрации $Al_2Cl_7^-$ 0.4 ммоль·см$^{-3}$. Типичная хронопотенциограмма приведена на рисунке 3. Данная концентрация выбрана для исключения возможности наложения на диффузионный процесс миграции, так как в данном расплаве велика концентрация $AlCl_4^-$, который не участвует в электродной реакции и выступает в качествен фонового электролита.

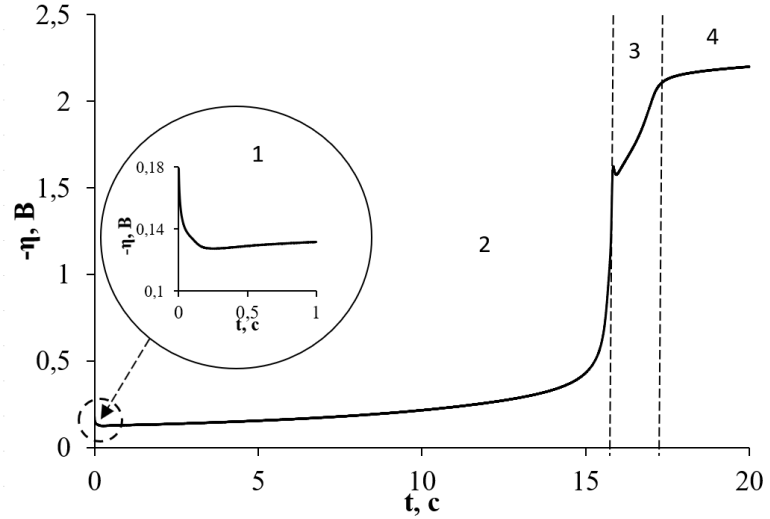


Рисунок 3. Хронопотенциограмма в системе $AlCl_3$ / EMIMCl с концентрацией $Al_2Cl_7^-$ 0.4 ммоль·см$^{-3}$ (мольная доля $AlCl_3$ = 0.52) и плотности тока 8.49 мА·см$^{-2}$.

Полученную экспериментальную кривую условно можно разделить на четыре области: 1 – связана с процессом образования зародышей алюминия на поверхности рабочего электрода; 2 – восстановление алюминия из $Al_2Cl_7^-$ (уравнение 1); 3 – при перенапряжениях от 1.6 до 2.2 В происходит восстановление анионов $AlCl_4^-$ до металлического алюминия; 4 – при катодных перенапряжениях более 2.2 В протекает процесс, связанный с восстановлением катиона 1-этил-3-метилимидазолия. Для определения переходного времени использовали сумму первых двух временных интервалов.

На рисунке 4 представлен график зависимости $i\sqrt{\tau}$ от i по уравнению Санда. График имеет линейный вид параллельно оси абсцисс, следовательно процесс, протекающий на электроде, лимитируется замедленной диффузией.

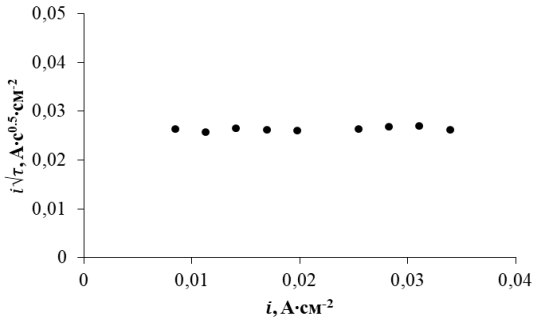


Рисунок 4. Зависимость i√τ от i в расплаве $AlCl_3$ / EMIMCl при концентрации $Al_2Cl_7^-$ 0.4 ммоль $см^{-3}$ (мольная доля $AlCl_3$ = 0.52).

По уравнению Санда можно рассчитать коэффициенты диффузии $Al_2Cl_7^-$ в расплаве:

$$i\sqrt{\tau} = 0.5 \cdot nF\sqrt{\pi D_O C_O^O} \qquad (5)$$

Коэффициент диффузии составляет $8{,}64 \cdot 10^{-7}$ $см^2 \cdot с^{-1}$.

Список литературы

1. *Zafar Z. A., Imtiaz S., Razaq R., Ji S., Huanga T., Zhang Z., Huang Y., Anderson J. A.* // J. Mater. Chem. A. 2017. P. 5646–5660.
2. *Yuana D., Zhaob J., Manalastas W., Kumar S., Srinivasan M.* // J. Nanomater. 2019. P. 1–16.
3. *Lee D., Lee G., Tak.Y.* // Nanotechnology. 2018. V. 29. P. 121–127.
4. *Pradhan D., Reddy R.G.* // Mater. Chem. and Phys. 2014. V. 143. P. 564–569.
5. *Барабошкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.

Секция IV

Фундаментальные и прикладные аспекты электрохимической и атомной энергетики

UDC 544.653.3

$YBa(Fe,Co,Cu)_2O_{5+\delta}$ CATHODE MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

A.I. Klyndyuk[1*], M. Mosialek[2], D.S. Kharitonov[1,2], E.A. Chizhova[1], M. Zimowska[2], R.P. Socha[2,3], A. Komenda[2,3]

[1]*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*
[2]*Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland*
[3]*Research and Development Center of Technology for Industry, Warsaw, Poland*
**e-mail: klyndyuk@belstu.by*

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are energy conversion devices, which directly convert stored chemical energy into usable electrical energy. Nowadays, SOFCs are widely introduced into commercial usage due to their high conversion efficiency, fuel flexibility, and low ecological impact. Traditional SOFCs are operating at high temperatures of 800–1000 °C, resulting in numerous drawbacks, such as high exploitation costs, chemical incompatibility, the difference in thermal expansion coefficients of constituents, and performance degradation [1].

A practical approach to overcome these problems is to lower the operating temperatures to an intermediate-temperature (IT) range of 600–800 °C. However, the large reduction of temperature leads to a dramatic increase in the electrode polarization resistance. The main voltage losses occur at the cathode, so the improvement of the cathode material performance in the IT range is necessary [2].

The key to the above-mentioned improvement is to develop new cathode materials with a high catalytic activity in the IT range. Perovskite-type oxides are widely examined materials for SOFC applications as they provide a mixed ionic and electronic conductivity, which is desirable in cathodes. Among them, layered oxides $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln = Pr, Sm, Y, and Gd) can be of particular interest due to their sufficient oxygen ionic transport and high electric conductivity [3]. A B-site doping of Co with transition metals, such as Fe and Cu, can decrease the thermal expansion coefficient (TEC) and cost of these materials with simultaneous improvement in the structural stability. In this work, new types of $YBa(Fe,Co,Cu)_2O_{5+\delta}$ layered oxides have been synthesized and their crystal structure and electrochemical performance were examined.

Layered oxides $YBaCuCoO_{5+\delta}$ (YBCC), $YBaFeCoO_{5+\delta}$ (YBFC), $YBaCuFe_{0.2}Co_{0.8}O_{5+\delta}$ (YBFCC1), and $YBaCuFe_{0.6}Co_{0.4}O_{5+\delta}$ (YBFCC2) were prepared by conventional ceramic processing techniques using Y_2O_3, $BaCO_3$, Fe_2O_3, Co_3O_4, and CuO as precursors. Appropriate mixtures were reacted in the air within 900–1000°C for 42–50 h [4, 5]. X-ray diffraction data revealed

that all synthesized materials were single-phase and had a tetragonal structure with lattice constants $a = 3.868–3.872$, $c = 7.549–7.611$ Å. The measured TEC values were 14.3×10^{-6}, 12.2×10^{-6} (17.3×10^{-6}) at $T < 520$ K ($T > 520$ K), 14.9×10^{-6}, and 13.9×10^{-6} K^{-1} for YBCC, YBFC, YBFCC1, and YBFCC2, respectively.

For electrochemical tests, obtained powders were mixed with ink vehicle (Nexceris) and then applied in the form of two identical circle-shaped working and reference electrodes on the $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ electrolyte pellet. The counter electrode was prepared by screen printing $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ink on the opposite side of the pellet. The as-prepared electrodes were dried and then sintered at 1000 °C for 2h. The electrochemical properties of electrodes were tested by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in mixtures of argon and oxygen in assumed volume ratios.

The EIS spectra of examined cathodes recorded at 750 °C or lower temperatures consist of up to four semicircles. In most cases well separated high frequency (HF) and overlapped medium frequency (MF) and low frequency (LF) ones appear. The equivalent electrical circuit (EEC) used for fitting spectra consists of resistors and constant phase elements (CPEs): $R_0(R_{HF}, CPE_{HF})(R_{MF}, CPE_{MF})(R_{LF}, CPE_{LF})$ in circuit description code notation [6]. The examples of spectra and results of fitting are presented in Figs. 1 and 2, respectively.

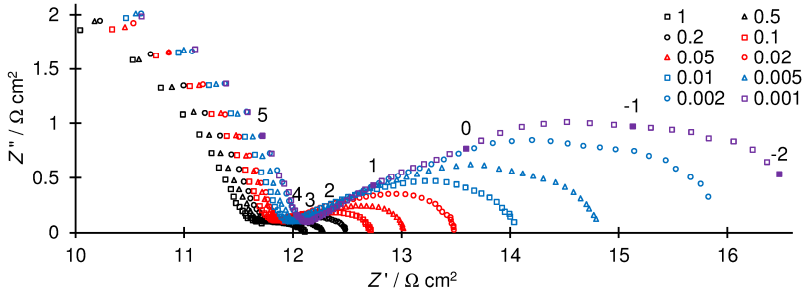


Figure 1. Examples of EIS spectra in Nyquist representation of YBCC electrode at 700 °C and open circuit potential (OCP) in oxygen and mixtures of oxygen and argon, oxygen concentration ($P(O_2)$ P^{-1}) are given in the legend. The numbers above filled experimental points denote the logarithm of the frequency.

The oxygen reduction reaction (ORR) mechanism can be described using m coefficient defined in the equation $\log(R_i) = -m \log(P(O_2)\ P^{-1})$. R_{HF} does not depend on $P(O_2)$ practically ($m = -0.0064$) and C_{HF} are of order 0.1 μF cm^2, so HF should be ascribed to the grain boundary electrolyte resistance [7]. R_{MF} slightly increases and then decreases ($-0.31 < m < 0.31$) with the decreasing $P(O_2)$, this semicircle can be ascribed to the charge transfer resistance [8]. The R_{LF} is negligibly small at high $P(O_2)$, whereas at lower $P(O_2)$ increasing

fast with decreasing oxygen concentration ($m = 0.62$), this semicircle can be ascribed to the oxygen diffusion in the gas phase [9]. Polarization resistance does not depend on oxygen concentration if it is higher than 10%, whereas at lower oxygen concentration gas phase diffusion also limits the electrode performance.

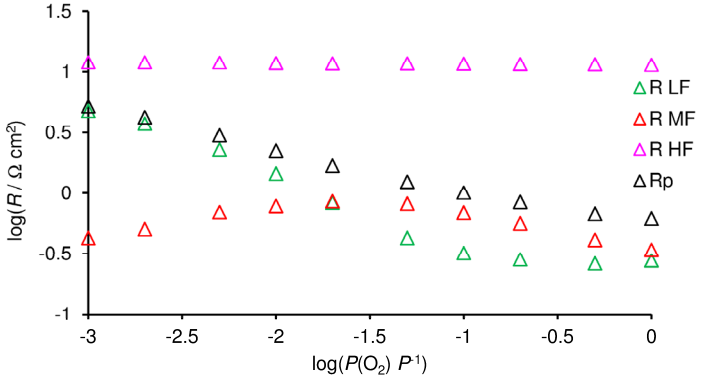


Figure 2. Fitting results of resistances ascribed to each semicircle and polarization resistance of YBCC cathode versus oxygen partial pressure at OCP at 700 °C.

Summarizing, $YBa(Fe,Co,Cu)_2O_{5+\delta}$ double perovskites were successfully synthesized by conventional ceramic processing techniques and investigated as potential cathode materials for application in SOFCs. All obtained materials were single-phase and had a tetragonal structure. The Fe or/and Cu doping at the Co-site showed high effectiveness towards improvement in the thermal expansion coefficient and polarization resistance, offering further reduction in cathode polarization. From the present analysis, the synthesized materials can be recommended as potential cathode materials for intermediate-temperature SOFCs.

References

1. *Li R., Jin F., Zhang Y., Niu B. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 8467–8478.
2. *Dudek M., Lis B., Lach R., Daugela S. et al.* // Electrochim. Acta. 2019. V. 304. P. 70–79.
3. *Kim J.-H., Manthiram A.* // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. P. B385–B390.
4. *Chizhova E.A., Klyndyuk A.I., Bashkirov L.A. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. No. 5. P. 702–706.
5. *Klyndyuk A.I.* // Rus J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. No. 7. P. 1014–1017.
6. *Boukamp, B.A.* // Solid State Ionics. 1986. V. 20. P. 31–44.

7. *Mosiałek M., Michna A., Dziubaniuk M. et al.* // Electrochim. Acta. 2018. V. 282. P. 427–436.
8. *Liu B., Zhang Y., Zhang L.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 1008–1014.
9. *Adler S.B., Lane J.A., Steele B.C.H.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143 P. 3554–3564.

UDC 544.653

GALVANOSTATIC OXIDATION OF CHLOROPHENOLS ON Ox/Ti AND Pt/Ox/Ti ANODES

I. I. Mikhalenko*, M. Saleh Mokbel

Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, Russia
mikhalenko_ii@pfur.ru

Abstract

The degradation of chlorophenols (CPs), which are common surface water pollutants, is an important environmental issue. In this study the activity of Ti foil covered by oxides IrO_2, SnO_2, PbO_2 without and with electrodeposited platinum additive (comparative electrode Pt/Ti) was checked in the electrooxidation of 3-CP, 4-CP in alkaline and acidic water solutions at room temperature. Electrolysis monitoring was performed by absorption UV spectra recording. The conversion of CPs in electro degradation processes and rate constants for pseudo zero or first order reaction were calculated from the decrease in CPs concentration using A/A_0–*time* or $\ln(A/A_0)$–*time* plots. In UV spectral analysis the CPs absorbance peaks at 218-228 nm (0.5M H_2SO_4) and 293 nm (1M NaOH) were more informative for CPs transformation during electrolysis compare with the bands 200 and 240 nm respectively. In case of alkaline 3-CP solution constant rates of zero K_0^{293} and first order K_1^{293} increased in a row Pt/Ti < IrO_2/Ti < SnO_2/Ti without deactivation in electro oxidation after 4 h of electrocatalysis on Ox/Ti. Pt on Ox/Ti slightly augments K_1. Topography and elements` surface content of anodes were examined by SEM and XPS Products identification was performed by gas chromatography and IR-spectra. We added cyclic voltammograms registration to accelerate the analytic procedure in electrolysis monitoring.

Introduction

In 2000-2020 years electrochemical technologies have attracted much attention to effective and economical anodic materials for organic pollutants removing. Several studies have examined the electrocatalytic activity of Ti with oxides coatings or oxides composite anodes [1] for substitution of platinum containning electrodes in chlorphenols (CPs) oxidative destruction. The

objective of this research is to prepare anodes as oxide deposits SnO_2, PbO_2 IrO_2 (Ox) on Ti foil and compare them with Pt/Ti and Pt-Ox/Ti anodes in bulk electrolysis of CPs in similar conditions.

Experimental

Electrodes preparation. Ti plates 1cm×1cm of polished Ti foil (99.5%, 0.1 mm thickness) were treated at 25 °C in fresh prepared mixture HNO_3/HCl=3 by volume and in acetone, then at 95°C in 15wt/% oxalic acid. Between each procedure the plates were washed in purified distilled water. The electrode SnO_2/Ti and PbO_2/Ti were prepared by thermal decomposition of $SnCl_2$ or $PbCl_2$ (precursors $SnCl_2{\cdot}2H_2O$ and $PbCl_2.2H_2O$, Acros). Ti plates were placed for 30 min in ethanol salt solution ($SnCl_2$ 0.05 g in 50 ml for example) then dried at 25 °C and then were heated in a muffle oven at 450 °C for 1.5 h with repeating this procedure 10 times. Electrode IrO_2/Ti was prepared according procedures described in [2]. In iridium chloride ($IrCl_3.6H_2O$, 99.9%, Aldrich, USA) solution with initial pH 1.8 lithium hydroxide was slowly added during 24 h at 25 °C using automatic titrator up to molar ratio LiOH / $IrCl_3$ = 3 pH 12. Ti plate was treated in this solution, then slowly dried, heated at 200 °C for 15 min (this procedure was repeated 20 times) and finally was annealed at 500 °C for 2 h. Electrodeposition of platinum was carried out in $K_2[Pt(NO_2)_4]$ solution pH 6 with duration 1 h at potential 1.2 V, current 0.40 mA (graphite glass as anode).

Electrochemical measurements [3] were performed to obtain the electrode surface value and CPs degradation rate in 1M NaOH or in 0.5M H_2SO_4 water solutions by cyclic voltammetry (CV) using with three-compartment cell with working volume 30 ml (25 °C, speed rate 100 mVs^{-1} in a range from 0.0 up to +1.5 V in H_2SO_4 and 2.5 V in NaOH versus SCE, EL-02 connected with computer), Two-compartment electrochemical cell also 30 ml with polymer electrolyte membrane was used in galvanostatic (GS) experiments: 25 °C, current 26±1 mA, 10 h of total duration. The electrolyte was previously deoxygenated by bubbling He during 1 h, in electrochemical measurements were gas-ventilated conditions. CPs concentration in GS oxidation was monitored by UV spectra (SK-101)

Results and discussion

It was found that the difference between geometric and real electrode surface square calculated from hydrogen peak of anodic CV curves for Pt containing samples (roughness coefficient $F = S/S_{geom}$ (1)) slightly increased in a row Pt/Ti (41) < Pt/PbO_2/Ti (49) < Pt/SnO_2/Ti (53) < Pt/IrO_2/Ti (56). Oxidation in acid media was lower than in alkaline solutions, that can be explained by the different state of chlorophenol – molecular form in acid solution and anionic in alkaline solution. Low oxidative activity in H_2SO_4 presence is connected not only with nonpolarized substrate molecule and surface deactivation active sites by polymerized intermediates but with chemisorbed sulfur (PtS species). After long term GS oxidation we analyzed the surface

contamination of electrodes by X-Ray photoelectron spectroscopy (Kratos Axis Ultra DLD). In case of Pt/Ti the sulfur surface concentration was in 10 times higher than for IrO_2/Ti and SnO_2/Ti.

Table 1. XPS data: elements surface content (at.%) for electrodes after 10 h of CPs oxidation in acid media

Anode	O	C	N	Cl	S	Si	Ti	M
Pt/Ti	27.6	56.9	7.7	1.6	3.1	0.2	0.2	2.5 Pt
IrO_2/Ti	20.6	66.9	3.4	6.2	0.3	1.0	1.6	< 0.02 Ir
SnO_2/Ti	30.4	55.6	6.2	0.7	0.4	1.1	3.0	2.6 Sn

The morphology of "worked" electrodes was observed on the scanning electron microscope ((Jeol JSM-6490LV). Clearly visible globules of platinum cover smooth Ti support, large darkened spots show areas of thin films of carbon deposits. On Ox/Ti surface such areas are also, but their borders are more contrast. The rough surface of Pt/SnO_2/Ti and Pt/IrO_2/Ti samples has elongated platinum agglomerates, which appear to be the intermediate borders of carbon films.

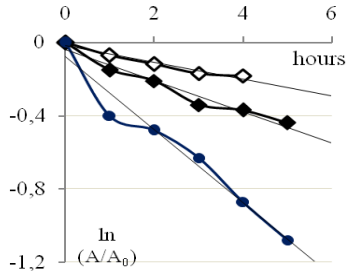


Figure 1. Constant rate $K_1(2)$ definition for 3-CP electrolysis in alkaline media with anodes Pt/Ti (◊), IrO_2/Ti (♦) and SnO_2/Ti (•)

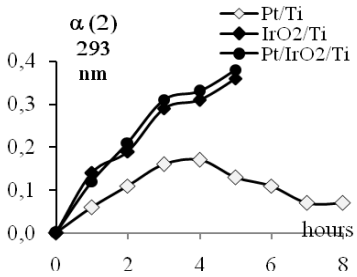


Figure 2. Degree of 3-CP electrochemical degradation in alkaline media

Kinetics results in all CPs were an indistinguishable pseudo zero- and first-order reaction, that's why two rates constants K_0 and K_1 have been analyzed (table 2). In case of 3-CP alkaline solution constant rates $K_0(2)$ increase in a row Pt/Ti < IrO_2/Ti < SnO_2/Ti. This tendency is more evident for $K_1(2)$ Pt/Ti(0.046) < IrO_2/Ti (0.085) < SnO_2/Ti (0.150 h^{-1}), when $K_0(1)$, $K_1(1)$ values decrease. Platinum on Ox/Ti augments rate constants $K_0(1)$ and $K_1(1)$ in case of SnO_2/Ti and $K_1(2)$ for IrO_2/Ti. Long-wave peak 2 (electron transfer $S_0 \rightarrow S_2(\pi\sigma^*)$ partially localized on C–Cl bond) is more sensitive to chlorine removing. Important result is the higher activity of electrodes IrO_2/Ti,

SnO_2/Ti without deactivation in compare with Pt/Ti (fig.2). Note, that fraction kinetic order 0÷1 in potentiostatic CPs oxidation regarded to be possible, that will be analyzed in detail.

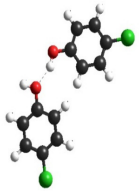
Table 2. CPs conversion degree after 2 hours of galvanostatic oxidation (α_{2h}) and zero order constant rate K_0, calculated from two absorption bands with maximum λ(1) and λ(2)

Anode	Sub-stance	Media	λ(1), nm	λ(2), nm	$\alpha_{2h}(1)$	$\alpha_{2h}(2)$	$K_0(1)$, h^{-1}	$K_0(2)$, h^{-1}
Pt/Ti	3-CP	OH^-	240	293	26	11	0.097	0.041
IrO_2/Ti	3-CP	OH^-	240	293	33	19	0.087	0.068
Pt/IrO_2/Ti	3-CP	OH^-	240	293	34	21	0.075	0.069
SnO_2/Ti	3-CP	OH^-	225	250	40	50	0.058	0.085
Pt/SnO_2/Ti	3-CP	OH^-	243	278	20	no peak	0.094	no peak
Pt/Ti	4-CP	H^+	198	225	11	23	0.052	0.081
Pt/SnO_2/Ti	4-CP	H^+	198	228	7	35	0.015	0.10

Products identification was performed by gas chromatography (Crystal-2000) and IR-spectra (Infralume FT-801, KBr) after 10 h of electrolyze with complex probe preparation via extraction.

For express control of electrolysis kinetics the combined experiments *GS+CV* with the same electrode were carried out. The necessary initial data for CPs concentration definition from equation $I_{ox} = k \cdot C^n$ (2) is the constant rate k, that easy may defined from dependences current I_{ox} (oxidation rate) vs substance concentration, using CV method. The linear plots $I_{ox} - \sqrt{C}$ (n = ½) were explained by participation in electrochemical process associated molecules – CP dimers.

Table 3. 4-CP degradation degree (α*), obtained in combined GS+CV electrochemical measurements

An-ode	Pt(15%)/Ti $k_{½} = 292$ mA·$M^{-1/2}$			Pt(38%)/Ti $k_{½} = 298$ mA·$M^{-1/2}$			4-CP dimer: O-H bond 1.83Å, E=4 kcal/mole (*HyperChem 8.0)*
Time	I_{ox}, mA	C, mM	α*	I_{ox}, mA	C, mM	α*	
0	4.4	0.23	0	3.6	0.15	0	
1 h	3.2	0,12	0.47	3.5	0.14	0.05	
2 h	2.7	0.08	0.62	3.2	0.12	0.21	
3 h	2,4	0.07	0.70	2.9	0.09	0.35	

We approve this approach in 4-CP electro degradation in acidic solutions on anodes Pt/Ti with 15 wt.% (control) and 38 wt.% of Pt. Date of table 3 and 4-CP dimer image are shown above.

Conclusions

The activity of IrO_2 and SnO_2 covered Ti anodes towards 3-CP and 4-CP degradation is higher than Pt/Ti activity. In spectral electrolysis analysis long-wave band λ=293 nm should be used. Electrolysis involves CPs dimmers. It is possible to substitute routine spectral control or more complex GC analysis by CV method in monitoring of CPs degradation during electrolysis.

References

1. *Duan X., Sui X., Wang W., Bai W., Chang L.* // Appl. Surf.Sci. 2019. 494. P. 211-222.
2. *Fierro S., Kapałka A., Comninellis C.* // Electrochem. Com.. 2010. 12. P. 172–174.
3. *Mokbel S.M., Kolosov E.N., Mikhalenko I.I.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2016. 90. P. 1289-1292.

UDC 544.47

SYNGAS PRODUCTION BY CO_2 REFORMING OF CH_4 OVER Ni-CONTAINING XEROGEL Al_2O_3-ZrO_2(Yb_2O_3) WITH POLYVINYLPYRROLIDON

N.E. Vakhrushev, Z.V. Murga, I.I . Mikhalenko

Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, Russia
corresponding_author@e-mail.com

Abstract

The dry reforming of methane (DRM) reaction $CO_2 + CH_4 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ shows great potential in conversion two greenhouse gases into high-purity syngas as feedstock for synthesis of higher hydrocarbons and oxygenates (Fischer-Tropsch process). Ni-based supported alumina or silica systems are good cost-effective catalysts but their practical applications restrict high temperatures of reaction that leads to catalyst deactivation by carbon deposits, sintering, phase transformation.

In our study supported 5% wt. Ni catalysts with hybrid mixed oxides support Ni/AZ(Yb)PVP (sol-gel technique with polymer addition) were prepared and tested in DRM reaction in compare with Ni/Al_2O_3. Catalysts were examined using BET XRD, XPS, ESR, SEM, TEM methods. and «worked» DRM tests were performed at atmospheric pressure in U-shape quartz reactor (flow rate of 20 ml/min, molar ratio CO_2-CH_4, gas chromatograph Crystal-2000 on line, Ar gas carrier). For only calcinated Ni/AZ(Yb)PVP samples catalytic tests were with heating-cooling 723 → 1023 → 723 K cycles. The

different type of temperature hysteresis ("clockwise" for CH_4 and «anti-clockwise» for CO_2) with different apparent activation energy of product`s formation was found. In reducing Ni^{+2} *in situ* by DRM reaction products we can obtain active and stable to carbon formation surface for Ni catalyst with composite support. For stationary activity molar ratio $H_2/CO \sim 1$ in heating mode, but $H_2/CO<1$ when 5%Ni/AZ(Yb)PVP catalyst is cooling. Increasing Ni loading doesn't augment sufficiently the values of CO_2 and CH_4 conversion or CO, H_2 yields.

Keywords: dry reforming**,** nickel catalyst, alumina-zirconia-itterbia support, sol-gel, polymer.

Introduction

One of the problems for nickel catalysts application in industry for DRM reaction is connected with catalyst deactivation and carbon deposition leading to loss of active-metal surface. Not only graphite-like, but a carbon nanotubes (CNTs) readily form during the reaction. The presence of specially introduced CNTs in Ni/silica by using catalytic chemical vapor deposition technique was found to enhance the catalyst activity and stability [1]. In our previous work [2] the different forms of “catalytic” carbon (nanotubes, octacarbon-C8 and grafite-3R,C, carbon fiber) were determined for $5\%Ni/Al_2O_3$ with alumina specific area 105 m^2/g and dispersed NiO phase formed after calcinations procedure. Catalyst`s characterization by BET, SEM-EDS, XRD, XPS methods shown the redispergation and partial recrystallization of alumina (Al_2O_3 crystallite size 71 nm and 44 nm before and after 18 h of catalysis). For fresh, non reduced catalyst with low activity the auto-oscillations were observed for CO_2 and CH_4 content at reaction temperature 673 K.

The focus of this study is the compare the activities in DRM reaction of unreduced nickel catalyst supported on Al_2O_3 and composite $Al_2O_3–ZrO_2(YbO_2)$ with molar ratio $Al_2O_3:ZrO_2=1:1$ and doping by ytterbia as stabilizer of t-ZrO_2 and by porous regulating agent PVP.

Experimental

The catalysts $5\%wt.Ni/Al_2O_3$ (reference sample) and $5\%wt.Ni/Al_2O_3–ZrO_2(YbO_2)$PVP /Ni/AZ(Yb)PVP/ were prepared by impregnation method using precursor $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. The catalytic performance was done in U-shaped quartz reactor with catalyst loading 135 mg (feed gas mixture CH_4+CO_2 of molar ratio $CH_4/CO_2=1$ in flow 20 mL/min) under atmospheric pressure at temperatures of 723−1023 K. Methane, H_2, CO_2 and CO were analyzed by a GC Crystal 2000 (Porapak-Q column, TCD, Ar). In order to examine the active Ni/CNTs fragments formation we exposed non reduced Ni/AZ(Yb)PVP catalyst by heating and cooling in reaction media.

Results and discussion

After hydrothermal treatment or training in mixture of CH_4+CO_2 (no DRM reaction occurred) good initial morphology of Al_2O_3 with clear faces and ribs (Fig.1) was broken. The H_2/CO molar ration in reaction over H_2-

reduced 5%wt.Ni/Al_2O_3 with stationary activity showed the values less than 1 (Fig.2) that increased with temperature rise from 0.7 to 0.83.

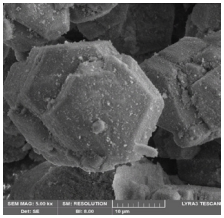


Figure1. SEM image of Al_2O_3 grain

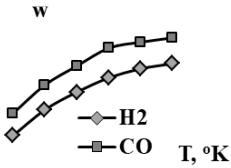


Figure 2. The temperature dependence of the rate (w in mole·g^{-1}·h^{-1}) of products formation over 5%/Ni/Al_2O_3

Apparent activation energies of H_2 and CO formation were lower for H_2-reduced catalyst, but deposition of carbon inactive form increased Ea value (table). One example of TEM images for CNTs with incorporated Ni particles, formed in DRM reaction with 5%Ni/Al_2O_3 catalyst is shown in Fig 3. Two types of CNTs are known with corresponding peaks on TGA curves: less stable CNTs decompose in the temperature range 673–813 K and highly stable in 813–1023 K. Non reduced in H_2 treatment 5%Ni/AZ(Yb)PVP catalyst (sample 4) showed low activity with Ea values 134 and 68 kJ/mole for H_2 and CO formation respectively. After 5 h of catalytic training in methane reforming the active metallic Ni sites appeared and Ea value dropped up to 32 kJ mol^{-1}. So, H_2 and CO may be involved in reduction Ni^{+2} to Ni^0 spices with Ni^0 stabilization by CNTs formed in DRM accompanied reactions $CH_4 \rightarrow C+2H_2$ at high temperatures or $2CO \rightarrow C+CO_2$ at low temperatures. In case of 10%Ni/AZ(Yb)PVP (sample 6) the value Ea CO increased in two times.

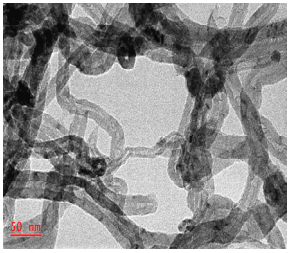


Figure 3. Formation of CNTs in DRM reaction

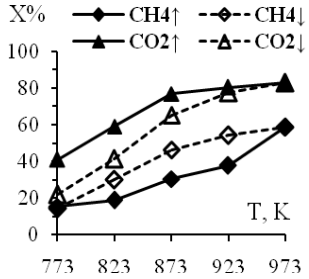


Figure 4. CO_2 and CH_4 conversion over 5%Ni/AZ(Yb)PVP catalyst

For active sample 5 with high CH_4 and CO_2 conversions we observed hysteresis effect of different type for CO_2 and CH_4 in slow made heating-cooling cycle (Fig. 4).

Apparent activation energy of DRM reaction products formation over supported nickel catalysts;

1 – unreduced, 2 – reduced in H_2 flow, 623, 2 h, 3 – carbonized sample 2 (18 h DRM tests),

4 – unreduced, 5,5*,6 – reduced by CH_4 reforming products in heating (5) and cooling (5*) cycle

Catalyst	5%/Ni/Al_2O_3			5%Ni/AZ(Yb)PVP			10%Ni/AZ(Yb)PVP
Sample number	1	2	3	4	5	5*	6
Ea H_2 kJ mol^{-1}	53	35	57	134	32	52	56
Ea CO kJ mol^{-1}	41	29	47	68	32	26	54

Conclusions

Unreduced Ni/AZ(Yb)PVP was applied in DRM and showed the auto activation by reaction products with thermal hysteresis effect. Activation energies of products formation were obtained.

References

1. *Donphai W., Witoon T., Faungnawakij K., Chareonpanich M.* // J. of CO_2 util. 2016.16. P. 245-256.

2. *Murga Z.V., Mikhalenko I.I., Eyubova S., Gasymov V.* Nanocarbon formation in dry reforming of methane over supported Ni. In a book Advances in synthesis and complexing: Abstracts of the V International Conference. Vol. 2; 2019 April 22-26; Moscow, Russia. p. 127.

УДК 541.48-143:543.42

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE DISPERSE SYSTEM MgO / $(Li_2CO_3$-Na_2CO_3-$K_2CO_3)_{eut}$ PROMISING FOR MCFC

I.D. Zakiryanova*, E.V. Nikolaeva, I.V. Korzun

Institute of High-Temperature Electrochemistry, Yekaterinburg, Russia
** e-mail address: optica96@ihte.uran.ru*

The study of the physicochemical properties of high-temperature disperse systems based on molten alkali metal carbonates is necessary to search for optimal working environments for carbonate fuel cells (MCFC).

The structure, conductivity and caloric melting effects of the $MgO/(Li_2CO_3–Na_2CO_3–K_2CO_3)_{eut}$ disperse system with MgO concentration up to 70 vol. % have been investigated. A wide range of methods (DSC, XRD, BET, scanning electron microscope with high resolution, AC impedance method, IR and Raman spectroscopy) were used to certify samples and the results obtained.

To analyze the changes in the thermodynamic properties of the disperse systems containing solid particles of different morphology with different geometrical parameters (specific surface area, crystallites average size) we used the approach suggested in [1]. The effective thickness of the salt phase interlayer between MgO particles (*d*) was taken into consideration. The value of the parameter (*d*) was calculated according to the ratio

$$d = \frac{V_{eut}}{S \cdot m_{MgO}} \quad (1)$$

V_{eut} is the salt composition volume and m_{MgO} is the MgO weight.

It is revealed (Figure 1) that at the values of effective thickness of the salt phase interlayer between MgO particles below 100 nm there are an abrupt decrease of the temperature and the enthalpy melting of the ionic salt in the disperse systems.

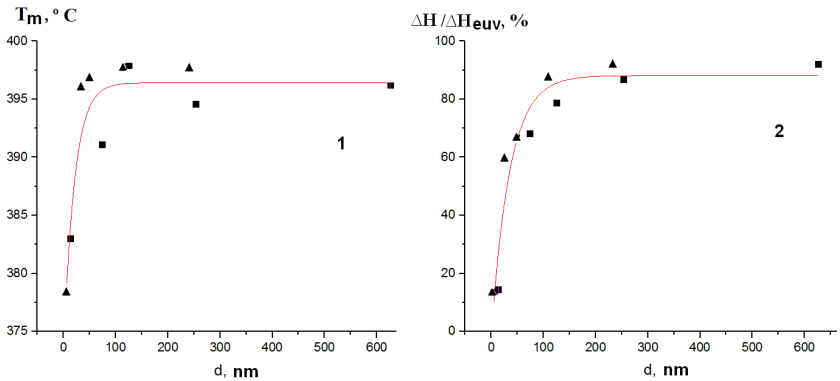


Figura 1. T_m and the normalized enthalpy of melting of the $MgO/(Li_2CO_3–Na_2CO_3–K_2CO_3)_{eut}$ heterophase systems on parameter *d* ((squares) $S = 9.35$ m^2/g, (triangles) $S = 15.02$ m^2/g).

The activation energy of the electrical conductivity increased (Figure 2) with a decrease of the values of effective thickness of the melt phase interlayer between MgO particles.

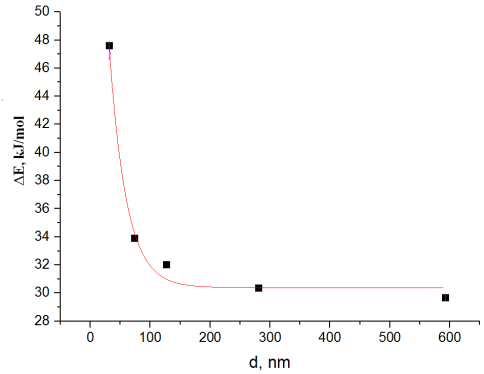


Figure 2. Variation of the activation energy of the electrical conductivity with the effective average thickness of liquid phase for MgO/molten $(Li_2CO_3–Na_2CO_3–K_2CO_3)_{euc}$ disperse system.

It is proved by the *in situ* Raman spectroscopy (Figure 3) that the growth of the electrical conductivity activation energy of the MgO/$(Li_2CO_3–Na_2CO_3–K_2CO_3)_{eut}$ disperse systems may be explained by the process of molten salt ions adsorption at the surface of the solid phase particles. There is shown no chemical interaction between MgO and carbonate melt and thermal stability of magnesium oxide in molten carbonate medium.

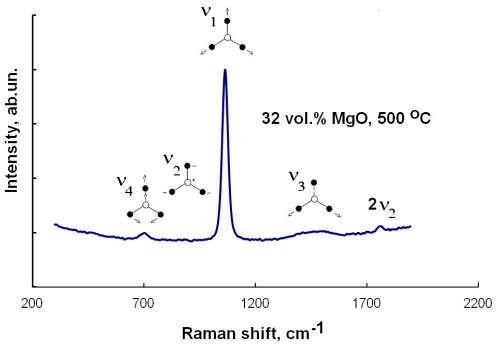


Figure 3. Raman spectrum of the MgO/ molten $(Li_2CO_3–Na_2CO_3–K_2CO_3)_{eut}$ disperse system.

References

1. *Mizuhata M., Béléké A., Watanabe H., Harada Y., Deki S. // Electrochim Acta. 2007. V.* 53. P. 71-78.

УДК 669.531.221

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЧЕРНОВОГО ВИСМУТА

П.А. Архипов[1], Ю.Р. Халимуллина[1,2], Ю.П. Зайков[1,2], С.А. Краюхин[3]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
[3] Технический университет УГМК, Верхняя Пышма, Россия
**e-mail: Arh@ihte.uran.ru*

В мировой практике около 90% всего добываемого висмута извлекается попутно при металлургической переработке свинцово-цинковых, медных, оловянных руд и концентратов, содержащих сотые и иногда десятые доли процента висмута. Месторождения собственно висмутовых руд, содержащих 1% и выше висмута, встречаются редко. На территории Уральского региона сосредоточено много предприятий, на которых образуются отходы в виде пылей, кеков и шламов, содержащие свинец от 20 до 94 мас. %. В связи с этим появляется новая сырьевая база для производства металлического свинца из вторичных техногенных свинецсодержащих материалов, получающихся в результате хозяйственной деятельности. В результате переработки такого сырья получают свинец и промпродукы, содержащие висмут. В таблице 1 приведено содержание элементов в висмутистом свинце, выделенном на стадии обезвисмучивания при рафинировании свинца.

Таблица 1. Химический состав висмутистого свинца.

N	Концентрация примесей, мас. %								
	Pb	Bi	Sn	Cu	Zn	Sb	Fe	As	Ag
1	92-94	6,0-8,0	0,002	0,0025	0,04	0,02	-	0,0029	0,00026
2	93,34	6,65	-	-	-	-	0,0064	-	-
3	92,63	7,35	0,001	0,002	0,05	0,004	0,0003	0,0025	-

Результаты химического анализа трёх параллельных проб висмутистого свинца показывают, что примеси цветных металлов в данном промпродукте распределяются равномерно по всему объему пробы. Среднее значение содержания висмута в продукте составляет 7,00 мас. %, сумма остальных примесей не превышает 0,1 мас. %. Такое содержание висмута в сплаве делает его перспективным сырьем для получения металлического висмута электролитическим разделением сплава в эквимольном расплаве KCl-$PbCl_2$. На основании систематических исследований свойств хлоридного и окси-хлоридного [1-2] расплавов, равновесных потенциалов сплавов свинца в хлоридных расплавах [3] предложена

технология электрохимического рафинирования чернового свинца и конструкция электролизера [4-5].

В настоящей работе приведены результаты по апробированию технологии электролитической переработки сплава висмутистого свинца с получением чернового висмута. Эксперименты провели в лабораторном электролизере с конструкцией «тигель в тигле». Электролизер содержит помещенную в алундовый контейнер пористую керамическую диафрагму, выполненную в виде тигля с пористыми стенками и плотным дном, в которую помещается жидкий металл, как один из электродов, в данном случае анод. Другой жидкометаллический электрод вертикально размещен вокруг диафрагмы в контейнере из алунда. Стенки керамической диафрагмы имеют направленные поры от одной стенки к другой. Эти поры заполняются расплавленным электролитом $KCl\text{-}PbCl_2$ и служат каналами для транспорта ионов свинца. Ток подводится от источника тока с помощью молибденовых токоподводов, экранированных от расплава алундовыми трубками. При помощи мультиметра APPA 309N измеряли напряжение между катодом и анодом в течение процесса электролитического разделения сплава висмутистого. Общее напряжение на электролизёре изменялось незначительно от 1,0 В до 1,7 В, в соответствии с уровнями катодного и анодного металлов. Электродные процессы можно описать следующими электрохимическими реакциями:
на аноде происходит растворение свинца из сплава Pb-Bi:

$$Pb_{Pb\text{-}Bi} - 2e = Pb^{2+} \quad (1)$$

на катоде восстановление ионов свинца до металла:

$$Pb^{2+} + 2e = Pb \quad (2)$$

В результате анодный сплав висмутистого свинца обогащается по висмуту, а на катоде получается чистый свинец.

Был получен черновой висмут и свинец марки С3С.

Рафинирование проводили при двух плотностях тока 0,3 и 0,8 А/см^2 при температуре 800К. Начальная плотность тока составляла 0,8 А/см^2. При концентрации висмута в анодном сплаве более 60% плотность тока понизили до 0,3 А/см^2. По расчету переработку сплава вели до получения чернового висмута с содержанием 95% Bi. В результате получили 99,0% висмута в анодном сплаве по результатам химического анализа.

Литература

1. *Ефремов А.Н., Кулик Н.П., Катаев А.А., Аписаров А.П., Редькин А.А., Чуйкин А.Ю., Архипов П.А., Зайков Ю.П.* // Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. № 5. С. 10-16.
2. *Arkhipov P.A., Kholkina A.S., Zakiryanova I.D., Bausheva A.V., Khudorozhkova A.O.* // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. № 10. P. H881-H883.

3. *Arkhipov P.A., Kholkina A.S., Zaykov Y.P.* // J. Electrochem. Soc. 2016, volume 163(2), H30-H35.
4. *Arkhipov P., Zaykov Yu., Khalimullina Yu., Kholkina A.* // International Journal of Technology. Vol. 8, № 4 (2017), p. 572-581.(129)
5. *Архипов П.А., Зайков Ю.П., Халимуллина Ю.Р., Першин П.С.* Способ тонкослойного электролитического получения свинца. Патент РФ № 2576409 от 10.03.2016.

УДК 546.42+546.43

ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТОВ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Е.Д. Бызова, А.Б. Иванов, В.А. Волкович*, А.В. Чукин

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
**e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru*

Расплавы на основе хлоридов щелочных металлов могут быть использованы в качестве рабочих электролитов в технологии пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). После выделения делящихся материалов (урана, плутония) расплав содержит ионы продуктов деления, имеющих более отрицательные электродные потенциалы, чем уран и плутоний. Эти продукты деления включают элементы из группы редкоземельных, щёлочноземельных и щелочных металлов. К щёлочноземельным продуктам деления относятся стронций и барий (изотопы ^{88}Sr–^{92}Sr и ^{138}Ba–^{140}Ba). Кроме того, в результате распада других продуктов деления образуются изотопы ^{86}Sr, ^{87}Sr, ^{136}Ba, ^{137}Ba. В поступающем на переработку ОЯТ содержание стронция и бария в зависимости от глубины выгорания составляет 0.995–2.18 кг/т (Sr) и 2.51–5.63 кг/т (Ba). Одним из возможных способов очистки расплавов от редкоземельных элементов является их осаждение в виде фосфатов [1,2]. Щёлочноземельные металлы также образуют малорастворимые фосфатные соединения, и способ фосфатного осаждения может быть потенциально использован для выведения стронция и бария из расплавленных электролитов.

Целью работы являлось изучение взаимодействия хлоридов стронция и бария с ортофосфатом натрия в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов. Эксперименты проводили в статических условиях (без механического перемешивания) в расплавах на основе эвтектических смесей LiCl–KCl и NaCl–KCl–CsCl при 550°C и эквимольной смеси NaCl–KCl при 750°C. Для определения условий, необходимых для полного выведения стронция и бария из расплава, эксперименты проводили

при нескольких начальных мольных отношениях фосфата к щёлочноземельному металлу: 0.5; 1; 2; 4; 6 и 8. Остаточное содержание стронция и бария в расплаве определяли с помощью химического анализа. Фазовый состав осадков фосфатов стронция и бария определяли методом рентгеновской дифракции.

Степень осаждения бария в виде фосфата из расплавов на основе эвтектической смеси LiCl–KCl возрастала от 50.2 до 99.9 % при увеличении мольного отношения PO_4^{3-} : Ba^{2+} от 0.50 до 6.04. Осадки состояли из нормального ортофосфата бария $Ba_3(PO_4)_2$ с примесью фосфата лития. Фосфат лития является малорастворимым в хлоридных расплавах соединением [1,2] и в расплавах, содержащих хлорид лития, избыток фосфат-ионов связывается в Li_3PO_4.

Для осаждения бария в виде фосфата из расплавов на основе эквимольной смеси NaCl–KCl требуется меньший избыток фосфат-ионов. Так при мольном отношении PO_4^{3-} : Ba^{2+} от 1.88 до 5.25 степень осаждения бария составляла 99.1–99.7 %. Аналогичные результаты были получены при осаждении бария из расплавов на основе тройной эвтектической смеси NaCl–KCl–CsCl при 550°C. При увеличении мольного отношения PO_4^{3-} : Ba^{2+} от 0.58 до 8.71 степень осаждения бария плавно возрастала с 86 до 99.8 %.

Добавление фосфата натрия к расплаву NaCl–KCl–$SrCl_2$ при 750°C привело к осаждению, главным образом, двойного фосфата натрия и стронция $NaSrPO_4$. Степень осаждения стронция составляла 97.3–99.9 % при мольных отношениях PO_4^{3-} : Sr^{2+} от 1.12 до 8.81.

Из расплавов NaCl–KCl–CsCl–$SrCl_2$ при 550°C стронций при низких мольных отношениях PO_4^{3-} : Sr^{2+} осаждался в виде двойного фосфата-хлорида $Sr_5(PO_4)_3Cl$. Увеличение мольного отношения фосфата к стронцию приводит к образованию двойного фосфата стронция и натрия ($NaSrPO_4$) и простого ортофосфата стронция ($Sr_3(PO_4)_2$). При увеличении мольного отношения PO_4^{3-} : Ba^{2+} от 0.87 до 13.93 степень осаждения стронция возрастала с 77.6 до 97.8 %.

В технологическом процессе после проведения фосфатного осаждения необходимо предусмотреть операцию отделения твёрдого осадка от солевого расплава. Для выбора возможного способа необходима информация о размере частиц, образующих твёрдую фазу. Размер частиц в образующихся осадках определяли с помощью лазерной дифракции. Пример дифференциальных кривых распределения частиц по крупности для осадков, полученных в расплавах LiCl–KCl–$BaCl_2$ при различных мольных отношениях PO_4^{3-} : Ba^{2+}, представлен на рисунке.

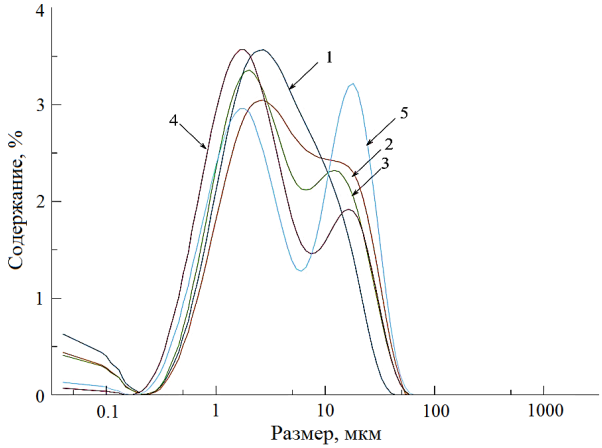


Рисунок. Дифференциальные кривые распределения частиц фосфатов бария по крупности в зависимости от мольного отношения PO_4^{3-} : Ba^{2+} в расплавах на основе LiCl–KCl при 550°C. Мольное отношение PO_4^{3-} : Ba^{2+}: 1 – 0.50; 2 – 1.00; 3 – 2.02; 4 – 4.02; 5 – 6.04.

Осадки состояли из частиц, имевших размеры от 0.5 до 100 мкм. Увеличение исходного мольного отношения PO_4^{3-} : Ba^{2+} привело к увеличению размера частиц, но даже при мольном отношении равном шести, более 50 % частиц, образующих осадок, имели размер менее 10 мкм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00743.

Список литературы

1. *Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 3053–3060.
2. *Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C.* // J. Nucl. Mater. 2003. V. 323. P. 49–56.

УДК 546.791.4:546.21

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДА С ХЛОРИДАМИ УРАНА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А. Волкович[1*], А.Б. Иванов[1], А.А. Рыжов[1], Д.С. Мальцев[1,2], А.В. Щетинский[1]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
[2]Университет Теннеси, Ноксвил, США
**e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru*

Расплавы на основе хлоридов щелочных металлов могут быть использованы в качестве рабочих сред в различных технологических процессах, составляющих ядерный топливный цикл, включая пирохимическую переработку отработавшего ядерного топлива, производство оксидного ядерного топлива, электроосаждение и рафинирование урана. Кислород является распространённой технологической примесью, которая может оказывать влияние на ионно-координационное состояние урана в солевых расплавах.

Целью настоящей работы являлось исследование взаимодействия кислорода с растворами тетрахлорида урана в расплавленных хлоридах щелочных металлов, в том числе в присутствии в расплаве хлоридов редкоземельных металлов (имитирующих редкоземельные продукты деления).

Эксперименты выполняли в расплавах на основе эвтектических смесей LiCl–KCl, NaCl–KCl–CsCl и NaCl–CsCl при 450–750°C. Через расплавы пропускали чистый кислород и смеси O_2–Ar с содержанием кислорода около 1 и 10 %. Количество кислорода, пропускаемого через расплав, варьировали от 1 до 100 моль на 1 моль хлорида урана. За протеканием реакции следили с помощью высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения с регистрацией спектров через определённые интервалы времени.

В зависимости от температуры, катионного состава расплава и мольного отношения кислорода к урану, реакция взаимодействия кислорода с урансодержащими расплавами приводит к окислению ионов U(IV) до растворимых в расплаве ионов уранила и/или к осаждению урана в виде диоксида (таблица 1). Пример изменения спектральной картины при барботировании кислорода через урансодержащий хлоридный расплав представлен на рисунке 1. Анализ изменения спектральных кривых во времени позволил оценить кинетику изменения концентрации урана(IV). Повышение температуры, увеличение мольного отношения O_2: U(IV) или уменьшение среднего радиуса катиона соли-растворителя приводит к более быстрому уменьшению концентрации тетрахлорида урана в расплаве. На рисунке 2 представлен пример влияния температу-

ры на изменение концентрации ионов урана(IV) в расплаве. Видно, что при одних и тех же количествах пропущенного кислорода скорость окисления ионов урана(IV) возрастает.

Таблица 1. Взаимодействие кислорода с солевыми расплавами, содержащими тетрахлорид урана.

Расплав	T, °C	Состав газа	Исх. конц. U, мас.%	Объём газа, мл	Объём O_2, мл	Мольное отн. O_2 : U	Доля урана, ост. в расплаве	Ср. степень окисл. урана
LiCl–KCl	450	O_2	1.843	250	250	28.6	0.91	5.45
	450		1.837	700	700	80.5	0.84	4.82
	550		1.835	550	550	63.6	1.0	5.26
	650		1.810	800	800	92.3	0.88	4.94
	750		1.834	600	600	69.0	0.90	5.48
	550	Ar–O_2 (9.62 %)	1.814	600	58	6.7	1.0	5.71
	550	Ar–O_2 (0.966 %)	1.843	600	6	0.7	1.0	5.61
NaCl–CsCl	550	O_2	1.616	700	700	87.7	1.0	н/о
	550		1.646	1000	1000	123.5	1.0	н/о
	550		2.449	500	500	43.0	1.0	н/о
NaCl–KCl–CsCl	550	O_2	2.427	700	700	58.6	1.0	н/о

н/о – не определяли

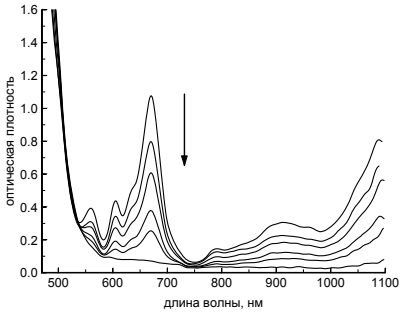


Рисунок 1. Изменение ЭСП расплава LiCl–KCl–UCl_4 при пропускании чистого кислорода. T = 450°C. Стрелка показывает изменение спектральной картины. Объем пропущенного кислорода (сверху вниз, мл): 0, 100, 200, 300, 350, 450.

Из данных, представленных в таблице 1 видно, что в определённых условиях хлорид урана(IV) может быть окислен до хлорида уранила, $UO_2Cl_4^{2-}$, без осаждения оксида UO_2. Таким образом, обработка расплава кислородом может быть рассмотрена в качестве возможного способа разделения урана и некоторых продуктов деления, например, элементов из группы редкоземельных металлов (РЗМ).

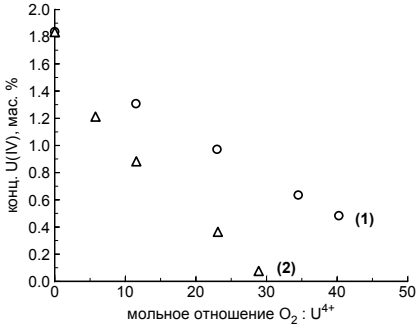


Рисунок 2. Изменение концентрации ионов U(IV) в процессе обработки расплава LiCl–KCl–UCl_4 кислородом при 450°C (1) и 550°C (2).

Ранее было показано, что хлориды РЗМ в хлоридных расплавах взаимодействуют с кислородом с образованием малорастворимых оксихлоридов или оксидов [1]. Поэтому в отдельной серии экспериментов было рассмотрено взаимодействие кислорода с расплавами, содержащими хлорид урана и хлорид неодима. На рисунке 3 представлен пример изменения спектральной картины в процессе барботирования газообразного кислорода через расплав LiCl–KCl–UCl_4–$NdCl_3$ при 550°C. Видно, что интенсивность пиков, соответствующих поглощению ионов неодима(III) уменьшается быстрее, чем пиков, соответствующих ионам урана(IV). Кроме того, ниже 550 нм заметно увеличение оптической плотности, вызванное поглощением образующихся ионов уранила.

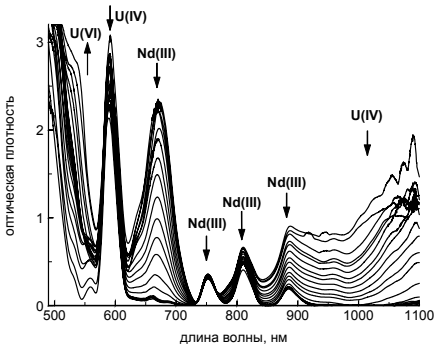


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения, зарегистрированные в процессе взаимодействия кислорода с расплавом LiCl–KCl–UCl_4–$NdCl_3$ при 550°C. Стрелками показано направление изменения спектральной картины.

Результаты экспериментов по обработке кислородом расплавов, содержащих хлориды урана и неодима, представлены в таблице 2. Видно, что в ряде случаев наблюдается снижение концентрации неодима в расплаве, а уран практически полностью остаётся в растворённом состоянии в виде ионов UCl_6^{2-} и $UO_2Cl_4^{2-}$.

Таблица 2. Взаимодействие кислорода с солевыми расплавами, содержащими тетрахлорид урана и трихлорид неодима.

T,°C	Состав газа	Исх. конц., мас.%		Мольное отношение			Доля эл-та, ост. в расплаве	
		U	Nd	O_2 : U	O_2 : Nd	O_2 : (U+Nd)	U	Nd
Расплав LiCl–KCl								
450	O_2	1.562	0.713	781	1036	445	1.0	0.83
550		1.567	0.715	903	1198	515	1.0	0.79
550		3.701	1.690	222	295	127	0.93	0.91
650		1.535	0.701	513	681	293	0.34	0.09
650		3.680	1.680	173	229	98	0.90	0.51
550	Ar–O_2 (0.966 %)	1.480	0.675	6	8	3	1.0	1.0
Расплав NaCl–CsCl								
650	O_2	1.504	0.536	524	892	330	0.67	0.61

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00743.

Список литературы

1. *Shchetinskiy A.V., Dedyukhin A.S., Volkovich V.A., Kaychenkova R.Yu., Maltsev D.S., Polovov I.B., Chukin A.V.* // ECS Trans. 2018. V. 86(14). P. 341–350.

УДК 546.831:546.791:544.65

РАЗДЕЛЕНИЕ УРАНА И ЦИРКОНИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ НА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТОДАХ

В.А. Волкович[1*], Д.С. Мальцев[1,2], М.Н. Солдатова[1], А.А. Рыжов[1], А.Б. Иванов[1]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
[2]Университет Теннеси, Ноксвил, США
**e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru*

Расплавленные смеси хлоридов щелочных металлов рассматриваются в качестве рабочих сред при разработке перспективных пироэлектрохимических методов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Разделение делящихся материалов и продуктов деления в подобных технологиях может проводиться электрохимически. Среди всех продуктов деления цирконий обладает наиболее близкими к урану электрохимическим свойствами. Деление ядер урана и плутония приводит к образованию нескольких изотопов циркония (от Zr_{91} до Zr_{97}). В зависимости от энергии нейтронов, типа ядерного топлива, глубины выгорания и времени выдержки, поступающее на переработку ОЯТ может содержать 5–13 кг циркония на тонну (в виде продуктов деления, исключая цирконий в составе оболочек тепловыделяющих элементов реакторов на тепловых нейтронах). Разница в потенциалах выделения урана и циркония из хлоридных расплавов на твёрдых катодах составляет 200–400 мВ и электрохимическое разделение урана и циркония в солевых расплавах является сложной задачей. Целью настоящей работы являлось изучение электрохимического поведения урана и циркония в расплавах на основе эвтектической смеси 3LiCl–2KCl с использованием методов циклической вольтамперометрии и катодной поляризации. Эксперименты выполняли в расплавах LiCl–KCl–$ZrCl_4$, LiCl–KCl–UCl_4, LiCl–KCl–UCl_3 и LiCl–KCl–$ZrCl_4$–UCl_4.

Восстановление ионов циркония(IV) на вольфрамовом катоде до Zr(0) происходит в две стадии. Потенциалы выделения металла находились в интервале от –2.17 до –2.07 В (при 532–637 °C) относительно хлорного электрода сравнения. В качестве жидких электродов были рассмотрены цинк, галлий и эвтектический сплав галлий–цинк (3.64 мас. %

Zn). Переход от твёрдого электрода к жидкометаллическому привёл к заметному сдвигу потенциала выделения циркония в положительную область. Примеры поляризационных кривых представлены на рисунке 1. При температуре около 550 °С потенциал выделения циркония на вольфрамовом катоде составил –2.128 В, на цинковом катоде –1.984 В и на катоде из эвтектического сплава Ga–Zn –1.745 В.

Поляризация катода из сплава Ga–Zn в расплаве LiCl–KCl–$ZrCl_4$–UCl_4 показала, что восстановление ионов U(IV) до U(III) и осаждение циркония происходят при близких потенциалах, а потенциал выделения урана был существенно отрицательнее, рисунок 2. Исходя из полученных результатов наиболее интересным для разделения урана и циркония материалом катода был признан жидкометаллический галлий-цинковый электрод.

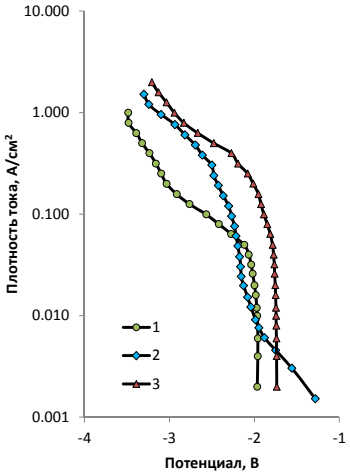


Рисунок 1. Поляризация катодов из цинка (1), вольфрама (2) и эвтектического сплава Ga–Zn (3) в расплаве LiCl–KCl–$ZrCl_4$ при 550–570 °С.

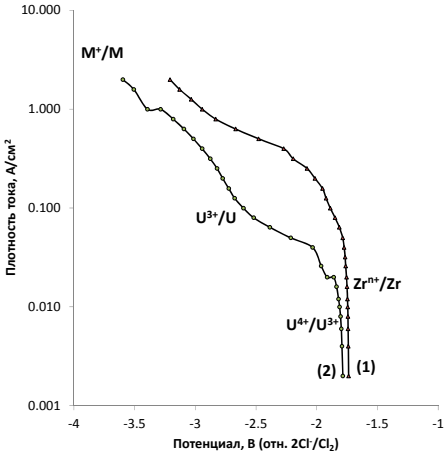


Рисунок 2. Поляризация катода из эвтектического сплава Ga–Zn в расплаве LiCl–KCl–$ZrCl_4$ при 550 °C (1) и LiCl–KCl–UCl_4 при 524 °C (2).

Достижимую величину коэффициента разделения урана и циркония определяли в статических условиях. С этой целью выдерживали в контакте сплав Ga–Zn–U–Zr и солевой расплав LiCl–KCl–UCl_3–$ZrCl_4$. За ходом процесса следили по изменению потенциала жидкого металлического сплава. Общая продолжительность эксперимента при 540 °C составила 29 ч. Исходные концентрации урана и циркония в сплаве составляли 12.060 и 2.663 мас. %, соответственно; в солевом электролите – 0.568 и 0.275 мас. %. После выдержки концентрации урана и циркония в металлическом сплаве составили 0.10 и 6.08 мас. %, соответственно; в солевом электролите – 1.23 и 0.029 мас. %. Расчёты показали, что протекающая реакция соответствует обменному процессу, описываемому уравнением:

$$4\ U(0) + 3\ Zr(IV) = 4\ U(III) + 3\ Zr(0) \qquad (1)$$

Коэффициент распределения урана между металлической и солевой фазами составил 0.081, циркония – 209.7. Таким образом, термодинамически возможный коэффициент разделения урана и циркония в системе «хлоридный расплав LiCl–KCl – металлический сплав Ga–Zn» составляет 2580, что подтверждает возможность эффективного разделения урана и циркония с использованием жидкого катода на основе эвтектического сплава галлий–цинк.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 17–73–20156).

УДК 541.136

НИКЕЛЕВЫЕ АНОДЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ Al_2O_3, ДЛЯ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С РАСПЛАВЛЕННЫМ КАРБОНАТНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

М.А. Звёздкин, М.А. Конопелько*, И.В. Звёздкина, А.Е. Язев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: m.konopelko@inbox.ru*

Для эффективной и долговременной работы топливного элемента с расплавленным карбонатным электролитом (РКТЭ) важно обеспечить равномерное распределение электролита между анодом и катодом, а также долговременную стабильность пористой структуры анода, катода и матричного электролита. Основу материала анода составляет металлический никель, смачиваемость электролитом которого значительно ниже, чем смачиваемость материала катода, что приводит к неравномерному распределению электролита между анодом и катодом. Для повышения смачиваемости и стабилизации пористой структуры анода используются сплавы никеля с алюминием или хромом [1]. Стоимость приготовления мелкодисперсных порошков из таких сплавов значительно выше по сравнению с традиционной карбонильной технологией приготовления порошков из чистого никеля. Кроме того, в случае сплавов никеля с алюминием, область существования твёрдого раствора на основе никеля ограничена 5 мол.% алюминия, что может быть недостаточно для обеспечения хорошей смачиваемости электролитом и стабилизации пористой структуры. Для преодоления указанных недостатков предложены решения, в которых для повышения смачиваемости и устойчивости пористой структуры, в никелевый анод вводятся керамические добавки, такие как Al_2O_3 [2], $LiAlO_2$, CeO_2 и ряд других.

В настоящей работе рассмотрен новый метод внесения добавки Al_2O_3 в никелевый анод и изучено влияние добавки на поляризационные характеристики электродов. Предложенный метод осаждения Al_2O_3 из водно-спиртовых растворов нитрата алюминия отличается простотой и невысокой ценой исходных реагентов. При этом метод позволяет получить равномерное покрытие поверхности порошкового никеля мелкодисперсным Al_2O_3, а сформированные из обработанного порошка анодные пластины не требуют отжига в восстановительной атмосфере.

В качестве исходных материалов для изготовления пористых газодиффузионных анодных пластин были использованы никелевые порошки марки «ПНК-1» и «ПНЭ-1», NiC_2O_4 и $Al(NO_3)3{\times}9H_2O$. Содержание Al_2O_3 в аноде задавалось подбором концентрации нитрата алюминия в водно-спиртовом растворе. Соотношение концентраций воды и этилового спирта было подобрано таким образом, чтобы процесс протекал с контролируемой скоростью и чтобы после завершения реакции в материале не

оставались непрореагировавшие нитрат-ионы в значимых количествах. Оптимальная концентрация спирта составила 38 об.%. Каждый тип никелевого порошка обрабатывался раствором отдельно. Из обработанных порошков были изготовлены три серии анодов, составы которых приведены в таблице 1. В каждой серии варьировалось содержание Al_2O_3 от 0 до 5 масс.% с шагом 1 масс.%. Таким образом, всего было исследовано 18 анодных композиций. Электроды и матричный электролит изготавливались методом холодного вальцевания с органическим связующим.

Таблица 1. Составы смесей никелевых порошков.

Анод №1	Анод №2		Анод №3		
ПНК-1, г	ПНК-1, г	ПНЭ-1, г	ПНК-1, г	ПНЭ-1, г	Ni из NiC_2O_4, г
100	60	40	42	28	30

Измерение поляризационных характеристик электродов проводилось в планарной электрохимической ячейке с расплавленным матричным электролитом $(Li_{0.62}K_{0.38})2CO_3$ – γ-$LiAlO_2$ гальваностатическим методом. На анод подавалась газовая смесь 60% H_2 + 40% CO_2, насыщенная парами воды при 47°С, на катод подавалась смесь 30% CO_2 + 70% воздуха. Коэффициент использования газовых смесей варьировался в пределах 50 – 70%.

Для всех исследованных типов анодов зависимости электрических параметров ячейки от содержания Al_2O_3 в аноде не монотонны, причем максимум плотности тока во всех трех случаях приходится на состав с содержанием добавки 3 масс.%. Максимальная плотность тока 308 мА/см2 при поляризации 300 мВ была получена для анода №3. Оптимальная степень заполнения электролитом увеличивается с увеличением содержания Al_2O_3 добавки.

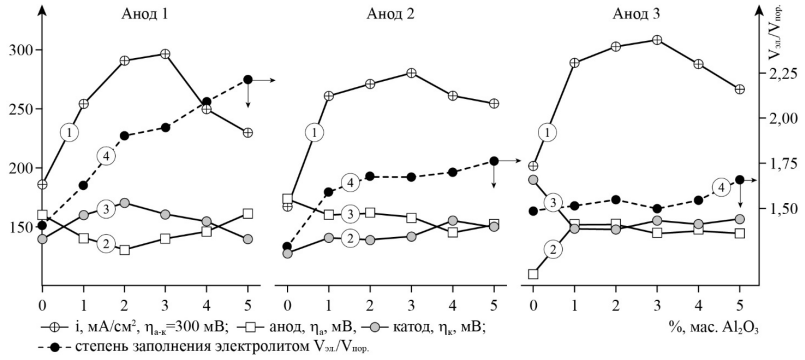


Рисунок 1. Зависимости электрических параметров ячеек и оптимальных степеней заполнения ячеек электролитом от содержания Al_2O_3 в аноде.

Исследование влияния добавки Al_2O_3 на оптимальную степень заполнения электролитом (Рисунок 3) показало, что введение добавки приводит к значительному расширению диапазона оптимальных степеней заполнения. Наиболее ярко эффект проявляется для анода первого типа, изначально имеющего наиболее узкое распределение частиц никеля по размерам. Для всех трех типов анодов максимум электрических параметров электрохимической ячейки достигается при степени заполнения 1.5.

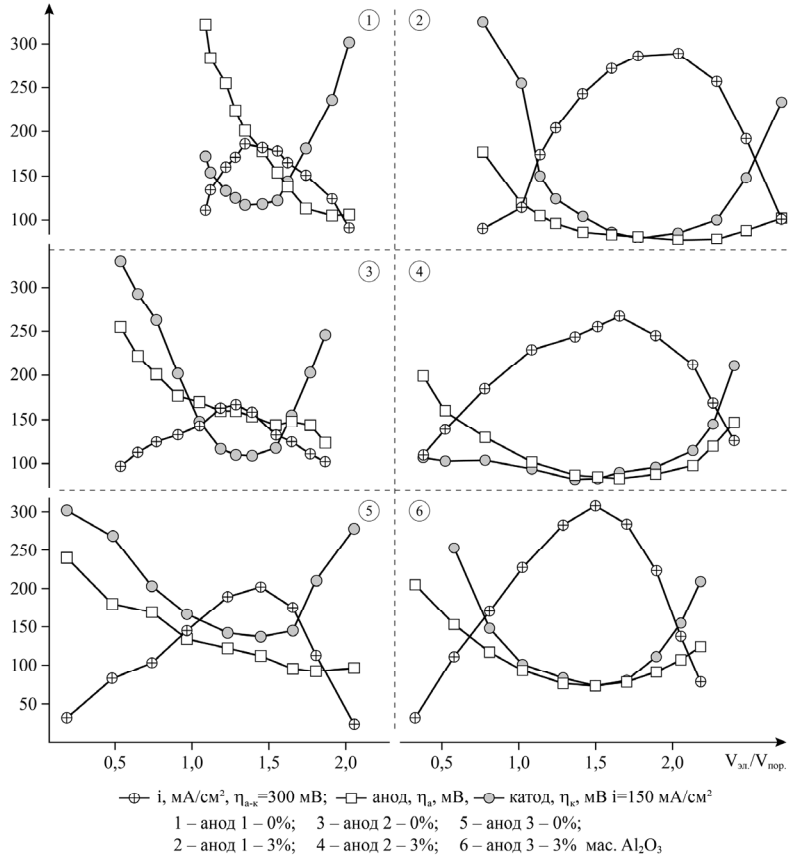
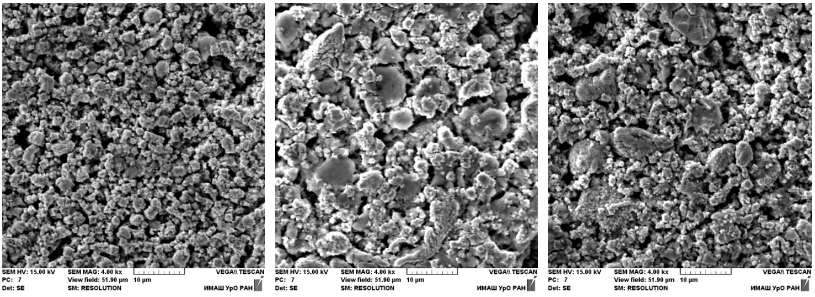


Рисунок 2. Зависимости электрических параметров ячеек от степени заполнения ячейки электролитом для анодов с 0 и 3 масс.% Al_2O_3.

После проведения измерений, электрохимическая ячейка разбиралась, аноды отмывались в дистиллированной воде и фотографировались (Рисунок 3). Как видно из рисунка, после проведения эксперимента

поверхность электродов остается развитой, а распределение частиц керамической добавки (Al_2O_3 взаимодействуя с электролитом переходит в $LiAlO_2$) остается равномерным.



Анод №1, 3 масс.% Al_2O_3 Анод №2, 3 масс.% Al_2O_3 Анод №3, 3 масс.% Al_2O_3

Рисунок 3. Морфология поверхности анодов после электрохимических измерений.

Проведенные исследования показали перспективность метода введения керамической добавки в аноды РКТЭ посредством обработки исходных никелевых порошков водно-спиртовыми растворами нитрата алюминия. Модифицированные аноды позволяют добиться значительно более высокой плотности тока и обеспечивают более широкий диапазон оптимальных степеней заполнения электролитом.

Список литературы

1. *Jang S.-C., Lee B.Y., Nam S.W., Ham H.C., Han J., Yoon S.P., Oh S.-G.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. No. 23. P. 12259–12265.
2. *Lee H., Lee I., Lee D., Lim H.* // J. Power Sources. 2006. V. 162. No. 2. P. 1088–1093.

УДК 546.64+546.65

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И УРАНА В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

А.Б. Иванов[1], В.А. Волкович[1*], А.В. Щетинский[1], А.С. Мухамадеев[1], А.А. Рыжов[1], А.И. Петров[1], Ю.Д. Афонин[1]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
**e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru*

Расплавы на основе смесей галогенидов щелочных и/или щёлочно-земельных металлов могут служить перспективными рабочими средами для получения редкоземельных металлов (РЗМ) методами высокотемпературного электролиза или для пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива в котором РЗМ находятся как продукты деления. Фторидные или фторидно-хлоридные расплавы могут быть использованы при высоких температурах, позволяя получать жидкие РЗМ, тем самым облегчая разделение металла и солевого расплава. Одной из проблем использования фторидных или фторидно-хлоридных расплавов является возможность образования фтора или фреонов на аноде. Чтобы этого избежать электролизную ванну можно питать оксидами РЗМ, которые будут являться источником как самих редкоземельных металлов, так и оксид-ионов. В процессе электролиза оксид-ионы будут окисляться до кислорода, приводя к образованию оксидов углерода (II) и (IV) на углеродном аноде. Одним из факторов, ограничивающих питание электролизной ванны оксидами РЗМ является их ограниченная растворимость в галогенидных расплавах.

Целью работы являлось определение влияния температуры и состава расплава на растворимость оксидов РЗМ в галогенидных расплавах. Эксперименты проводили в расплавах на основе смесей $CaCl_2$–CaF_2, содержащих 20 или 75 мол. % CaF_2; $BaCl_2$–BaF_2, содержащих 15 или 73 мол. % BaF_2; эквимольной смеси CaF_2–BaF_2 и эвтектической смеси NaCl–NaF (34 мол. % NaF).

Растворимость оксидов РЗМ определяли методом изотермического насыщения. Время, необходимое для достижения равновесия между твёрдыми оксидами РЗМ и солевым расплавом определяли в предварительной серии экспериментов. Для сравнения поведения 4*f*- и 5*f*-элементов была измерена растворимость диоксида урана.

Температуры плавления приготовленных солевых смесей определяли с помощью дифференциального термического анализа. Полученные значения составили 1034,0 °C для CaF_2–BaF_2 (50 мол. %); 643,6–644,0 °C для $CaCl_2$–CaF_2 (20 мол. %); 1070,6 °C для $CaCl_2$–CaF_2 (75 мол. %);

847,0 °C для $BaCl_2$–BaF_2 (15 мол. %); 948,5 °C для $BaCl_2$–BaF_2 (73 мол. %); 680,0 °C для NaCl–NaF (34 мол. %).

Измерения проводили при температурах до 1400 °C в атмосфере аргона. Нижняя граница температурного диапазона составляла от 700 до 1100 °C в зависимости от температуры плавления солевой смеси. Для измерений были использованы оксиды иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима и самария. Для оценки возможного взаимного влияния различных редкоземельных элементов на растворимость их оксидов в расплавленных солях была выполнена отдельная серия измерений по определению растворимости смеси оксидов РЗМ. При этом в солевом расплаве определяли концентрацию каждого редкоземельного элемента, присутствовавшего в смеси.

Растворимость оксидов РЗМ увеличивается с температурой. Пример влияния температуры на растворимость оксида неодима в различных расплавах представлена на рисунке 1. Из полученных данных видно, что растворимость оксида неодима максимальна в расплавах на основе солевых смесей CaF_2–BaF_2 (50 мол. %) и $CaCl_2$–CaF_2 (75 мол. %).

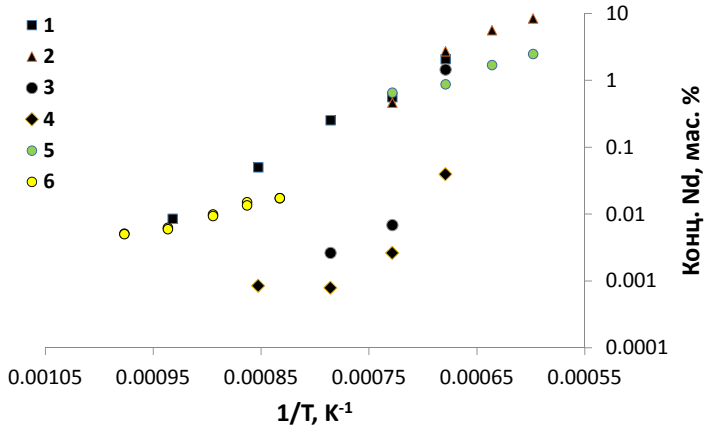


Рисунок 1. Концентрация неодима в расплавах на основе смесей галогенидов щёлочноземельных и щелочных металлов, насыщенных Nd_2O_3. Состав расплава: $CaCl_2$–CaF_2 20 мол. % (1); $CaCl_2$–CaF_2 75 мол. % (2); $BaCl_2$–BaF_2 73 мол. % (3); $BaCl_2$–BaF_2 15 мол. % (4); CaF_2–BaF_2 50 мол. % (5); NaCl–NaF 34 мол. % (6).

Для исследованных систем были получены уравнения температурных зависимостей концентрации неодима (мол. %) в насыщенных расплавах от обратной абсолютной температуры (К–1):
расплав CaF_2–BaF_2 (50 мол. %), 1373–1673 К

$$\lg[Nd] = 3{,}1009 - 4640/T; \quad (1)$$

расплав $CaCl_2$–CaF_2 (20 мол. %), 973–1473 K

$$\lg[Nd] = 4{,}5645 - 6764/T; \quad (2)$$

расплав $CaCl_2$–CaF_2 (75 мол. %), 1373–1673 K

$$\lg[Nd] = 6{,}5968 - 9651/T; \quad (3)$$

расплав $BaCl_2$–BaF_2 (15 мол. %), 1173–1473 K

$$\lg[Nd] = 4{,}6938 - 9309/T; \quad (4)$$

расплав $BaCl_2$–BaF_2 (73 мол. %), 1273–1473 K

$$\lg[Nd] = 17{,}004 - 25215/T; \quad (5)$$

расплав NaCl–NaF (34 мол. %), 1024–1201 K:

$$\lg[Nd] = 4.5645 - 6764/T; \quad (6)$$

Для установления возможного влияния природы редкоземельного элемента на растворимость его оксида была определена растворимость оксидов ряда РЗМ в расплаве $CaCl_2$–CaF_2 (20 мол. %). Полученные данные представлены на рисунке 2. Видно, что самая низкая растворимость (в мас. %) наблюдается для оксидов иттрия и церия.

Для исследованных оксидов были получены уравнения температурных зависимостей концентрации РЗЭ (мол. %) в насыщенных расплавах на основе эвтектической смеси $CaCl_2$–CaF_2 (20 мол. %) от обратной абсолютной температуры (K^{-1}):

оксид иттрия, 1034–1363 K

$$\lg[Y] = 2{,}8396 - 4914/T; \quad (7)$$

оксид лантана, 1017–1344 K

$$\lg[La] = 4{,}7362 - 6609/T; \quad (8)$$

оксид церия, 1027–1352 K

$$\lg[Ce] = 4{,}4388 - 6685/T; \quad (9)$$

оксид празеодима, 1026–1343 K

$$\lg[Pr] = 4{,}3985 - 6210/T; \quad (10)$$

оксид самария, 1077–1348 K

$$\lg[Sm] = 3{,}9283 - 5716/T. \quad (11)$$

Для оксида неодима зависимость была приведена выше, уравнение (2).

При определении растворимости смеси оксидов РЗМ оказалось, что присутствующие оксиды оказывают взаимное конкурирующее действие. Концентрации индивидуальных РЗМ в насыщенном расплаве были ниже, чем получались при растворении индивидуальных оксидов РЗЭ. Суммарная же концентрация РЗМ в расплаве оказалась на уровне кон-

центраций индивидуальных РЗМ (неодима, самария и др.), полученных при определении растворимости индивидуальных оксидов. Таким образом, для оценки растворимости суммы оксидов РЗЭ в хлоридно-фторидных расплавах можно использовать данные по растворимости индивидуальных оксидов РЗЭ, в частности оксида неодима.

С целью сравнения поведения 4f- и 5f-элементов было рассмотрено растворение двуокиси урана в хлоридно-фторидных расплавах. Диоксид урана обладает заметной растворимостью в фторидных расплавах, но практически не растворим в большинстве хлоридных расплавов. Для оценки растворимости диоксида урана в хлоридно-фторидном расплаве была проведена выдержка расплава $CaCl_2$–CaF_2 (75 мол. %) в контакте с UO_2 при 1094 ^oC. Анализ солевой фазы после четырёхчасовой выдержки показал, что содержание урана в расплаве составляло 0,021±0,003 мас. %, что соответствует содержанию диоксида урана 0,023±0,003 мас. % или растворимости UO_2 0,023 г/кг расплава. При повышении температуры до 1300 ^oC растворимость UO_2 в указанном расплаве составила 0,037 мас. %. Таким образом, диоксид урана очень мало растворим в расплаве на основе смеси хлорида и фторида кальция, даже при содержании CaF_2 равном 75 мол. %.

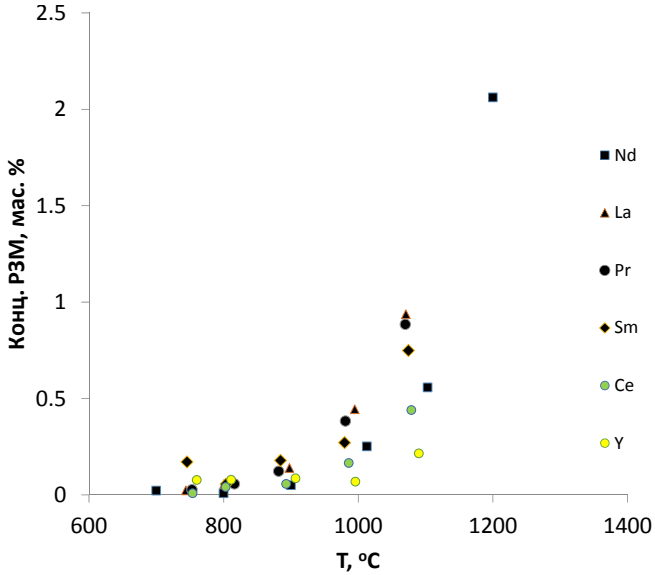


Рисунок 2. Влияние температуры на концентрацию РЗМ в расплавах на основе $CaCl_2$–CaF_2 20 мол. %, насыщенных оксидами РЗМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Прорыв».

УДК 620.193

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРРОЗИИ ТАНТАЛА В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl С ДОБАВКАМИ $NdCl_3$ И $CeCl_3$.

Н.А. Казаковцева[1,*], Е.В. Никитина[1,2], Э.А. Карфидов[1,2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет им. первого Президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: nat_art@inbox.ru*

Задачей исследования является изучение коррозии тантала, как возможного материала для конструкционного оформления высокотемпературных устройств в расплаве эвтектики LiCl-KCl, которая содержит добавки $CeCl_3$ и $NdCl_3$. Состав расплавов близок к составу реальных электролитов, которые используются при обработке нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Ионы церия и неодима в этом случае являются имитаторами ионов плутония и урана, соответственно.

Попытка разобраться с процессами коррозии индивидуальных компонентов сталей, в частности, тантала, в хлоридном расплаве, а так же факторами, влияющими на скорость коррозии, является достаточно масштабной фундаментальной задачей.

Для проведения коррозионных испытаний требовалось приготовление следующих безводных солевых систем: эвтектическая смесь KCl–LiCl, KCl–LiCl–$CeCl_3$ (0.1–1 мол. %), KCl–LiCl–$NdCl_3$ (0.1–1 мол.%). В качестве исходных соединений для получения использованы хлорид лития (A.C.S., безводный, 99%+, Aldrich) и хлорид калия (ОСЧ 5–4, ТУ 6–09–3678–74).

Индивидуальные хлориды сушили в кварцевых ячейках под вакуумом при 300°C в течение 3–5 ч. Затем температуру повышали до величины, на 50 градусов превышающей температуру плавления соответствующей соли.

Требуемые для эксперимента солевые электролиты готовили растворением необходимого количества $CeCl_3$, $NdCl_3$ в расплаве двойной эвтектической смеси LiCl–KCl в инертном боксе.

Навеску предварительно подготовленных солей помещали в алундовый тигель. Туда же помещались стальной образец на платиновом токоподводе, вмонтированном в пробку ячейки. В ячейке с помощью газовакуумной системы поддерживали избыточное давление аргона. Образцы выдерживали от 1 до 24 ч. В ряде опытов во время выдержки образцов в расплаве измеряли их потенциалы коррозии относительно хлорсеребряного электрода сравнения при помощи потенциостата Biologic SP-50. После испытаний образец извлекали из расплава, отмывали в различных режимах (спирт, вода (20 – 80°C)).

В табл. 1 приведены результаты скорости коррозии по результатам гравиметрического анализа и потенциалы коррозии для образцов тантала в зависимости от концентрации добавленного трихлорида церия и неодима при температуре 773 К и выдержки в расплаве 4 часа.

Таблица 1. Скорость коррозии и потенциалы коррозии тантала в зависимости от концентрации трихлорида церия и неодима.

$CeCl_3$				$NdCl_3$	
C, мол. %	t, ч	Скорость коррозии, г·м^2/ч	φ_k, В	Скорость коррозии, г·м^2/ч	φ_k, В
0	4	3.45	–0.9	3.45	–0.9
0.2		3.36		2.76	
0.5		2.61		2.57	
1.0		2.55	–0.61	2.34	–0.68
2.0		2.48		2.15	
5.0		2.44		1.97	

В таблице 2 приведена зависимость скорости коррозии образцов тантала в зависимости от времени выдержки в расплаве.

Таблица 2. Скорость коррозии тантала в расплаве LiCl-KCl, с добавлением 1 мол. % $CeCl_3$ / 1 мол. % $NdCl_3$ в зависимости от времени выдержки.

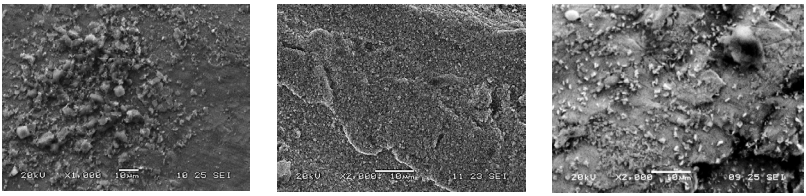
t, ч	1 мол. % $CeCl_3$		1 мол. % $NdCl_3$	
2	Скорость коррозии, г·м^2/ч	φ_k, В	Скорость коррозии, г·м^2/ч	φ_k, В
4	3.59		3.31	
8	2.55	–0.61	2.34	–0.68
12	2.36		2.18	
24	2.05		1.96	
50	1.64		1.48	
	1.17		0.98	

Результаты гравиметрического анализа образцов тантала указывают на то, что с увеличением концентрации трихлоридов неодима и церия скорость коррозии незначительно уменьшается. С увеличением времени выдержки скорость коррозии тантала уменьшается.

Микрофотографии поверхности образцов тантала после выдержки в расплаве в течение 4 часов приведены на рис. 1. Поверхность образцов

неоднородна, отмечаются поверхностные трещины и застывший в них не удаленный с поверхности электролит.

На поверхности не обнаружено церий- и неодимсодержащих продуктов коррозионного процесса, а значительное содержание кислорода (по полученным данным о распределении элементов на локальных участках поверхности тантала и спектрам комбинационного рассеяния) обусловлено формированием оксида тантала после завершения эксперимента в расплавленных солях при контакте с воздухом.



а *б* *в*

Рисунок 1. Микрофотография поверхности образца тантала, выдержанного 4 часа в расплаве LiCl-KCl *а*) без добавок, *б*) +1 мол. % $CeCl_3$, *в*) +1 мол. % $NdCl_3$

Для конкретизации механизмов коррозии исследуемых материалов в расплавленных хлоридах лития и калия, содержащих трихлориды редкоземельных элементов, были сняты циклические вольтамперные кривые на исследуемых образцах тантала, и проведена диагностика электрохимических систем. Кроме того, было целесообразно проанализировать поведение изучаемых материалов под нагрузкой электрическим током, то есть в режиме ускоренных коррозионных испытаний.

Из анализа полученных вольтамперных зависимостей можно сделать вывод, что начиная с потенциала –1.2 В (относительно хлорного электрода сравнения) происходит окисление тантала – $Ta - 4e = Ta^{4+}$. Добавление в расплав хлорида церия и неодима не вызвало какого-либо заметного изменения вольтамперных зависимостей от полученных в расплаве без добавления трихлоридов редкоземельных элементов.

Коррозия тантала в смеси LiCl–KCl с добавлением трихлорида неодима и трихлорида церия, при 500°C равномерная, сопровождающаяся образованием плотного слоя из продуктов коррозии, не содержащего, однако, продуктов взаимодействия металлических материалов с трихлоридами редкоземельных металлов.

Ионы церия и неодима не оказывают ощутимого влияния на протекание собственно потенциалоопределяющей реакции – окисления металла.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований, проект № 18-33-00582.



УДК 621.039.7

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ОСАДИТЕЛЬНОЙ ДООЧИСТКИ С МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИЕЙ НЕРЕЦИКЛИРУЕМОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ПИРОПЕРЕДЕЛА ОТ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.М. Кощеев*, В.Л. Виданов

Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва, Россия
**e-mail: AnMKoscheev@bochvar.ru*

При реализации комбинированной схемы переработки отработанного ядерного топлива пирохимические операции проводятся с использованием электролита на основе расплавленных солей, например, эвтектической смеси LiCl-KCl. При избыточном накоплении продуктов деления солевой расплав выводится на регенерацию и утилизацию [1, 2]. Для снижения потерь делящихся материалов и сокращения объема отходов подлежащих захоронению требуется, максимально выделить из электролита остаточные содержания актиноидов. При взаимодействии с кислородсодержащими соединениями такие компоненты электролита как РЗЭ и актиноиды выпадают в виде мелкодисперсных частиц. На данный момент для отделения данного осадка не существует отработанной технологии фильтрации высокотемпературного солевого расплава, предусмотрена только технология отгонки электролита [1, 3].

Целью данной работы является проверка процесса осадительной доочистки плутония и америция в виде магнитных частиц и отделения их от расплава при помощи электромагнитного поля. Основными задачами являлись:

– установление полноты осаждения актиноидов;

– определение степени извлечения их в виде магнитной фракции.

При предварительном исследовании материалов на основе природных минералов, обладающих магнитными свойствами и позволяющих включать в свою структуру актиноиды, наибольшую эффективность к извлечению продемонстрировало соединение на основе магнетита ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$). Синтез проводили путем внесения в расплав смеси оксидов железа (II) и (III), при этом было установлено, что при температуре 400 °С практически не происходит формирования магнетита в расплаве электролита, для этого требуется температура 500 °С и выше. Nd и Zr полностью осаждаются из расплава, однако, присутствие циркония в концентрации более 1 мас. % в исходной соли снижает включение РЗЭ в магнитную фракцию, поскольку формируются немагнитные фазы: оксихлорида NdOCl и цирконата $Nd_2Zr_2O_7$, а также ZrO_2, цирконий в магнитную фазу не включается. Основу извлеченной магнитом фазы составляет

Fe_3O_4, при этом присутствует и феррит неодима ($NdFeO_3$) со структурой минерала перовскит.

Использованный в настоящей работе состав электролита приведен в таблице.

Таблица. Состав рабочего электролита.

Компонент	LiCl	KCl	CsCl	$SrCl_2$	$BaCl_2$
Содержание, мас. %	41.64	58.27	0.05	0.01	0.03

Хлориды бария, стронция, калия и лития предварительно сушили при температуре 150 °C в течение 4–5 ч в сушильном шкафу и помещали в герметичную тару. Затем сплавляли в соотношении, представленному в таблице 1, в алундовых тиглях в муфельной печи при температуре 700 °C. Далее выдерживали при температуре 500 °C с периодическим добавлением хлорирующего агента NH_4Cl для удаления кислородных соединений. Солевые слитки охлаждали и хранили в эксикаторе.

Экспериментальная установка для проведения процесса магнитной сепарации, представлена на рисунке.

Установка состоит из шахтной печи (1), в которой размещена, изготовленная из кварцевого стекла реторта (2), со съемной горловиной также из кварцевого стекла (3). В реторту помещена корзина (9) для выемки тигля (10). Через верхнюю пробку (4) до дна реторты проходит кварцевая трубка (5) для подачи аргона (6). Задаваемая температура поддерживается при помощи блока управления (12) с ПИД-регулированием на основе терморегулятора Термодат Е18 и твердотельного реле.

Электромагнит, предназначенный для извлечения магнитного осадка, состоит из соленоида (7), представляющего собой катушку из алюминиевого провода сечением 1.5 $мм^2$ и общим сопротивлением 20.6 Ом. В полость катушки помещена асбестовая ткань, для теплоизоляции от сердечника, подверженного нагреву от расплава. В качестве сердечника используется металлический стержень (11) диаметром 10 мм из черновой стали (имеет лучшую магнитную проводимость по сравнению с нержавеющей сталью). Магнит запитывается от источника (8) постоянного тока Б5-46, напряжением 10 В и током 5 А.

Безводные трихлориды Nd, Ce, Pu и Am, синтезировали непосредственно в установке. Навеску оксидов помещали в тигель с электролитом, через который барботировали CCl_4 до получения прозрачного расплава.

В готовый расплавленный электролит, содержащий Nd, Ce, Pu или Am, вносили заранее приготовленный осадитель, который представлял собой смесь оксидов железа в пропорции ($FeO:Fe_2O_3$ = 31:69 мас. %) и карбонат лития для окисления актиноидов/РЗЭ. Расплав с осадителем

выдерживали 4 ч при периодическом перемешивании при 550 °С. Далее снимали верхний патрубок (продувка аргоном не требуется на данном этапе, поскольку актиноиды и редкие земли находятся уже в окисленном состоянии) и помещали в тигель сердечник магнита. Металлический стержень выдерживали в расплаве для прогрева погруженной части до полного расплавления застывшего на нем электролита при температуре 500 °С.

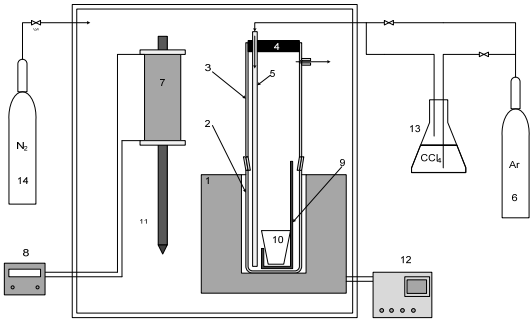


Рисунок. Схема установки для проведения процесса магнитной сепарации.

Для создания магнитного поля, путем вертикального перемещения вдоль оси стержня, размещали соленоид на расстоянии 10 см от тигля, включали ток, перемешивали расплав и извлекали магнит. После остывания сердечник очищали от осадка. Операцию сбора осадка на электромагнит повторяли до тех пор, пока не прекращалось налипание на сердечник частиц из расплава

При включении тока на катушке, происходило намагничивание частиц, но только с торцевой стороны сердечника. Полного извлечения осадка за одно погружение не происходило, толщина слоя составила порядка 1–2 мм. Осадок на магните всегда остается пропитан электролитом.

После экспериментов, отбирали на анализ пробы от извлеченного магнитного осадка, от оставшегося немагнитного осадка и от электролита в тигле, для определения концентрации актиноидов и РЗЭ.

На основании анализа результатов экспериментов по осадительной доочистке электролита показано:

– содержание актиноидов и РЗЭ в электролите после осаждения снизилось на три порядка

– извлечение в магнитную фракцию РЗЭ и актиноидов составило порядка 60–85%;

– концентрация РЗЭ в магнитной фазе выше, по сравнению с немагнитной, в два раза;

– концентрация плутония и америция в магнитной и немагнитной фазах примерно одинакова;

– исходный оксид Fe_2+ не обнаружен на рентгенограммах, предположительно весь перешел в смешанное соединение с трёхвалентным железом в виде магнетита;

– не извлекается при помощи магнита гематит (Fe_2O_3), который не обладает магнитными свойствами, при этом он механически частично захватывается вместе с массой магнитных частиц;

– так как отработанный электролит в дальнейшем поступает на переработку как РАО, то отсутствует необходимость дальнейшего извлечения оставшегося в соли осадка;

– намагничивание частиц происходит только с торцевой части сердечника, где находится полюс магнита и плотность силовых линий максимальна. Отсюда следует, что в опытно-промышленном аппарате следует применять подковообразную конфигурацию магнита и сбор осадка осуществлять в зазоре между полюсами для максимальной эффективности процесса сепарации;

– магнитный осадок притягивается к сердечнику тонким слоем, всего лишь 1 – 2 мм, в данных условиях. Этот эффект является основным недостатком в процессе магнитной сепарации. Это связано с тем, что поверхность каждой частицы покрыта слоем электролита и, соответственно, чем тоньше дисперсионный состав осадка, тем больше электролита будет захватываться вместе с порошком. В полученных экспериментах на 25 г извлеченного осадка приходится 100 г соли. Чем больше расстояние от сердечника, тем величина магнитного поля слабее. Поэтому на определенном расстоянии от поверхности магнита частицы, установившиеся в магнитном поле, не удерживаются и стекают вместе с электролитом после поднятия сердечника над расплавом.

Список литературы

1. Детализированное описание пирохимического передела МП ОДЭК: техническая справка / АО «ВНИИНМ». М., 2019. Рег. № 42-ТС от 22.05.19 г.

2. *Taylor R.* Reprocessing and recycling of spent nuclear fuel // Woodhead Publishing Series in Energy, Elsevier, 2015.

3. *Hee Chul Eun, Hee Chul Yang, Yung ZunCho, Han Soo Lee, In Tae Kim* // Journal of Hazardous Materials. 2008. V. 160. P. 634–637.

УДК 620.93

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОБРАТНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

С.А. Лоза*, А.Н. Коржов, Н.А. Романюк, Н.А. Смышляев

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия
**e-mail: s_loza@mail.ru*

Метод обратного электродиализа основан на прямом преобразовании градиента солености воды в электричество в аппарате с чередующимися катионо- и анионообменными мембранами [1]. Несмотря на то, что основные принципы процесса обратного электродиализа описаны более 50 лет назад широкого распространения этот метод не получил. Основными проблемами являются малая удельная мощность, большие затраты электроэнергии на циркуляцию рабочих растворов, а также относительно высокая стоимость мембранных материалов. Для повышения эффективности процесса обратного электродиализа к мембранным материалам предъявляется ряд требований: низкая стоимость, высокая селективность, высокие транспортных характеристики [2]. Создание новых мембранных материалов – процесс длительный и дорогостоящий, однако можно придать заданные свойства промышленно выпускаемым мембранам путем их модифицирования. В данной работе использовано два метода модифицирования – профилирование и нанесение тонкой плёнки перфторсульфополимера.

В работе использованы относительно недорогие ионообменные мембраны российского производства – МК-40 и МА-41. Профилирование мембран проводили прессованием на лабораторном прессе Carver 4122 с подогреваемой пресс-формой при давлении 10-15 МПа и температуре 75-90°С. Внешний вид профилированной мембраны с размером рабочей области 5х20 см^2 показан на рисунке 1.

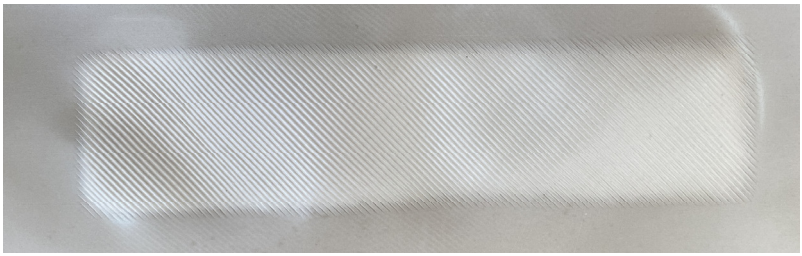


Рисунок 1. Внешний вид профилированной мембраны.

Профилированные гетерогенные ионообменных мембраны имеют ряд преимуществ – таких как развитая активная поверхность, высокая

электропроводность, возможность отказаться от сепараторов-турбулизаторов в камерах аппарата и при этом уменьшить гидродинамическое сопротивление мембранного пакета. Однако при профилировании мембран по методу [3] при термомеханическом воздействии изменяется микроструктура, что приводит к увеличению макропористости и диффузионной проницаемости [4]. Нанесение пленки полиэлектролита позволяет нивелировать этот негативный эффект.

Была исследована диффузионная проницаемость исходных, профилированных и профилированных бислойных мембран МК-40 и МА-41 в 0,1 М растворе хлорида натрия.

Показано, что при профилировании ионообменных мембран их диффузионная проницаемость возрастает в 5-10 раз, однако модифицирование тонкой пленкой префторсульфополимера снижает диффузионную проницаемость профилированных мембран в 1,5-2 раза. Электропроводность полученных профилированных модифицированных мембран на основе МК-40 в 1 М растворе хлорида натрия в 1,5 раза выше по сравнению с базовыми мембранами.

Таким образом, полученные профилированные бислойные мембраны являются перспективным материалом для получения электроэнергии методом обратного электродиализа.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края проект № 19-48-230047.

Список литературы

1. *Pattle R. E.* // Nature. 1954. V. 174. P. 660.
2. *Hong J. G., Zhang B., Glabman S. [et al.]* // J. Membr. Sci. 2015. V. 486. P. 71-88.
3. *Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В.* Пат. 2284851 (Россия). 2006.
4. *Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В.* // Электрохимия. 2005. № 10. С. 1185-1192.

УДК 66.06

ДИАЛИЗНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

С.А. Лоза, Н.А. Романюк*, А.Н. Коржов, Н.О. Ковальчук

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
**e-mail: romanyuknazar@mail.ru*

В результате работы металлургических предприятий образуются тысячи тонн стоков, содержащих смеси кислот и ионов тяжёлых метал-

лов. Наиболее распространенной кислотой в составе сточных вод, является серная, а среди солей – сульфат никеля, который попадает в стоки в результате гальванического производства, металлообработки, добычи полезных ископаемых и других технологических процессов.

Сульфат никеля обладает 2 классом опасности, смертельная (летальная) доза $ЛД_{50}$ составляет 264 мг/кг. Как и все соединения никеля, его сульфат, является высокотоксичным канцерогеном и мутагеном. Попадая в виде сточных вод в водоемы, сульфат никеля может распространяться в природе, загрязняя почву. Он пагубно влияет на рост растений и является ингибитором роста корней. Также сульфат никеля очень токсичен для водных организмов с долгосрочными последствиями [1].

Серная кислота является едким веществом, способным оказывать поражающее и коррозионное действие, смертельная (летальная) доза $ЛД_{50}$ составляет 510 мг/кг [2]. Эти вещества являются губительными для человека и природы, поэтому нельзя допустить их попадание в окружающую среду. Кроме того, извлеченную серную кислоту можно возвращать обратно в технологический процесс, а полученный никель возможно использовать в производстве аккумуляторов. Анализ рынка показывает, что ежегодного в России реализуется 15,4 млн. крупных и мелких никель-металлогидридных [3] и 2,2 млн. шт. никель-кадмиевых аккумуляторов [4].

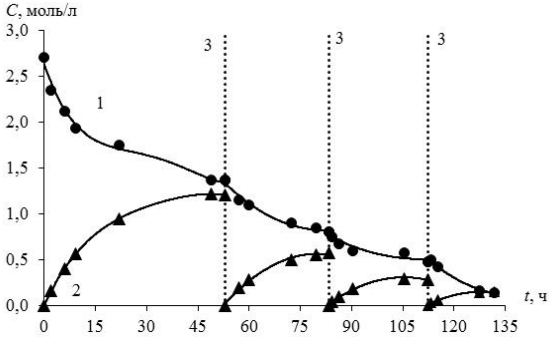
Таким образом, очистка сточных вод гальванических предприятий важна не только с точки зрения экологии, но и может принести существенный экономический эффект. Поэтому целью данной работы является оценка эффективности применения диализа для разделения раствора, содержащего сульфат никеля и серную кислоту, и извлечения ценных компонентов с возможностью их повторного использования.

Для оценки применимости диализа для разделения раствора состоящего из серной кислоты и сульфата никеля, был проведен ряд опытов по диализной переработке раствора стока гальванических ванн, содержащего 2,5 М серной кислоты и 0,29 М сульфата никеля. Эксперименты проводили на диализаторе, состоящем из 10 чередующихся анионообменных мембран марки Ralex AM-PP, которые образуют 5 камер с ретентатом и 6 камер с пермеатом. Размеры рабочей области мембран 5х20 $см^2$, расстояние между мембранами 0,1 см.

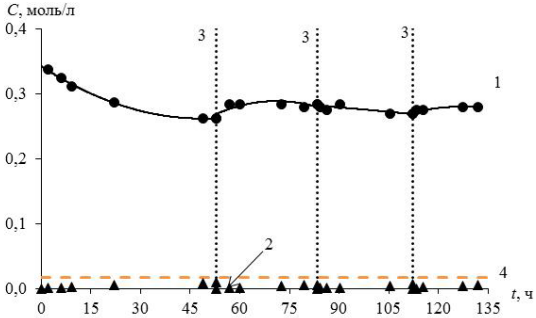
Изначально в камере с ретентатом находился перерабатываемый раствор, содержащий сульфат никеля и серную кислоту. В камеру с пермеатом подавали дистиллированную воду, которая сменялась на свежую порцию по мере необходимости.

В ходе опытов определяли концентрацию серной кислоты и сульфата никеля на входе в камеры диализатора, рисунок 1. Анализ полученных данных показывает, что по мере проведения процесса диализа разность концентрации кислоты в ретентате и диализате уменьшается и

процесс замедляется. После смены диализата на свежую порцию дистиллированной воды процесс интенсифицируется.



а)



б)

1 – данные для камеры с ретентатом; 2 – данные для камеры с пермеатом;
3 – линии, показывающие смену воды в камере с ретентатом;
4 – предел содержания никеля 1 г/л

Рисунок 1. Кинетические кривые изменения концентрации серной кислоты (а) и сульфата никеля (б) в процессе диализа с применением мембран Ralex AM-PP

Анализ рисунка 1 показывает, что в процессе диализной обработки удается извлечь большую часть серной кислоты из перерабатываемого раствора, при этом сульфат никеля остается в камере с ретентатом. Концентрация никеля на начальном этапе незначительно уменьшалась (скорее всего, за счет сорбции никеля мембранами), а затем оставалась примерно постоянной. Содержание никеля в диализате не превышало 1 г/л (что соответствует концентрации приемлемой для использования раствора кислоты в производстве).

Таким образом, метод диализа позволяет успешно разделить серную кислоту и сульфат никеля с высоким коэффициентом разделения. При этом среднее отношение концентрации серной кислоты к концентрации сульфата никеля в диализате составило 36,8 раз, при том, что в исходном растворе отношение концентраций составляло 3,7.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания: «Проект FZEN-2020-0022».

Список литературы

1. ICSC: 0063 Международная карта химической безопасности. Сульфат никеля (II).
2. Информационная карта потенциально опасного химического и биологического вещества. Серная кислота. Свидетельство о государственной регистрации серия АТ № 000058 от 17.06.94. – М.: РПОХВ, 1994. – 5 с.
3. Анализ российского рынка никель-металлогидридных аккумуляторов. 2015. DISCOVERY Research Group. 69 с.
4. Анализ российского рынка никель-кадмиевых аккумуляторов. 2015. DISCOVERY Research Group. 57 с.

УДК 621.039.59

ОЦЕНКА ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ОТРАБОТАВШЕГО НИТРИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

М.В. Мазанников[1*], А.М. Потапов[1,2], Ю.П. Зайков[1]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия
**e-mail: mazannikov.m@yandex.ru*

Для разработки технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) необходимо знать его не только элементный, но и вещественный состав. Химический анализ “горячего”, высокоактивного топлива весьма затруднителен. Для оценки вещественного состава эффективным инструментом является термодинамическое моделирование.

Целью настоящей работы является расчёт равновесного вещественного состава нитридного ОЯТ методами термодинамического моделирования.

Моделирование проводили с использованием программного пакета HSC Chemistry 9.9 [1]. В качестве исходных данных использовали изотопный состав нитридного ОЯТ, приведённый в технической справке [2]. С точки зрения химии изотопы одного элемента неразличимы,

поэтому их содержание суммировали. Таким способом был получен исходный элементный состав.

В основе термодинамических расчетов в HSC Chemistry лежит метод минимизации свободной энергии Гиббса. Программа рассматривает всевозможные реакции исходных элементов с образованием всех веществ, имеющихся в её базе данных, и вычисляет равновесный состав, имеющий минимальную свободную энергию. Параметры термодинамического равновесия системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом некоторых ограничений, таких как уравнения баланса масс вещества и условий нормировки. Вещественный состав был рассчитан для трех температур: 450, 600 и 700 °С.

В таблице, представлены результаты моделирования. Показаны соединения, мольный процент которых более 0.1%.

Соединением с наибольшим содержанием является $U_{0.8}Pu_{0.2}N$. Остальные актиниды и нитриды присутствуют в виде нитридов, которые неограниченно растворимы в фазе этого двойного нитрида. Бóльшая часть благородных металлов образует интерметаллиды типа URu_3, UPd_3, URh_3. Результаты подтверждаются данными, приведёнными в обзоре [3].

Таблица. Равновесный вещественный состав нитридного ОЯТ при 450, 600, 700 °С по результатам термодинамического моделирования.

№ п/п	Соединение/ элемент	Количество вещества, мол. %		
		450 °С	600 °С	700 °С
1	$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$	45.85	45.21	44.92
2	UN	33.89	34.36	34.60
3	PuN	4.666	4.773	4.810
4	U_2N_3	3.170	3.140	3.087
5	Xe(g)	1.809	1.806	1.803
6	ZrN	1.491	1.489	1.486
7	NdN	1.295	1.293	1.2911
8	CeN	0.8068	0.8055	0.8043
9	Mo	0.8069	0.8164	0.7811
10	Cs(g)	0.03412	0.2305	0.4974
11	URu_3	0.5029	0.4835	0.4674
12	Cs	0.8332	0.6545	0.4276
13	LaN	0.4265	0.4258	0.4253
14	Tc	0.4233	0.4226	0.4220
15	PrN	0.4135	0.4128	0.4121
16	UPd_3	0.3994	0.3988	0.3982

№ п/п	Соединение/ элемент	Количество вещества, мол. %		
		450 °C	600 °C	700 °C
17	Ba	0.4137	0.4029	0.3907
18	SmN	0.3618	0.3612	0.3606
19	Mo_2C	0.4310	0.3816	0.3462
20	Cs_2Te	0.2332	0.2219	0.1977
21	$MoN_{0.5}$	0.02337	0.09453	0.1872
22	AmN	0.1820	0.1817	0.1814
23	Sr	0.1502	0.1717	0.1643
24	Rh_3U	0.1586	0.1576	0.1567
25	Kr(g)	0.1527	0.1524	0.1522
26	YN	0.1498	0.1496	0.1493
27	Ru	0.03798	0.09384	0.1395
28	CsI	0.1438	0.1412	0.1372
29	Ag	0.1151	0.1149	0.1148

Список литературы

1. *Roine. A.* HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outotec.com/HSC.
2. *Хачересов Г.А., Белых К.О.* Радиационные характеристики ОТВС РУ БРЕСТ-ОД-300 Инв. № Е214-4572 от 11.08.2014.
3. *Arai Y.* // Nitride fuels. Comprehensive Nuclear Materials. Amsterdam: Elsevier, 2012. V. 3. P. 41–54.

УДК 621.039.59

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АЗОТИРОВАНИЯ МОНОНИТРИДА УРАНА

М.В. Мазанников[1*], А.М. Потапов[1,2], А.И. Вылков[1], Ю.П. Зайков[1]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия
**e-mail: mazannikov.m@yandex.ru*

Взаимодействие мононитрида урана с азотом идёт по двум параллельным реакциям с образованием двух основных продуктов – $UN_{1.5}$ и UN_2:

$$UN + 0.25N_2 = UN_{1.5} \quad (1)$$

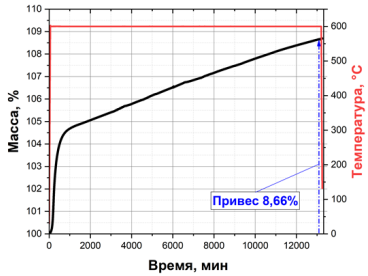
$$UN + 0.5N_2 = UN_2 \quad (2)$$

Основным продуктом является $UN_{1.5}$ с примесью UN_2. Продукт реакции, по-видимому, является однофазным, так как α-$UN_{1.5}$ и UN_2 образуют непрерывный ряд твердых растворов (UN_x). UN_2 не может быть получен в виде самостоятельной фазы. Динитрид может существовать только в равновесии с полуторным нитридом U_2N_3 [1, 2]. По данным, приводимым в работах [3-5], при давлении азота P = 1 атм, величина x не может превышать 1.76.

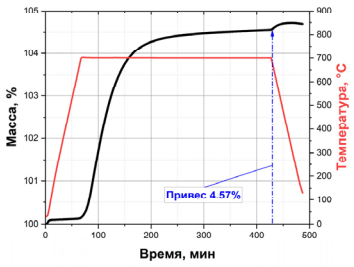
Целью настоящей работы было термогравиметрическое изучение взаимодействия мононитрида урана с азотом при повышенной температуре.

Термогравиметрические исследования взаимодействия UN с азотом проводили с использованием синхронного термоанализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Измерения проводили в токе азота при температурах 600, 700, 800 и 850 °C при атмосферном давлении. Образцами служили кусочки UN массой 0.1 - 0.2 г. После обработки азотом их отдавали на рентгенофазовый анализ. Результаты термогравиметрических измерений представлены на рисунке 1, а результаты рентгенофазового анализа – на рисунке 2.

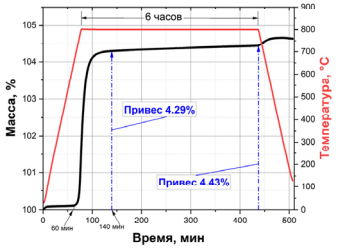
При температуре 600 °C реакция идет очень медленно и не заканчивается даже за 9 суток и мононитрид продолжает набирать массу. При 700 °C реакция протекает значительно быстрее и, в основном, заканчивается примерно за 3.5 часа после достижения температуры 700 °C или примерно 4.5 часа от начала нагрева. Эта точка определена как время, после которого масса образца начинает возрастать от времени линейно. После опыта в порошке было найдено 93.2 масс. % U_2N_3 и 6.8 масс. % UN_2. При 800 °C переход к линейному возрастанию происходит примерно через 40-50 минут после выхода на заданную температуру. Состав порошка - 94.8 масс. % U_2N_3 и 5.2 масс. % UN_2. При 850 °C время выхода на линейное возрастание массы составляет примерно 20 минут. Состав порошка аналогичный. Если сравнивать азотирование при 800 и 850 °C, то получается, что при 800 °C мы немного (20-30 минут) проигрываем в скорости процесса, но выигрываем в температуре 50 градусов. По-видимому, 800 градусов следует считать оптимальной температурой.



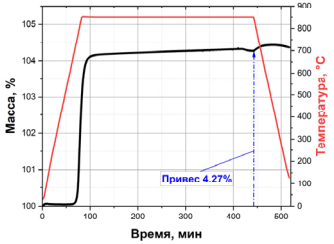
а) 600 °C



б) 700 °C

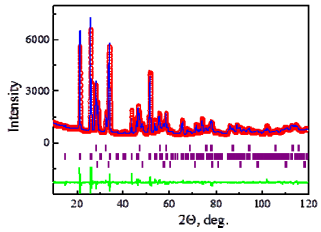


в) 800 °C

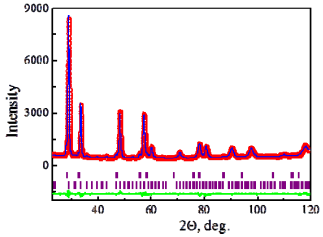


г) 850 °C

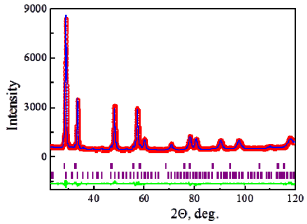
Рисунок 1. Изменение массы образцов UN при взаимодействии с азотом при различных температурах.



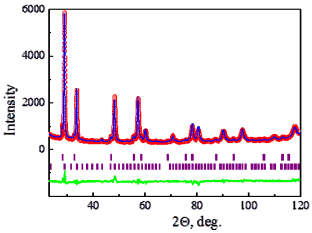
а) Порошок, образовавшийся после обработки UN в атмосфере азота при 600 °C



б) Порошок, образовавшийся после обработки UN в атмосфере азота при 700 °C



в) Порошок, образовавшийся после обработки UN в атмосфере азота при 800 °C



г) Порошок, образовавшийся после обработки UN в атмосфере азота при 850 °C

Рисунок 2. Рентгенограммы порошков, образовавшихся после обработки образцов UN в атмосфере азота, при разных температурах.

На термограммах (исключая термограмму при 600 °C) можно выделить два участка. Первый - это участок с быстрым набором массы. После него идёт участок с линейным увеличением массы образцов, который, по-видимому, связан с окислением UN кислородом, содержащемся в используемом азоте. Считая, что линейный прирост массы полностью обусловлен поглощением кислорода, была сделана оценка количества UO_2, образующегося в течение опыта. Это количество не превышало 0.2 масс.%. По данным газового анализа содержание кислорода в используемом азоте не превышало 10^{-3} %. Из этого можно было оценить, что в реакцию с нитридом урана вступала примерно половина кислорода, а вторая половина “проскакивала” без взаимодействия.

Очень медленный процесс азотирования при 600 °C объясняются тем общеизвестным фактом, что азот - это почти инертный газ и реакции с его участием идут очень медленно. Однако кислород при 600 °C реагирует с UN без существенных кинетических затруднений. Медленный прирост массы на рис. 1а обусловлен не только образованием $UN_{1.5}$, но и UO_2, что подтверждается рентгенограммой, рис. 2а.

Список литературы

1. *Katsura M., Serizawa H.* Formation of a nitrogen-rich α-U_2N_{3+x} phase by the reaction of uranium with a stream of ammonia // J. Alloys Comp. 1992. V. 187. P. 389–399.

2. *Obodo K.O., Braun M.* Nitrogen non-stoichiometric stabilization of UN_2 // Solid State Communications, 2017. V. 254. P. 21–25.

3. *Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каштанов А.И., Меньшикова Т.С.* Высокотемпературное ядерное топливо. М.: Атомиздат, 1978.

4. *Tagawa H.* Phase relations and thermodynamic properties of the uranium-nitrogen system // J. Nucl. Mater. 1974. V. 51. No.1. P. 78–89.
5. *Evans P.E., Davies T.J.* Uranium nitrides // J. Nucl. Mater. 1963. V. 10, No.1. P. 43–55.

УДК 544.654

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА В КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНОМ РАСПЛАВЕ

А.Ю. Николаев, О.Б. Павленко, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: nau_81@mail.ru*

Введение. Эффективность электролитического производства алюминия в значительной степени определяется своевременной и соответствующей загрузкой глинозема в криолит-глиноземный расплав электролизеров [1, 2]. В настоящее время она осуществляется при помощи системы автоматического питания глиноземом в соответствии с токовой нагрузкой либо при резком увеличении напряжения на электролизере. Для более мощных электролизеров [3], а также для электролизеров нового поколения с использованием легкоплавких электролитов [4, 5] вопрос питания глиноземом становится актуальнее.

В настоящей работе при помощи вольтамперометрии и новой конструкции электрохимического датчика исследовано растворение глинозема в криолит-глиноземном расплаве лабораторного электролизера.

Эксперимент. Процесс растворения глинозема изучали в расплаве $NaF\text{-}AlF_3$-(5 мас.%)CaF_2 с мольным отношением $[NaF]/[AlF_3]$ = 2.1 мол/мол при 995 °C и содержании глинозема (Al_2O_3) от 0.69 до 4.51 мас.% в условиях естественной и принудительной конвекции.

Для измерений предложена новая конструкция электрохимического датчика в составе рабочего углеродного электрода, экранированного нитридом бора и сплавообразующего с алюминием медного противоэлектрода с развитой поверхностью. Сущность работы такого датчика заключается в линейном смещении потенциала рабочего электрода в положительную сторону и фиксации пикового значения отклика тока, реагирующего на содержание растворенного глинозема в криолит-глиноземном расплаве, определяемое аналитически. Полученную эмпирическую зависимость использовали для определения текущего содержания

глинозема и скорости его растворения в расплаве. Благодаря использованию сплавообразующего с алюминием противоэлектрода исключается ошибка измерений, связанная с деполяризующим действием растворенного алюминия.

Измерения осуществляли в лабораторном электролизере на силу тока 20 А с загрузкой расплава до 1 кг. Электролизер представлял собой графитовый тигель, размещенный в корундовом охранном контейнере. Для проведения измерений использовали PGSTAT AutoLab 320N с ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Температуру расплава измеряли и поддерживали при помощи термопары Pt/PtRh и модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Параллельно электрохимическим измерениям отбирали пробы расплава для анализа состава расплава (соотношение [NaF]/[AlF_3]) и содержания в нем кислорода (Al_2O_3). Содержание глинозема в пробах расплава определяли путем карботермического сжигания образцов расплава с последующей фиксацией поглощения инфракрасного излучения на приборе LECO OH 836 (LECO Corp., США). По измеренным пиковым значениям отклика тока и аналитическим значениям содержания глинозема строили эмпирическую зависимость, которую использовали для исследования растворения глинозема в исследуемом расплаве непосредственно при электролизе. Элементный состав расплавов (криолитовое отношение, контроль примесей) определяли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофазовым анализами с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония).

Результаты и обсуждение. На Рис. 1 приведена эмпирическая зависимость пикового значения отклика тока от содержания глинозема в расплаве, построенная по результатам измерений в расплавах с естественной и принудительной конвекцией. Как видно, показания с высокой достоверностью описываются одной линейной зависимостью вплоть до содержания глинозема 4.51 мас.%, которое является растворимостью при условиях эксперимента.

На Рис. 2 приведен пример зависимости пикового значения отклика тока от времени растворения очередной навески глинозема в расплаве. Показано, что при содержании глинозема до 3-3.5 мас.% его растворение происходит интенсивно за 5-30 с, при этом изменение пикового значения отклика тока описывается логарифмической зависимостью. Дальнейшее повышение содержания глинозема в расплаве резко замедляет процесс растворения. Полученные эмпирические зависимости изменения пикового значения отклика тока использовали для оценки скорости

растворения глинозема. Показано, что в зависимости от начального содержания глинозема скорость его растворения варьируется от 0.02 до 0.35 моль/с в условиях естественной конвекции и от 0.11 до 0.62 моль/с в условиях принудительной конвекции.

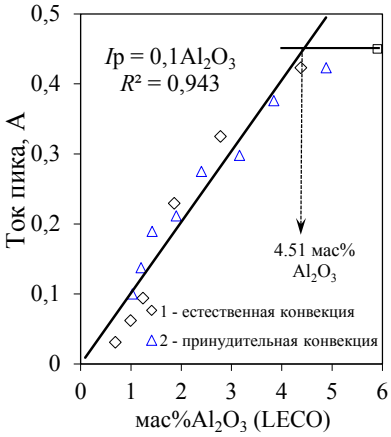


Рисунок 1. Зависимость пикового значения отклика тока от содержания глинозема в расплаве $NaF\text{-}AlF_3\text{-}CaF_2$ ([NaF]/[AlF_3] = 2.1 мол/мол) при 995 °C

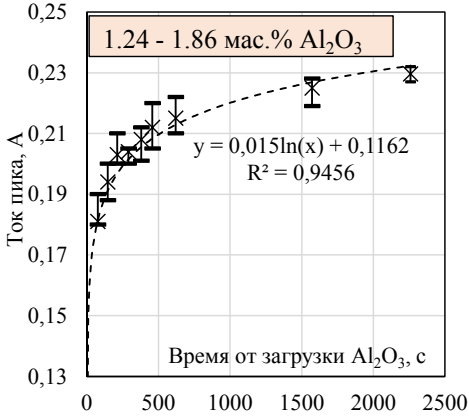


Рисунок 2. Изменение пикового значения отклика анодного тока при изменении содержания глинозема в расплаве $NaF\text{-}AlF_3\text{-}CaF_2$ при 995 °C в условиях естественной конвекции

Выводы. При помощи нового устройства апробирована методика определения текущего содержания, а также скорости растворения глинозема в криолит-глиноземном расплаве в лабораторном электролизере. Показано, что в расплаве NaF-AlF_3-(5 мас.%)CaF_2 с мольным отношением [NaF]/[AlF_3] = 2.1 мол/мол при 995 °C и содержании глинозема (Al_2O_3) от 0.69 до 4.51 мас.% скорость растворения глинозема достигает 0.62 моль/с.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № ЭБ 05.604.21.0239, IN RFMEFI60419X0239).

Список литературы

1. *Frazer E.J., Thonstad J.* Met. & Mat. Trans. B 41 (2010) 543-548.
2. *Welch B.J., Kuschel G.I.* JOM 2007(5) (2007) 50-54.
3. *Gupta A., Basu B.* Trans. Indian Inst. Metals 72 (2019) 2135-2150
4. *Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Padamata S.K., Yushkova O.V.* Ceramics Int. 46 (2020) 11539-11548.
5. *Rudenko A.V., Tkacheva O.Y., Kataev A.A., Redkin A.A., Zaikov Y.P.* Rus. J. Electrochem. 54 (2018) 683-689.

УДК 541.135

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ЦЕРИЯ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ 3LiCl–2KCl

А.В. Новоселова*, В.В. Смоленский, А.Л. Бове

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: alena_novoselova@list.ru*

В последние годы открыта новая область использования расплавленных солей – их возможное применение для процессов пирохимической очистки основных компонентов ядерного топлива (U, Pu) от продуктов деления. Она связана с прогрессом в оценке новых концепций трансмутации продуктов деления в инновационных топливных циклах. Для оценки возможности пирохимического разделения компонентов топлива разработан ряд процессов извлечения минорных актинидов из отработавшего ядерного топлива и высокоактивных жидких отходов. Церий представляет большой интерес для исследователей в связи с тем, что по ряду химических и электрохимических свойств он близок к плутонию и, кроме того, является одним из основных продуктов деления [1, 2].

В литературе имеется ограниченная информация об электрохимическом поведении соединений церия в расплавленных солях, причем нет единого мнения о механизме его катодного восстановления [3, 4].

Целью работы является изучение механизма электрохимического восстановления ионов церия(III) в расплаве 3LiCl–2KCl эвтектического состава и расчет термодинамических характеристик данного процесса.

Циклические вольтамперограммы расплава 3LiCl–2KCl–$CeCl_3$ при 773 K, снятые на молибденовом инертном электроде при разных скоростях сканирования, приведены на рисунке (кривые 1–4). На вольтамперограмме фиксируется один катодный пик тока при потенциале –3.18 В и соответствующий ему анодный пик тока при потенциале –3.11 В относительно хлорного электрода сравнения. Анализ циклических вольтамперограмм показал, что потенциал пика тока восстановления ионов Ce^{3+} до металлического Ce смещается в отрицательную сторону с увеличением скорости сканирования. В тоже время катодный пик тока прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации во всем исследуемом диапазоне потенциалов. Согласно теории циклической вольтамперометрии [5, 6] процесс восстановления ионов церия(III) до металла протекает в одну стадию, которая необратима и контролируется скоростью переноса заряда:

$$CeCl_6^{3-} + 3e = Ce + 6Cl^- \qquad (1)$$

Величину коэффициента переноса (α) для электрохимической реакции (1) рассчитывали по уравнению (2):

$$E_P - E_{P/2} = 1.857(RT/\alpha nF) \qquad (2)$$

Результаты расчетов представлены в таблице. Видно, что увеличение скорости сканирования приводит к закономерному уменьшению коэффициента переноса, т.е. увеличению необратимости катодного процесса.

Таблица. Величины α и αn, рассчитанные по уравнению (2), для реакции катодного восстановления ионов Ce(III) при 773 K.

v, В/с	E_p, В	$E_{p/2}$, В	α	αn
0.075	–3.177	–3.134	0.96	2.87
0.1	–3.184	–3.140	0.94	2.81
0.2	–3.190	–3.143	0.88	2.63
0.3	–3.196	–3.145	0.81	2.42
0.5	–3.207	–3.152	0.75	2.25

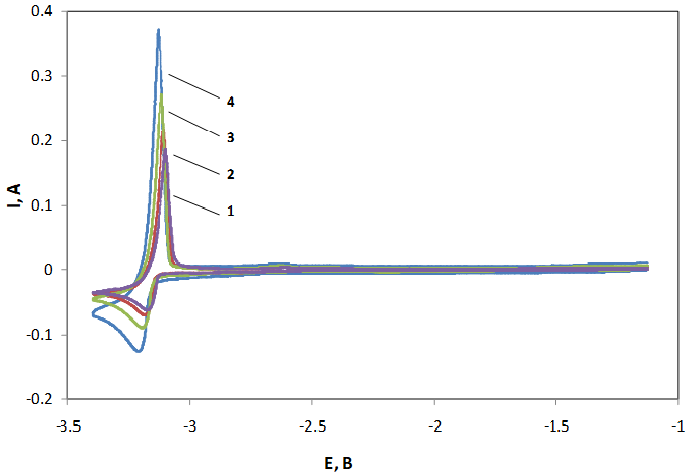


Рисунок. Циклические вольтамперограммы расплава LiCl–KCl–$CeCl_3$ (2.88 мас.%), полученные при температуре 773 K на Mo электроде (S = 0.36 $см^2$) при разных скоростях сканирования, В/с: 1 – 0.075; 2 – 0.1; 3 – 0.3; 4 – 0.5.

Определение условного стандартного потенциала пары Ce^{3+}/Ce при разных температурах проводили методом потенциометрии при нулевом токе. Для расчета условного стандартного потенциала использовали уравнение Нернста:

$$E^{*}_{Ce3+/Ce} = E^{o}_{Ce3+/Ce} + \frac{RT}{nF}\ln\gamma_{CeCl_3} \qquad (3)$$

Экспериментальные значения удовлетворительно описываются линейным уравнением (4), полученным с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95:

$$E^{*}_{Ce(III)/Ce} = -(3.455 \pm 0.010) + (6.1 \pm 0.1)\cdot 10^{-4}\cdot T \pm 0.009, \ldots B \qquad (4)$$

Изменение условной стандартной энергии Гиббса ΔG^{*} ($CeCl_3$) определяли по выражению (5):

$$\Delta G^{*}_{CeCl_3} = nFE^{*}_{Ce(III)/Ce} \qquad (5)$$

Поскольку известна зависимость условного стандартного потенциала (E* Ce(III)/Ce) от температуры, представляется возможным определить энтальпию (ΔH^{*} $CeCl_3$) и энтропию (ΔS^{*} $CeCl_3$) исследуемой реакции (6) с использованием выражения (7):

$$Ce_{(тв)} + 3/2Cl_{2(г)} = CeCl_{3(тв)} \qquad (6)$$

$$\Delta G^*_{CeCl_3} = \Delta H^*_{CeCl_3} - T\Delta S^*_{CeCl_3} \quad (7)$$

$$\Delta G^*_{CeCl_3} = -1000.2 + 0.166 \cdot T \pm 1.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (8)$$

Таким образом, проведенные исследования показали, что реакция катодного восстановления ионов церия(III) до металла является необратимой, протекает в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда.

Список литературы

1. *Osipenko A., Mayershin A., Smolenski V., Novoselova A., Kormilitsyn M.* Chapter in book: «Recent Trend in Electrochemical Science and Technology». London: InTech, 2012. P. 11-30.
2. *Katz J.J., Seaborg G.T., Morss L.R.* The chemistry of the actinide elements. London, N. Y.: Chapman and Hall, 1986.
3. *Castrillejo Y., Bermejo M.R., Pardo R., Martinez A.M.* // J. Electroanal. Chem. 2002. V. 522. P. 124-140.
4. *Kim S.-H., Paek S., Kim T.-J., Park D.Y., Ahn Do-Hee* // Electrochim. Acta. 2012. V. 85. P. 332-335.
5. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
6. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. N. Y.: John Wiley & Sons, 1980.

УДК 544.6.018.462:539.183.2:543.25

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ЛИТИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ НАТРИЙ-ВАНАДИЕВЫХ БРОНЗ $Na_{2-x}Li_xV_{12}O_{30-\delta}$

М.И. Пантюхина[1,2*], П.Ю. Шевелин[1], О.И. Гырдасова[3], О.А. Неволина[2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
[3] *Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: marpantyuhina@yandex.ru*

Создание полностью твердофазных литиевых источников тока с твердым электролитом (ТЭЛ) до сих пор остается актуальной проблемой. Эта задача в настоящее время становится важной в связи с потребностью в таких устройствах в области спецтехники, электротранспорта, систем хранения энергии и т.д. Помимо высокой практической емкости в мате-

риале катода должны отсутствовать фазовые переходы при интеркалации/деинтеркалации лития. Это дает возможность многократного циклирования устройства без механического разрушения морфологической структуры катодного материала, что, в свою очередь, позволит значительно повысить ресурс работы.

В литературе достаточно описаны различные оксиды ванадия (V_2O_5, V_6O_{13}, LiV_3O_8 и др.) применительно к литиевым источникам тока. Тогда как исследования по оксидной ванадиевой бронзе типа β (ОВБ-β) $Na_2V_{12}O_{30-\delta}$ немногочисленны. Известно, что ОВБ этого типа отличаются химической стойкостью и высокой электропроводностью. Ее кристаллографические особенности обеспечивают существенную подвижность катионов, внедренных в ванадий-кислородный каркас. Однако, работ по изучению электрохимических свойств двойных литий-натриевых бронз $Na_{2-x}Li_xV_{12}O_{30-\delta}$ сравнительно мало [1–4]. В данной работе проведено циклирование электрохимической ячейки двойная литий-ванадиевая бронза │ электролит на основе гекса-оксометаллата лития │ двойная литий-ванадиевая бронза с меньшим содержанием лития с целью исследования возможности их совместного использования в высоко- и среднетемпературных вторичных источниках тока. Во избежание дендритообразования, в качестве электролита/сепаратора в работе был использован твердый электролит на основе гекса-оксоцирконата лития Li_8ZrO_6 с униполярной литий-ионной проводимостью.

Гекса-оксоцирконат лития Li_8ZrO_6 был получен этиленгликольнитратным методом из карбоната лития (Li_2CO_3; ос.ч.) и оксида циркония (ZrO_2; х.ч.) с последующим синтезом по керамической технологии. Синтез проводили в герметичном реакторе из жаропрочной стали под вакуумом с периодической продувкой сухим гелием поэтапно в интервале температур от 300 до 980°С [5]. Синтез двойных ОВБ состава $Na_{2-x}Li_xV_{12}O_{30-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 1.4$) осуществляли по прекурсорной технологии. В качестве прекурсоров были использованы полученные по оригинальной методике натрий и литиевые формиаты $NaHCOO{\cdot}2H_2O$, $LiHCOO{\cdot}H_2O$ и формиат ванадила $VO(HCOO)_2{\cdot}H_2O$. Формиаты, взятые в стехиометрических соотношениях, отжигали на воздухе при 600°С в течение 2 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили на дифрактометре Rigaku DMAX-2200PC (Japan) в фильтрованном CuK_α излучении. Набор первичных данных, их обработку, анализ фазового состава образцов осуществляли по соответствующим программам с использованием картотеки PDF2.

Керамические образцы материала катода, анода и электролита получали в виде таблеток, диаметром 6 и/или 10 мм. Для этого порошки синтезированных составов прессовали на прессе ПГР–10 под давлением 10 МПа. Затем спекали: двойные литий-натриевые ванадиевые бронзы

при 590°C в течение 5 часов на воздухе; электролит Li_8ZrO_6 при 900°C в течение 10 часов в реакторе под гелием в засыпке из того же материала. Кажущаяся плотность керамики твердого электролита Li_8ZrO_6 составила 94 – 97 % от теоретической. Для литий-натриевых ванадиевых бронз выбранных составов ($Li_{1,4}Na_{0.6}V_{12}O_{30}$ и $Li_{0,6}Na_{1.4}V_{12}O_{30}$) она находилась в пределах 85 – 92 %.

Ячейки, называемые «кресло-качалка» или «песочные часы», были собраны следующим образом: литий-ванадиевая бронза с большим содержанием по литию – $Li_{1,4}Na_{0.6}V_{12}O_{30}$, предполагаемый анод │ТЭЛ – Li_8ZrO_6 │литий-ванадиевая бронза с меньшим содержанием по литию – $Li_{0,6}Na_{1.4}V_{12}O_{30}$, предполагаемый катод.

Методами импедансной спектроскопии (ИС) и циклической вольтамперометрии была исследована гальваническая система $Li_{1,4}Na_{0.6}V_{12}O_{30}$ │ Li_8ZrO_6 │ $Li_{0,6}Na_{1.4}V_{12}O_{30}$ на потенциостате-гальваностате Autolab 302M при температурах 460 ÷ 560°C. Все эксперименты были проведены в атмосфере сухого аргона. Для решения этой задачи была специально разработана и изготовлена экспериментальная ячейка для измерения электрохимических характеристик. Падение напряжения за счет внутреннего сопротивления ячейки определяли методом разрыва по току и ИС [6]. По изменению общего сопротивления всей исследуемой системы судили о наличии или отсутствии взаимодействия на границах электрод │ ТЭЛ. Совместное использование этих двух методов позволяет корректно интерпретировать годографы импеданса, полученные с помощью ИС. В гальваностатическом режиме было проведено циклирование при плотностях тока от 1.5 до 6 мА/см^2. Обработку годографов импеданса проводили с помощью программы ZView.

Потенциал разомкнутой цепи для исследуемой ячейки $Li_{1,4}Na_{0.6}V_{12}O_{30}$ │ Li_8ZrO_6 │ $Li_{0,6}Na_{1.4}V_{12}O_{30}$ составил примерно 0.1 В. Было осуществлено циклирование системы $Li_{1,4}Na_{0.6}V_{12}O_{30}$ │ Li_8ZrO_6 │ $Li_{0,6}Na_{1.4}V_{12}O_{30}$ при температуре 552°C в инертной атмосфере в количестве десяти циклов. С учетом массы катодного материала (таблетки) пропускалось 50 Кл на цикл заряд/разряд. Степень заряда-разряда составляла ~ 85% от теоретической удельной емкости. Было установлено, что такая электрохимическая ячейка с катодом на основе двойной литий-натриевой ванадиевой бронзы обратимо циклируется. К сожалению, разрядные характеристики ячейки неполностью совпадают для первого и последующего циклов, что, вероятно, обусловлено взаимодействием на границе электрод (катод/анод) │электролит.

Морфологические особенности образцов двойных литий-натриевых ОВБ до и после циклирования исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6390 LA (коэффициент увеличения от ×5 до ×300000, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ). Определение их химического состава было подтверждено

энергодисперсионным рентгеновским анализом (EDX) с использованием анализатора EX-23010BU. Анализ выполнялся по 20 точкам в разных участках образца. На рисунке представлены микрофотографии двойных литий-натриевых ОВБ до (***а***) и после (***б***) циклирования. После циклирования видно, что кристаллы двойной литий-натриевой ОВБ распались на более тонкие пластинчатые образования. Кроме того, было установлено, что до циклирования натрий (литий не определяется энергодисперсионным рентгеновским анализом) равномерно распределен по кристаллитам и его содержание в среднем ~ 4.5 ат.%, тогда как после циклирования некоторые области более мелких кристаллитов обедняются до ~ 1.5 ат.% по натрию. Это косвенно свидетельствует о деинтеркаляции/интеркаляции лития в образцах $Na_{2-x}Li_xV_{12}O_{30-\delta}$.

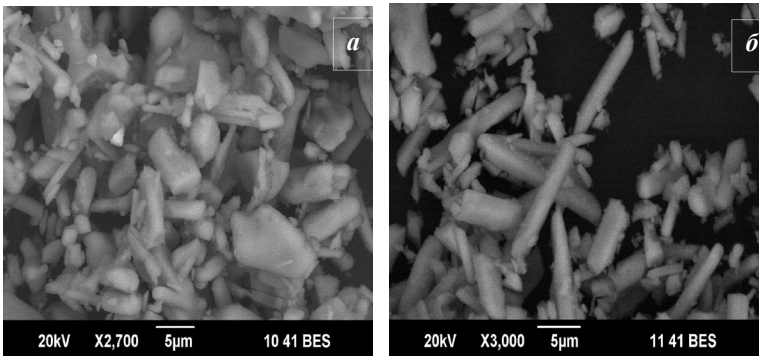


Рисунок. Микрофотографии образцов двойной литий-натриевой ОВБ до (***а***) и после (***б***) циклирования.

В заключение следует отметить, что использование двойных литий-натриевых ванадиевых бронз совместно с твердыми электролитами для среднетемпературных источников тока перспективно и требует дальнейших исследований. Дальнейшие разработки, как нам кажется, будут связаны с оптимизацией конструкции источника тока, а именно с использованием высокотехнологичных методов напыления ТЭЛ. Такие электрохимические устройства, безусловно, найдут свою нишу практического применения, так как будут обладать более длительным ресурсом работы, чем электролиты на основе органических растворителей и полимеров.

Список литературы

1. *Bondarenka V., Grebinskij S., Mickevičius S., Tvardauskas H., Kačiulis S., Volkov V., Zakharova G., Pašiškevičius A.* // Lith. J. Phys. 2007. V. 47. P. 333–342.

2. *Koksharova I.U., Koksharov A.G., Fotiev A.A.* // Inorg. mater. 1996. V. 32. P. 775–777.
3. *Shkerin S.N., Gyrdasova O.I., Volkov V.L.* // Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. P. 496–506.
4. *Zhang W., Xu G., Yang L., Ding J.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 5161–5168.
5. *Shchelkanova M.S., Pantyukhina M.I., Kalashnova A.V., Plaksin S.V.* // Solid State Ionics. 2016. V. 290. P. 12–17.
6. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. New York: Wiley, 2001.

УДК 66.066

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО БОРНУЮ КИСЛОТУ И НИТРАТ НАТИРИЯ

Н.А. Романюк*, С.А. Лоза, А.Н. Коржов

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
**e-mail: romanyuknazar@mail.ru*

Борная кислота нашла широкое применение в промышленности и народном хозяйстве [1]. Но наиболее важное её применение в качестве поглотителя нейтронов в первом контуре охлаждения на АЭС [2]. По истечению срока службы борная кислота подвергается обезвреживанию и регенерации, в результате чего загрязняется различными веществами, преимущественно нитратом натрия. Для возвращения борной кислоты обратно в технологический цикл и повторного использования необходимо произвести её отделение от других компонентов. Электромембранные технологии [3-4], в частности электродиализ могут успешно решить эту задачу.

Объектом исследования являлся модельный раствор, содержащий 0.75 М борной кислоты и 0.15 М нитрата натрия. Разделение модельного раствора изучали на лабораторной электродиализной установке, состоящей из чередующихся 5 катионообменных мембран (КМ) и 6 анионообменных мембран (АМ) Ralex CMH и Ralex AMH соответственно. При различных напряжениях на парной камере электродиализного аппарата (2, 3, 4, 6 В), которая состоит из одной камеры обессоливания (КО) и камеры концентрирования (КК). В камеру обессоливания подавали перерабатываемый раствор, в камере концентрирования изначально находился дистиллят. Схема электродиализной установки приведена на рисунке 1.

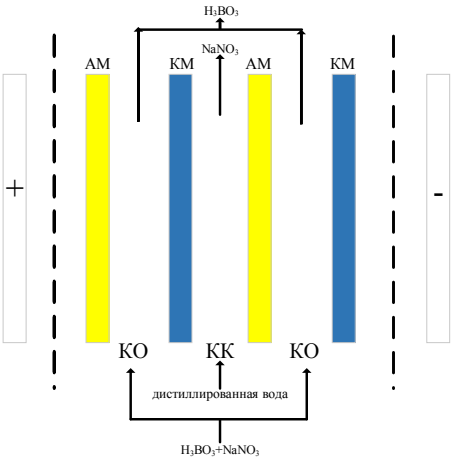


Рисунок 1. Схема электродиализной установки.

В ходе опытов контролировали концентрацию нитрата натрия методом ионной хроматографии с помощью хроматографа ионного «Стайер» производства АО «Аквилон». Нижний предел обнаружения 0.1 мг/л для ионов натрия и нитрат ионов. В качестве подвижной фазы использовались 0.004 М раствор азотной кислоты при анализе катионов и смесь 0.0017 М $NaHCO_3$ и 0.0017 М Na_2CO_3 при анализе анионов. Для определения концентрации ионов Na^+ и NO_3^- была выполнена калибровка хроматографа. Перед анализом пробы подвергались пробоподготовке, заключающейся в разбавлении исходного раствора. Концентрацию борной кислоты определяли титрованием с использованием сорбита [5]. В результате были получены кинетические кривые изменения концентрации нитрата натрия и борной кислоты в КО и КК. Зависимость концентрации H_3BO_3 и $NaNO_3$ в камерах электродиализатора при 2 В на парную камеру представлена на рисунке 2.

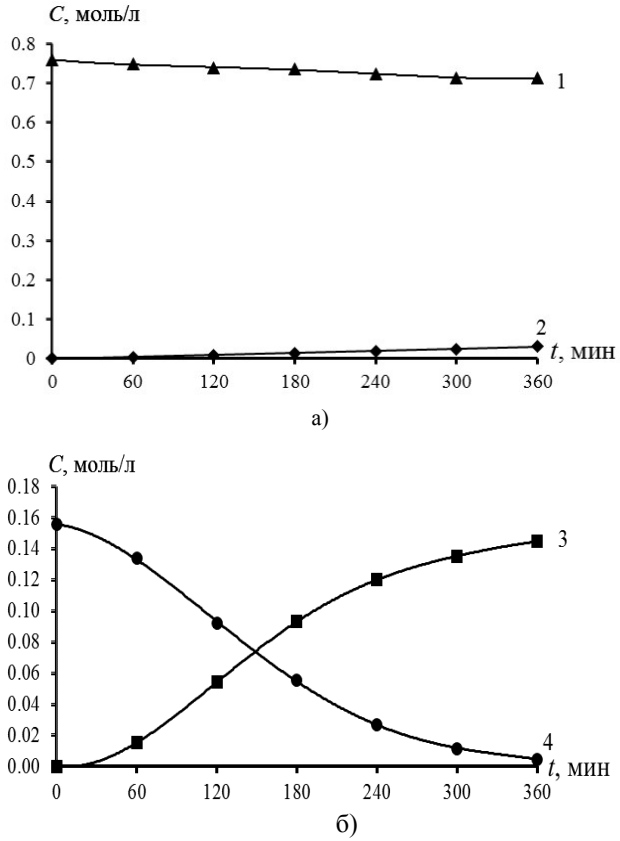


Рисунок 2. Кинетические кривые изменения концентрации борной кислоты (1, 2) и нитрата натрия (3, 4) в КО (1, 4) и КК (2, 3) при напряжении 2 В на парной камере.

Анализ рисунка 2 показывает, что применение электродиализа позволяет извлечь 97 % нитрата натрия по сравнению с начальным содержанием. В то время как потери борной кислоты составляют около 4 %.

Таким образом, показана эффективность электродиализной переработки раствора, содержащего борную кислоту и нитрат натрия. Это позволяет решить в перспективе проблемы хранения, переработки и утилизации в области очистки дезактивированных кубовых остатков.

Список литературы

1. *Intharapat P., Nakason C., Kongnoo A.* // Polymer Degradation and Stability. 2016. V. 128. P. 217–227.

2. *Smith B.M., Todd P. Bowman C.* // Separ. Sci. Technol. 1995, V. 30. P. 38–49.
3. *Ведерников А.А., Хубецов С.Б., Бондаренко А.М.* // Атомэко. Сборник статей. 2009. С. 25–27.
4. *Дудник С.Н., Свитцов А.А., Дёмкин В.И.* // МЕМБРАНЫ. 2008. № 4. С. 9-11.
5. *Немодрук А.А., Каралова З.К.* Аналитическая химия бора. М: Наука, 1964. С. 48.

УДК [546.311’131:546.650’131]:544.623

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ ЭВТЕКТИКИ LiCl-KCl С КОМПОНЕНТАМИ ОЯТ

А.Б. Салюлев, А.М. Потапов*, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: A.Potapov_50@mail.ru*

В процессе пирохимической переработки отработавшего нитридного ядерного топлива (ОЯТ) образуются многокомпонентные расплавленные смеси на основе эвтектики LiCl-KCl. Для дальнейшей переработки этих сложных расплавов необходимо знание их физико-химических свойств, которые пока изучены недостаточно.

Целью настоящей работы является изучение электропроводности расплавов, аналогичных образующимся при растворении реального нитридного ОЯТ в $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт.}$. Эти экспериментальные данные нужны также для разработки модели, которая позволила бы оценивать электропроводность многокомпонентных расплавов произвольного состава на основе проводимости 2−3 компонентных смесей.

Для достижения этой цели, в продолжение проводившихся нами ранее исследований [1, 2], мы измерили электропроводность расплавленных смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт}$ содержащими от 0 до 100 мол. % CsCl, $SrCl_2$, $CeCl_3$ или $NdCl_3$ и до 30 мол. % UCl_3 в широком интервале температур (350−920 ^{0}C). Кроме того была изучена электропроводность смесей более сложных композиций, таких как $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт.}$− $CeCl_3$ + $NdCl_3$ и $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт.}$− $CeCl_3$ + $NdCl_3$ + UCl_3.

В работе использовали высокочистые безводные хлориды щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, а также плавы $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт.}$ − 30 мол.% UCl_3, полученные по реакции: $3PbCl_2 + 2U = 2UCl_3 + 3Pb$ непосредственно в расплаве LiCl-KCl при 515°C.

Измерения электропроводности проводили в кварцевых ячейках капиллярного типа с платиновыми электродами с помощью программи-

руемого измерителя LCR HM8118 (Германия) на частоте 75 кГц, а температуры − Pt/Pt−Rh термопарой. Суммарная погрешность определения электропроводности не превышала 1%. Методика подготовки солей, конструкция ячейки и порядок проведения опытов были подробно описаны ранее [1−4].

Минимальная температура измерений электропроводности была на 5−40 градусов ниже кривой ликвидуса, чтобы можно было фиксировать температуры начала кристаллизации расплавленных смесей при их охлаждении. Построенные нами линии ликвидуса псевдобинарных систем, образуемых эвтектической смесью LiCl-KCl с хлоридами урана, церия, неодима, стронция хорошо согласуются с полученными другими исследователями методами термического анализа и ДСК, как это можно видеть, например, на рис. 1.

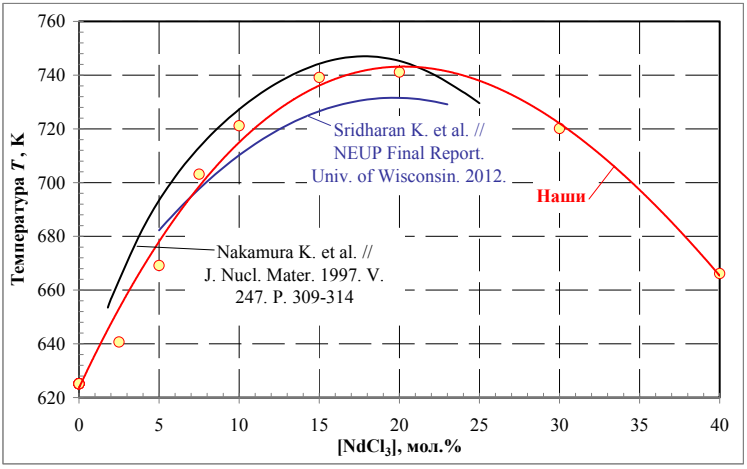


Рисунок 1. Линия ликвидуса системы $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт}$ - $NdCl_3$.

Установлено, что темпы прироста удельной электропроводности всех расплавленных смесей постепенно замедляются по мере их нагревания в широких интервалах исследованных температур. Во всех случаях электропроводность уменьшается при повышении концентрации MCl_3 (M = Ce, Nd, U), MCl_2 (M = Cd, Sr), CsCl или их суммарной концентрации в расплавленных смесях с $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт.}$. Примеры изотерм удельной электропроводности расплавов многокомпонентных систем даны на рис. 2, 3.

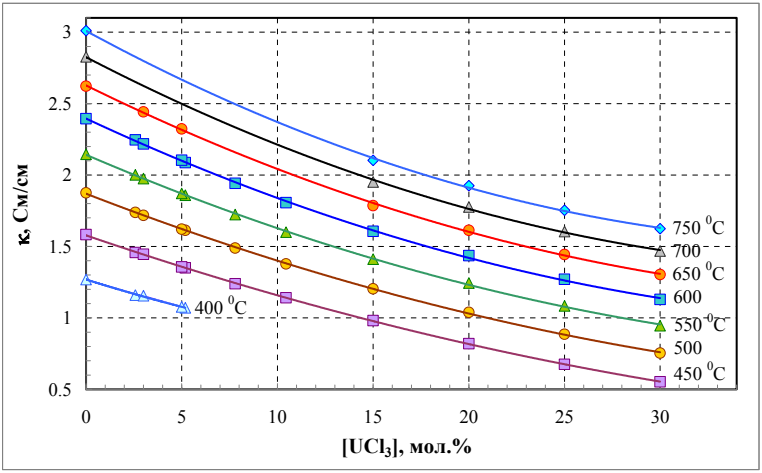


Рисунок 2. Концентрационная зависимость удельной электропроводности смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт} - UCl_3$.

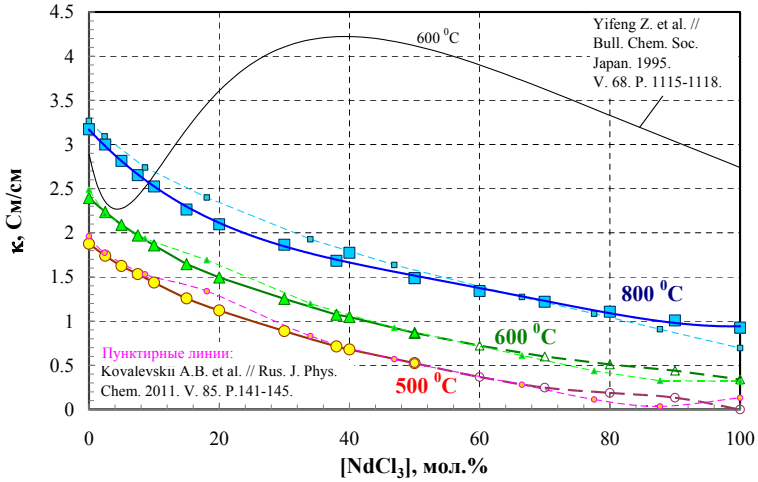


Рисунок 3. Концентрационная зависимость удельной электропроводности смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт} - NdCl_3$.

Молярная электропроводность (Λ) была рассчитана для всех систем согласно уравнению: $\Lambda = \kappa \cdot V_m$ (V_m –мольный объем расплава). Мольные объемы вычисляли по предложенным в работах [5, 6] общим уравнениям. В качестве примера на рис. 4 показаны изотермы молярной электро-

проводности расплавов системы $(LiCl\text{-}KCl)_{eut.}$ – $CeCl_3$, а на рис. 5 – ее относительные отклонения от аддитивных величин.

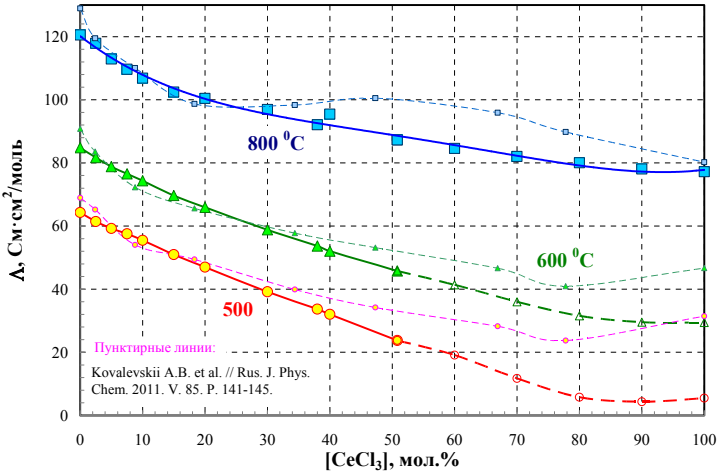


Рисунок 4. Концентрационная зависимость молярной электропроводности смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт}$ – $CeCl_3$.

Полученные результаты интерпретированы, с учетом имеющихся спектроскопических данных о структуре расплавов, с точки зрения сосуществования и взаимного влияния комплексных хлоридных группировок, образуемых в расплавленных смесях ионами Li^+ и многовалентными катионами соответствующих металлов. При добавлении тяжелых катионов в расплав эвтектической смеси LiCl-KCl происходит образование менее подвижных по сравнению с индивидуальными ионами комплексных хлоридных анионов. Это приводит к уменьшению концентрации носителей тока Li^+, K^+ и, особенно, Cl^-, и снижению в результате этого электропроводности расплава, что мы и наблюдаем экспериментально, рис. 2–4.

Чем сильнее взаимодействие в системе, тем больше в ней отклонения молярной электропроводности от аддитивности. Наибольшие отклонения зафиксированы нами у расплавленных смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт.}$ – MCl_3, трехвалентные катионы M^{3+} (M = Ce, Nd, U) которых обладают наибольшим ионным потенциалом (отношением заряда к радиусу) по сравнению с двух- и однозарядными катионами кадмия, стронция и щелочных металлов и образуют наиболее прочные комплексы.

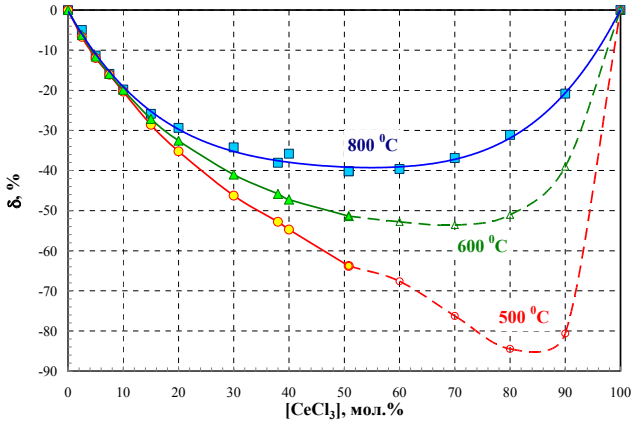


Рисунок 5. Относительное отклонение молярной электропроводности от аддитивности расплавленных смесей $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт}$ – $CeCl_3$.

Список литературы

1. *Salyulev A., Potapov A., Shishkin V., Khokhlov V.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 182. P. 821–826.
2. *Salyulev A., Potapov A., Khokhlov V., Shishkin V.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 257. P. 510–515.
3. *Kochedykov V.A., Khokhlov V.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. P. 44–51.
4. *Potapov A.M., Rycerz L., Gaune-Escard M.* // Z. Naturforsch. 2007. V. 62a. P. 431–440.
5. *Потапов А.М.* // Расплавы. 2005. № 3. С. 15–28.
6. *Потапов А.М., Коростелева Н.Г.* // Расплавы. 2006. № 2. С. 21–29.



УДК 541.135

АКТИВНОСТЬ, РАСТВОРИМОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ УРАНА В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЖИДКИХ СПЛАВАХ Ga–In И Ga–Al

В.В. Смоленский, А.В. Новоселова*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: alena_novoselova@list.ru*

Будущее атомной энергетики связывают с реакторами на быстрых нейтронах, позволяющими значительно увеличить выгорание топлива, расширить воспроизводство делящихся материалов. Для ускоренной переработки высокооблученного маловыдержанного топлива реакторов на быстрых нейтронах разрабатываются безводные методы регенерации, в том числе электрохимические, с использованием термически- и радиационностойких солевых и металлических расплавов. Жидкое состояние металла и соли при относительно невысоких температурах позволяет наиболее просто решить важную для радиохимической технологии задачу разделения фаз. Особенно целесообразно применение этих методов для регулирования состава и непрерывной регенерации топлива гомогенных реакторов на расплавленных солях – готовых средах для осуществления электрохимических процессов. Возможности и пути совершенствования электрохимической регенерации ядерного топлива могут быть раскрыты только на основе развития теории и экспериментального исследования протекания совместных электродных реакций в расплавленной системе «металл – соль», а также изучения термодинамики процессов.

В ряду низкоплавких металлов Al > Ga > Sn > Bi > In > Zn > Cd коэффициенты разделения актинидов и лантаноидов уменьшаются от Al к Cd [1]. Алюминий имеет высокую точку плавления (933.52 K) и низкую совместимость с конструкционными материалами. Галлий является следующим после алюминия элементом в вышеприведенном ряду. Однако он относится к редким элементам и поэтому дорог для промышленного использования. Поэтому применение сплавов галлия с другими элементами, например, с индием, алюминием, оловом и др. является перспективным направлением.

Цель настоящих исследований состояла в экспериментальном определении коэффициентов активности и растворимости урана в биметаллических сплавах эвтектического состава Ga–In (21.4 мас.% In) и Ga–Al (1.5 мас.% Al) в температурном диапазоне 773-873 K.

Эксперименты осуществляли в гальванических ячейках (1) и (2) для измерения условных стандартных потенциалов металлов и сплавов в

интервале температур 723-823 K относительно хлорного электрода сравнения, используя метод потенциометрии при нулевом токе:

$$(-)\ \text{Mo (U)} \mid \text{расплав}, U^{3+} \parallel \text{расплав} \mid C_{(\text{тв})}, Cl_{2(\text{г})}\ (+) \qquad (1)$$

$$(-)\ U_{\text{сплав}} \mid \text{расплав}, U^{3+} \parallel \text{расплав} \mid C_{(\text{тв})}, Cl_{2(\text{г})}\ (+) \qquad (2)$$

Величину условного стандартного электродного потенциала пары U^{3+}/U определяли по уравнению Нернста:

$$E_{U^{3+}/U} = E^{*}_{U^{3+}/U} + \frac{RT}{nF} \ln C_{U^{3+}} \qquad (3)$$

Изменение условных стандартных электродных потенциалов пары U^{3+}/U в зависимости от температуры рассчитывали с использованием ПО Origin Pro 7.5. Полученная зависимость аппроксимируется следующим уравнением:

$$E^{*}_{U^{3+}/U} = -(3.051 \pm 0.006) + (7.61 \pm 0.07) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.003, \quad \text{В} \qquad (4)$$

Значения условного стандартного потенциала сплава U(Ga–In) и U(Ga–Al) описываются уравнением Нернста (5):

$$E_{U(\text{сплав})} = E^{**}_{U(\text{сплав})} + \frac{RT}{3F} \ln \frac{C_{U^{3+}}}{X_{U(\text{сплав})}} \qquad (5)$$

Экспериментальные значения описываются следующими линейными уравнениями, полученными методом наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95:

$$E^{**}_{U(\text{Ga - In})} = -(2.508 \pm 0.008) + (3.82 \pm 0.11) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.005, \quad \text{В} \qquad (6)$$

$$E^{**}_{U(\text{Ga - Al})} = -(2.688 \pm 0.13) + (6.41 \pm 0.12) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.005, \quad \text{В} \qquad (7)$$

Коэффициенты активности для твердого γ-урана в жидкометаллических сплавах определяли по уравнению:

$$\lg \gamma_{\gamma - U(\text{сплав})} = \frac{3F}{2.3RT} (E^{*}_{U^{3+}/U} - U^{**}_{U(\text{сплав})}) \qquad (8)$$

Их экспериментальные значения описываются следующими уравнениями и линейно возрастают с повышением температуры:

$$\lg \gamma_{\gamma - U(\text{Ga - In})} = 4.86 - \frac{7498}{T} \pm 0.14 \qquad (9)$$

$$\lg \gamma_{\gamma - U(\text{Ga - Al})} = 1.16 - \frac{4962}{T} \pm 0.17 \qquad (10)$$

Низкие величины коэффициентов активности указывают на сильное взаимодействие урана с компонентами жидких сплавов. Повышение температуры приводит к упорядочению системы [2].

Известно, что активность, растворимость и коэффициент активности связаны следующим выражением:

$$\lg \alpha = \lg x + \lg y \qquad (11)$$

Для определения активности потенциалопределяющего компонента в сплаве измеряли ЭДС гальванического элемента (12) в интервале температур 723-823 K, в котором жидкометаллический сплав соответствует двухфазной области (Ж+ИМС) ≡ (Me + UMe_x), где UMe_x – интерметаллическое соединение, находящееся в равновесии с легкоплавким металлом (Me = Ga–In, Ga–Al), а электродом сравнения служил металлический уран.

$$(-)\ \text{Mo (U)} \mid \text{расплав, } U^{3+} \mid (\text{Me-UMe}_x)\ \text{Mo}\ (+) \qquad (12)$$

Для расчета активности твердого γ-U использовали уравнение (13):

$$\lg \alpha = \frac{nF\Delta E}{2.303\text{RT}} \qquad (13)$$

Активность урана в эвтектических биметаллических сплавах Ga–In и Ga–Al в зависимости от температуры описывается следующими уравнениями:

$$\lg \alpha_{\text{U(Ga – In)}} = 5.94 - \frac{10956}{\text{T}} \pm 0.12 \qquad (14)$$

$$\lg \alpha_{\text{U(Ga – Al)}} = 2.71 - \frac{8658}{\text{T}} \pm 0.14 \qquad (15)$$

Температурные зависимости растворимости урана в эвтектических биметаллических сплавах Ga–In и Ga–Al аппроксимируются уравнениями:

$$\lg \text{x}_{\text{U(Ga – In)}} = 1.08 - \frac{3458}{\text{T}} \pm 0.10 \qquad (16)$$

$$\lg \text{x}_{\text{U(Ga – Al)}} = 1.55 - \frac{3723}{\text{T}} \pm 0.12 \qquad (17)$$

Основные полученные результаты исследований представлены в таблице.

Таблица. Экспериментальные и рассчитанные термодинамические данные при разных температурах.

T, K	$E^{**}_{U(Ga-In)}$, В	$E^{**}_{U(Ga-Al)}$, В	lg $\gamma_{U(Ga-In)}$	lg $\gamma_{U(Ga-Al)}$	lg $x_{U(Ga-In)}$	lg $x_{U(Ga-Al)}$
723	–2.231	–2.225	–5.51	–5.70	–3.70	–3.60
751	–2.220	–2.206	–5.12	–5.44	–3.52	–3.40
773	–2.213	–2.191	–4.84	–5.25	–3.39	–3.27
798	–2.203	–2.176	–4.53	–5.04	–3.25	–3.11
823	–2.192	–2.159	–4.25	–4.86	–3.12	–2.97

Список литературы

1. *Лебедев В.А.* Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.
2. *Kaptay G.* // MMTA. 2012. V. 43. P. 531-538.

УДК 544.653.2

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

А.В. Суздальцев[1,2], А.Ю. Николаев[1,2], Ю.П. Зайков[1,2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: suzdaltsev_av@mail.ru*

Введение. Получение алюминия электролизом легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе системы KF-AlF_3 является перспективным способом благодаря возможности использования инертных кислородвыделяющих анодов и смачиваемых алюминием катодов в новых эффективных конструкциях электролизеров [1-3]. На сегодняшний день показана принципиальная возможность опытно-промышленной реализации таких способов [4], однако недостаточно рассмотрены причины часто возникающей дестабилизации электролиза. Так, по данным ряда работ, основной проблемой использования расплавов на основе системы KF-AlF_3 является разрушение катодов вследствие внедрения в них калия [5, 6]. При этом практически не уделено внимание физико-химическим процессам, протекающим на электродах и в межэлектродном пространстве при электролизе данных расплавов.

В данной работе на основании результатов изучения кинетики электродных процессов и электролизных испытаний рассмотрена схема

движения потоков веществ в электролизере с вертикально расположенными электродами и приведены причины нарушения работы электролизеров.

Эксперимент. Кинетику анодного процесса на стеклоуглероде и платине, а также катодного процесса на стеклоуглероде и вольфраме в расплавах $KF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3$ изучали стационарными и нестационарными электрохимическими методами в трех-электродной ячейке из графита на воздухе. Электролизные испытания проводили в лабораторных электролизерах из корунда на силу тока до 20 А вместимостью до 1 кг расплава при вертикальном и горизонтальном расположении электродов. В качестве анодов использовали графит и сплав Cu-Fe-Ni, а в качестве катода – графит, вольфрам и алюминий. В ходе электролиза осуществляли периодическую подгрузку Al_2O_3 в расплав и фиксировали напряжение между анодами и катодом.

Результаты и обсуждение. В исследуемых оксидно-фторидных расплавах ионы находятся в равновесии, например [7]:

$$Al_2O_2F_4^{2-} + 2AlF_4^- = 2Al_2OF_6^{2-} \qquad (1)$$

Электровыделение алюминия сопровождается реакциями разряда фторидных и оксидно-фторидных ионов, например:

$$AlF_4^- + 2e^- = AlF + 3F^- \qquad (2)$$

$$AlF_4^- + 3e^- = Al + 4F^- \qquad (3)$$

$$2Al_2OF_6^{2-} + AlF_4^- + 6e^- = 3AlF + 9F^- + Al_2O_2F_4^{2-} \qquad (4)$$

$$2Al_2OF_6^{2-} + AlF_4^- + 9e^- = 3Al + 12F^- + Al_2O_2F_4^{2-} \qquad (5)$$

В результате в прикатодном слое повышается содержание восстановленных форм алюминия и кислорода, а содержание ионов AlF_4^- понижается. В отсутствии принудительной конвекции это приводит к повышению доли KF, повышению температуры ликвидуса расплава, повышению вязкости, усилению затруднений по доставке и отводу реагентов и продуктов катодного процесса, а также частичной блокировке катода твердой солью. Несмотря на это, электролиз может протекать благодаря присутствию восстановленных форм алюминия в солевых осадках на катоде, обеспечивающих их проводимость. При электролизе насыщенных по Al_2O_3 расплавов реакции (4) и (5) будут приводить к локальному пересыщению расплава по Al_2O_3, и последний будет кристаллизоваться на поверхности катода. Подобные процессы могут быть причиной формирования коржей на дне действующего электролизера для получения алюминия в криолит-глиноземном расплаве даже при более высоких температурах.

Анодный процесс на углеродных материалах включает две электрохимические стадии с образованием промежуточного поверхностного соединения CO_{ads} [7]:

$$Al_2O_2F_4^{2-} + 2AlF_5^{2-} + C - 2e^- = CO_{ads} + Al_2OF_6^{2-} + 2AlF_4^- \quad (6)$$

$$Al_2O_2F_4^{2-} + 2AlF_5^{2-} + CO_{ads} - 2e^- = CO_2 + Al_2OF_6^{2-} + 2AlF_4^- \quad (7)$$

В случае использования инертного анода электрохимические стадии [8]:

$$Al_2O_2F_4^{2-} + 2AlF_5^{2-} \rightarrow O_{адс} + Al_2OF_6^{2-} + 2AlF_4^- + 2e, \quad (8)$$

$$Al_2O_2F_4^{2-} + 2AlF_5^{2-} + O_{адс} \rightarrow O_2 + Al_2OF_6^{2-} + 2AlF_4^- + 2e, \quad (9)$$

сопровождаются физической десорбцией кислорода:

$$2O_{адс} \rightarrow O_2 \quad (10)$$

Независимо от материала анода, существенный вклад в кинетику анодного процесса вносит релаксация равновесия (1), поскольку при электролизе прианодный слой обедняется по кислороду, и динамическое равновесие (1) смещается вправо. Согласно реакциям (6)-(9) мольное отношение $[KF]/[AlF_3]$ и содержание кислорода в прианодном слое понижается. Понижение содержания Al_2O_3 в расплаве и понижение величины мольного отношения $[KF]/[AlF_3]$ ниже 1.22 мол/мол приводит к повышению температуры ликвидуса расплава. Аналогично процессам на катоде, повышение температуры ликвидуса расплава будет приводить к повышению вязкости расплава и усилению затруднений по доставке электроактивных ионов к аноду.

Рассмотрим кратко физические процессы в пространстве между вертикально расположенными электродами в электролизере при электролизе легкоплавких оксидно-фторидных расплавов. На Рис. 1 приведена схема этих процессов и фотография электролизера с вертикально расположенным катодом и двумя анодами.

В прианодном слое происходит активное газовыделение, и вдоль рабочей поверхности анода формируется слой газовых пузырей, толщина которого увеличивается в верхней части анода. Благодаря газовыделению состав расплава вблизи анода быстро восстанавливается, при этом влияние релаксации равновесия (1) и диффузионных затруднений по доставке электроактивных ионов на кинетику анодного процесса становится несущественным. Более критичным становится кинетика отвода пузырьков анодных газов, во многом определяемая физико-химическими свойствами расплава, которые неоднозначно влияют на кинетику газовыделения. Так, повышение плотности расплава с одной стороны приводит к уменьшению размера пузырьков и росту величины выталкивающей силы Архимеда, а с

другой стороны затрудняет диффузию газа в расплаве. Аналогичное влияние оказывают межфазные взаимодействия, которые могут улучшать отрыв пузырька газа от анода, но удерживать пузырьки газа в поверхностном слое расплава.

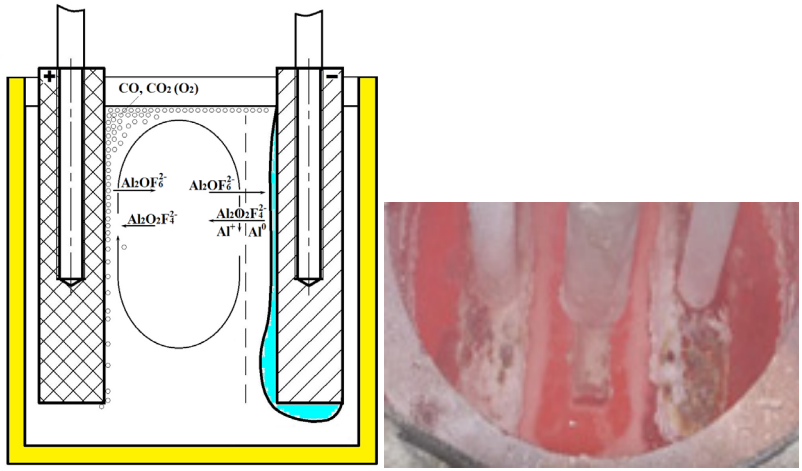


Рисунок 1. Схема потоков в межэлектродном пространстве при электролизе легкоплавких оксидно-фторидных расплавов и фотография электролизера

В объеме электролита между анодом и катодом за счет газовыделения формируются потоки циркуляции расплава: вверх непосредственно вблизи поверхности анода и вниз на некотором удалении от поверхности катода. Циркуляция расплава приводит к ряду эффектов, среди которых:

– усреднение состава расплава и исключение застойных зон в объеме расплава;

– улучшение распределения электрических и тепловых полей в рабочем пространстве электролизера;

– исключение диффузионных затруднений в объеме расплава;

– трансфер анодных газов к катоду и восстановленного алюминия к катоду, понижающие выход по току и эффективность электролиза.

Последний эффект может быть максимально снижен за счет выбора оптимальной величины межэлектродного расстояния для конкретного расплава, поскольку выделение алюминия на твердом катоде и циркуляция расплава не приводят к интенсивному перемешиванию расплава ***в прикатодном слое***, как в случае с газовыделением на аноде. В этом случае релаксация равновесия (1) на фоне протекания реакций (2)-(5) будет более критичным фактором стабильности катодного процесса и

параметров электролиза в целом. Как было отмечено выше, осуществление катодного процесса при повышенных плотностях тока будет приводить к изменению состава расплава, кристаллизации твердой соли на катоде и повышению вероятности побочной реакции прямого электровыделения щелочного металла на катоде. На это указывают результаты ряда электролизных испытаний в исследуемых расплавах при плотностях тока выше 0.4-0.55 А/см^2 в зависимости от температуры и состава расплава.

Следовательно, для обеспечения электролиза легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе систем KF-AlF_3 при стабильных параметрах следует уделять особое внимание выбору катодной плотности тока и межэлектродного расстояния.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования, тема АААА-А16-116051110162-3.

Список литературы

1. *Sadoway D.R.* // JOM. 2001 V. 53(5). P. 34.
2. *Welch B.J.* // JOM. 1999. V. 51(5). P. 24.
3. *Khramov A.P., Kovrov V.A., Zaikov Yu.P., Chumarev V.M.* // Cor. Sci. 2013. V. 70. P. 194.
4. *Hryn J., Tkacheva O., Spangenberger J.* // TMS Light metals. 2013. P. 1289.
5. *Liu D., Yang Zh., Li W.* // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157(7). D417.
6. *Yang J., Hryn J.N., Davis B.R., Roy A., Krumdick G.K., Pomykala Jr J.A.* // TMS Light Metals. 2004. P. 321.
7. *Nekrasov V.N., Suzdaltsev A.V., Limanovskaya O.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P.* // Electrochim. Acta. 2012. V. 75. P. 296.

Секция V

Изотопный обмен и катализ

UDK 544.4

GLUCOSE ELECTROOXIDATION REACTION IN PRESENCE OF DOPAMINE AND URIC ACID OVER KETJENBLACK CARBON SUPPORTED PDCO ELECTROCATALYST

E. Gorbova[1,2,3], G. Balkourani[1], A. Brouzgou[1], A. Demin[1,2], P Tsiakaras[1,2,3,*]

[1] *Laboratory of Electrochemical Devices based on Solid Oxide Proton Electrolytes, Institute of High Temperature Electrochemistry, RAS, Yekaterinburg 620990, Russia*
[2] *Laboratory of Materials and Devices for Clean Energy, Ural Federal University, 19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russia*
[3] *Laboratory of Alternative Energy Conversion Systems, Department of Mechanical Engineering, School of Engineering, University of Thessaly, Pedion Areos 38834, Greece*
**e-mail: tsiak@uth.gr*

In the present study, palladium-cobalt supported on ketjenblack (PCKB) [1] electrocatalyst is synthesized and tested i) for the reaction of glucose electrooxidation (GOR) in presence of dopamine and uric acid and ii) for the simultaneous detection of these three substances [2]. The electrocatalyst, prepared using the sulphide complex method, is physicochemically characterized by X-Ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques and electrochemically characterized by cyclic voltammetry, potentiometry and chronoamperometry. It is found that electrocatalytic activity towards GOR: i) is favored in case of ketjenblack support, ii) is enhanced more when Co is added into Pd, iii) is enhanced with temperature increment from 26.0 to 42.0^{o}C, iv) is enhanced when glucose concentration increases up to 1.5 mM, while at higher concentration values is suppressed. The electrocatalyst ability of simultaneous glucose, dopamine and uric acid electrooxidation is attributed to the bi-functional role of the PCKB due to cobalt presence.

More specific, for the electrochemical measurements an AMEL7050 electrochemical station was used, equipped with a typical three-electrode electrochemical system consisted of a platinum tip, a Ag/AgCl (3.0M KOH) and a glassy carbon (d = 3mm) as the counter, reference and working electrode, respectively. For the glucose electrooxidation reaction (GOR), Pd/XC-72 (PXC) commercial, home-made Pd/KB (PKB) and home-made $Pd_{10}Co_1$/KB (PCKB) electrocatalysts was investigated.

The effect of temperature and glucose concentration on GOR was further investigated over the PCKB. It should be noted that the temperature range as well as the glucose concentration range were selected to be in agreement with those in human's body [3,4]. Figure 1 displays the respective cyclic voltammetry profiles, recorded for 3.5, 5.0 and 10.0 mM glucose in 0.15 M saline electrolyte, at temperature values of 26, 36.6 and 42^{o}C. From the CV measurements it can be observed that: i) at the same temperature, as glucose concentration increases

from 3.5 to 10 mM the catalytic activity decreases, ii) as the temperature increases, independently of the glucose concentration the oxidation peak shifts to slightly lower potential values and iii) an increase of temperature favors GOR [2,5]. Since GOR is not favored by glucose concentration increment from 3.5 to 10.0 mM, the electrocatalytic activity was investigated for glucose concentration values lower than 3.5 mM. When the concentration increases from 0.1 to 1.5 mM the peak current density increases too [6,7].

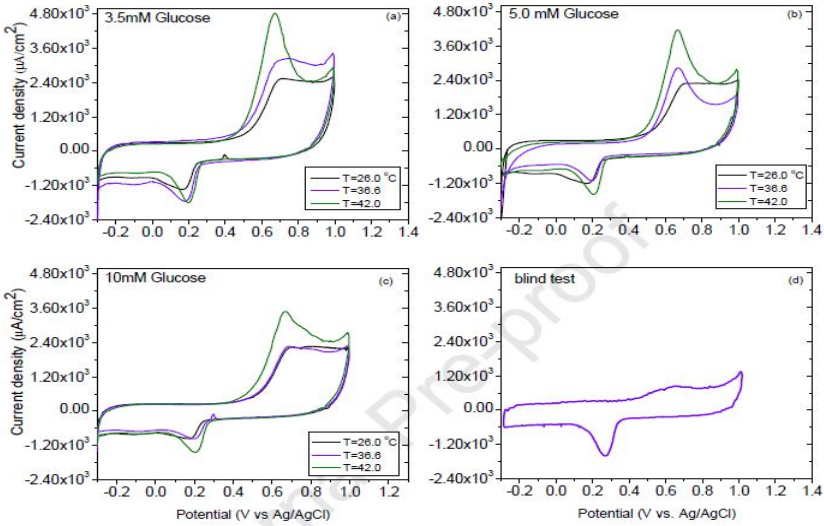


Figure 1. CV profiles of $Pd_{10}Co_1$/KB at 26, 36.6 and 42°C in saline solution, with 20 mVs^{-1} at 3.5 mM (a), 5.0 mM (b) and 10.0 mM glucose concentrations (c), blind test (d).

The stability of the electrocatalyst was investigated over time in terms of temperature value by conducting chronoamperometric measurements in 3.5 mM glucose in 0.15 M saline solution. As it can be observed in Figure 2, from the first 500 s the catalytic activity sharply decreases and then stabilizes at about 13, 18 and 21 μAcm^{-2}, at 26, 36.6 and 42°C, respectively. The observed current decay probably is related to the remaining of the adsorbed intermediate products of glucose oxidation on the surface of catalysts. The tested electrocatalyst can detect glucose even at the lowest physiological concentration value (3.5 mM), indicating its ability to GOR.

Pre-proof

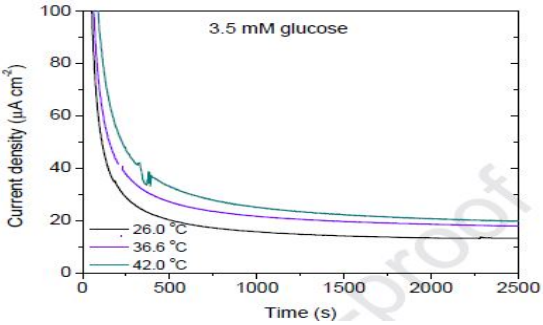


Figure 2. Chronoamperometric measurements of PCKB in 0.15 M saline, with 3.5 mM glucose.

Additionally, CV measurements conducted in order to test the selectivity of the as-prepared electrocatalyst. In Figure 3 the profiles of GOR, DOR and UOR, are displayed. In the case of the glucose and dopamine binary solution the electrocatalyst has the ability to oxidize both substances, dopamine and glucose at 0.5 and 0.67 V, respectively. A separate pair of redox peaks is appeared for both substances, glucose and dopamine (Figure 3a); with the reduction peak to appear at 0.3 and 0.4 V, respectively. The incorporation of cobalt to palladium, promotes the reduction of the adsorbed intermediate species on the catalytic surface area [6]. Uric acid and glucose electrooxidation (Figure 3b) take place at 0.55 and 0.67 V vs. Ag/AgCl, respectively. During the backward scanning is observed one unified peak that does not permit us to make assumptions about electrocatalyst reversibility for each of the GOR or UOR, separately [8]. Finally, Figure 3c shows the CV profiles for the GOR, UOR and DOR of a ternary compound 0.15M saline solution. The dopamine, uric acid and glucose electrooxidation happens at separate potential values, 0.5, ca 0.6 and 0.67 V vs. Ag/AgCl, respectively. It is characteristic that the oxidation peaks do not overlap each other indicating the bi-functional role of the electrocatalyst.

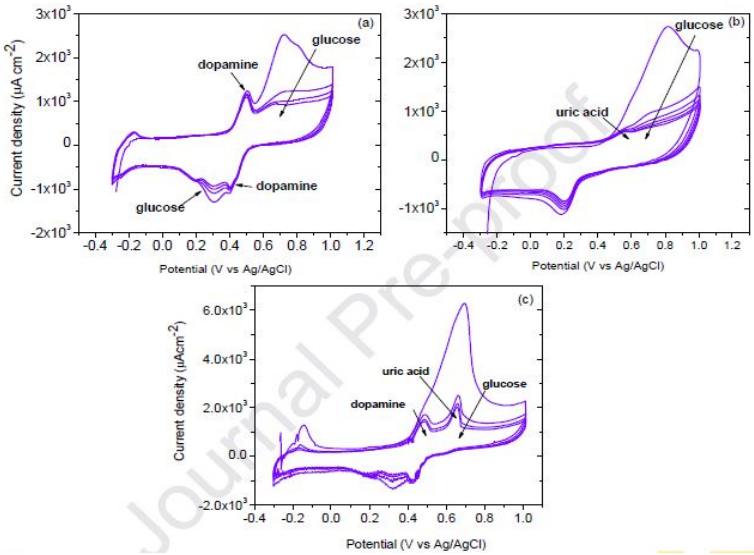


Figure 3. CV profiles of $Pd_{10}Co_1$/KB in 3.5 mM glucose in 0.15 M saline solution at T=36.6°C, 20 mVs^{-1} with: (a) 0.1 mM dopamine, (b) 0.1 mM uric acid, 3.5 mM glucose, 0.1mM dopamine and 0.1 mM uric acid (c).

The amperometric test was carried out with potentiostatic measurement, via the aid of RDE. Figure 4 shows that the insertion of uric acid gives 268 μA current response which then stabilizes at 208 μA thus giving a net current response of 58 μA. Moreover,

$Pd_{10}Co_1$ (30 wt %)/KB amperometric response is quick and reaches 82, 68 and 58 μA for glucose, dopamine and uric acid. Its main drawback is its low selectivity towards glucose when dopamine and uric acid are present.

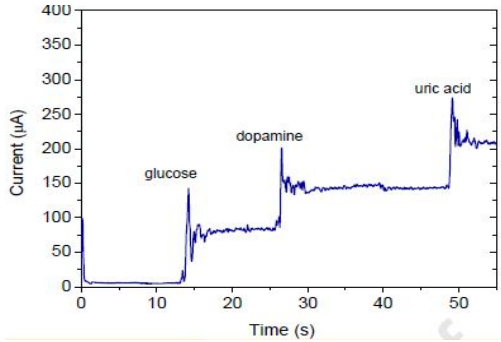


Figure 4. Amperometric response of 3.5 mM glucose, 0.1 mM dopamine and 0.1 mM uric acid, at 0.67 V (vs Ag/AgCl) in 0.15 M saline, at T=36.6°C, 1600 rpm.

Concluding, it is observed that as for glucose and dopamine electrooxidation, uric acid electrooxidation peak potential is very high, but peak current density is comparable and -in some cases- much higher than the values reported in literature. Also, when a compound is added the as-prepared electrocatalyst responses instantly, within some seconds, indicating the quick response of the material. So, the suggested material it could be successfully used for dopamine and uric acid electrooxidation in various biological fluids.

References

1. *Yaovi Holade C.M., Karine Servat, Teko W. Napporn and K. Boniface Kokoh* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 25609-25620.
2. *Shen P.K., Wang C.Y.,* et al. Electrochemical Energy: Advanced Materials and Technologies. New York, USA, 2018.
3. *Hall J.E.* Guyton & Hall. Physiology Review E-Book. 2015.
4. *Brouzgou A., Yan L.L., et al.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2014. V. 147. P. 481-489.
5. *Meng L., Jin J., et al.* // Analytical Chemistry. 2009. V. 81. P. 7271-7280.
6. *Becerik I. and Kadirgan F.* // Electrochimica Acta. 1992. V. 37. P. 2651-2657.
7. *Zhiani M., Abedini A., et al.* // Electrocatalysis. 2018. V. 9. P. 735-743.
8. *Kiyani R., Rowshanzamir S., et al.* // Energy. 2016. V. 113. P. 1162-1173.

UDK 544.4

ENHANCED ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF UREA-RICH WASTEWATER OVER NOVEL BIFUNCTIONAL V_2O_3 NANOSHEETS COUPLED WITH N-DOPED-CARBON ENCAPSULATED NI HETEROSTRUCTURE

E.V. Gorbova [2,3,4], G. Qian [1], G. Balkourani [4], L. Luo[1], S. Yin [1], A. Demin [2,3], P. Tsiakaras [2,3,4*]

[1] College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Processing for Non-Ferrous Metal and Featured Materials, Guangxi University, 100 Daxue Dong Road, Nanning 530004, China
[2] Institute of High Temperature Electrochemistry, RAS, Yekaterinburg 620990, Russia.
[3] Ural Federal University, 19 Mira Street, Yekaterinburg 620002, Russia.
[4] Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly, Pedion Areos 38834, Greece.
**e-mail: tsiak@uth.gr*

The pollution of waste-water is becoming more and more serious. Specially, the urea-rich wastewater, which derives from industrial, agricultural,

and domestic wastewater, is threatening the survival of human beings through the environmental pollution causing. First urea-rich wastewater lead to the eutrophication of water, which causes biodiversity to deteriorate. Also, urea-rich wastewater can increase the concentration of toxic ammonia, nitrates, nitrites in water, contributing to the degradation of the drinking water. Additionally, wastewater accelerate the formation of acid rain, having devastating effects on the ecosystem, the urban environment and so on [1]. Traditional methods of treating urea-rich wastewater include adsorption, biodegradation, hydrolysis, and chemical oxidation. However, the above methods are somehow expensive and inefficient. Thus, it is significant to find green, convenient, and efficient methods to degrade urea-rich wastewater [2,3].

Working in this direction, developing highly performance bifunctional transition metal catalyst would be significantly beneficial for electrocatalytic oxidation of urea-rich wastewater. In this study, we synthesize V_2O_3 nanosheets anchored N-doped-carbon encapsulated Ni heterostructure (Ni@C-V_2O_3/NF) for the reactions of urea oxidation (UOR) and hydrogen evolution (HER). Electrochemical results indicate that it exhibits small potentials of 1.32, 1.39, and 1.43 V for UOR and small overpotentials of 36, 254 and 355 mV for HER at 10, 500 and 1000 mA cm^{-2}, respectively.

Besides, the synthesized catalyst shows admirable stability. It delivers a current density of 100 mA cm^{-2} for over 72 h, when used as cathode and anode electrodes without attenuation. The reason could be ascribed to synergetic effects between Ni and V, N-doped-carbon coating structure, and nano/micro nanosheets architecture self-supported on nickel foam. This work could provide a promising, cheap and green method for the degradation of urea-rich wastewater and hydrogen production [4,5].

Briefly, the physicochemical characterizations confirm that the V_2O_3 nanosheets anchored N-doped-carbon encapsulated Ni heterostructure (Ni@C-V_2O_3/NF) is successfully prepared. While electrochemical results indicate that it exhibits good performance for UOR with low potentials of 1.39 and 1.43 V at 500 and 1000 mA cm^{-2}, respectively. Besides, it also displays good HER performance with low overpotentials of 254 and 355 mV at 500 and 1000 mA cm^{-2}, respectively, by maintaining over 50 h at 200 mA cm^{-2} and the decline of the performance is negligible. Using it as electrode both for UOR and HER, the overall electrolysis process can operate at a current density of 100 mA cm^{-2} for 1.53 V. That price is better than most of the values reported in literature, and it can hold the current density at 100 mA cm^{-2} for over 72 h with a negligible loss of the performance (**Figure 1**).

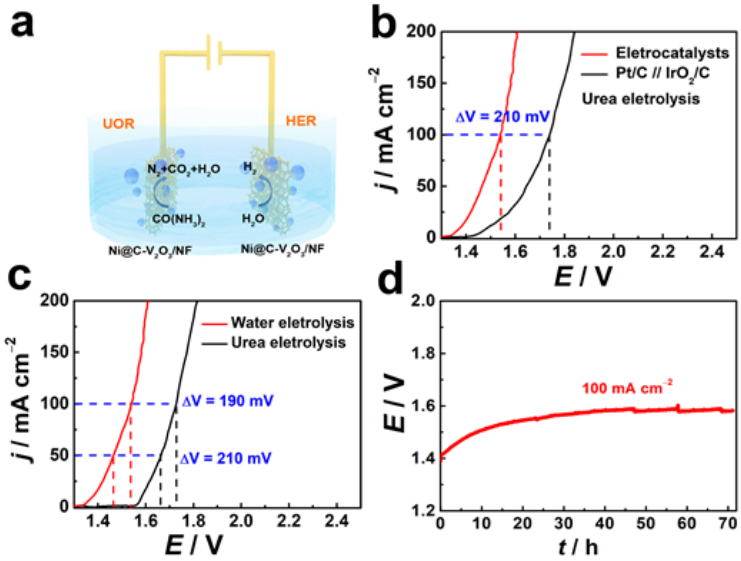


Figure 5. (a) Schematic illustration of Ni@C-V_2O_3/NF as cell with electrodes; (b) LSV curves of Ni@C- V_2O_3/NF // Ni@C- V_2O_3/NF and Pt/C // IrO_2/C; (c) Overall electrolysis of the Ni@C- V_2O_3/NF double electrodes system in 1.0 M KOH with/without 0.5 M urea; (d) Chronopotentiometry curve at a current density of 100 mA cm−2 for more than 72 h.

Thus, the present study provides a facile method to obtain bifunctional high-performance electrochemical nanomaterials for overall urea oxidation, and a promising, green, convenient, and efficient method to degrading the urea-rich wastewater and hydrogen production.

References

1. *Chong Lin Z.G., Feng Zhang, Jianhui Yang, Bin Liu and Jian Jin.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 13867-13873.
2. *Gongming Wang Y.L., Xihong Lu, Hanyu Wang, Fang Qian, Yexiang Tong and Yat Li.*// Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 8215-8219.
3. *Krajewska B.* // Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. 2009. V. 59. P. 22-40.
4. *Ioannis Ieropoulos J.G.a.C.M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 94-98.
5. *Simka W., Piotrowski J., et al.* // Journal of Applied Electrochemistry. 2009. V. 39. P. 1137-1143.

УДК 544.43+544.421.032.4+544.723.55+544.723.54

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА МОЛЕКУЛЫ МЕТАНА С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМИ ОКСИДАМИ $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$

Д.М. Захаров*, М.В. Ананьев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,Екатеринбург, Россия
**e-mail: stall92@mail.ru*

Среди множества исследованных в последние десятилетия электрохимических материалов ТОТЭ, протонпроводящие оксиды $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ показали высокую эффективность при их использовании в качестве материала электролита и компонента анода в протоннокерамических топливных элементах. Данные материалы обладают наиболее высокой химической устойчивостью в сухих и влажных восстановительных средах, таких как метан и водород. Однако, механизм активации метана на поверхности $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ до настоящего момента остаётся не изученным.

Процесс активации метана на поверхности протонпроводящих оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ (x=0,02; 0,05; 0,1) изучали с использованием метода изотопного обмена водорода молекулы метана с уравновешиванием изотопного состава газовой фазы. Эксперимент проводили в интервале температур 400 – 700 °C при общем давлении 10 мбар в смеси $95\%CH_4/5\%H_2$.

Обработку экспериментальных данных выполняли с использованием механистической модели пяти типов обмена, впервые представленной в работе [1], а также в рамках двух механизмов активации метана, предложенных на основе результатов обработки экспериментальных данных с использованием модели пяти типов обмена.

Двухступенчатый механизм активации метана представляет собой две последовательные элементарные стадии(1) – (2). На первой стадии (1) происходит диссоциативная адсорбция метана на поверхности протонпроводящего оксида с образованием CH_3 частицы, а на второй стадии (2) происходит инкорпорирование водорода из CH_3 частицы в структуру оксида. При использовании данного механизма учитывается наличие только одной кинетически различимой адсорбционной формы метана.

$$CX_3D + (CX_2H)_a \overset{r_a}{=} (CX_2D)_a + CX_3H, \quad (1)$$

$$(CX_2D)_a + OH_s \overset{r_i}{=} OD_s + (CX_2H)_a, \quad (2)$$

где X любой изотоп водорода; $(CX_2\ D)_a/(CX_2\ H)_a$ адсорбционные формы метана; OD_S/OH_S инкорпорированный водород оксида.

Второй предложенный механизм: двухступенчатый механизм с четырьмя параллельными стадиями инкорпорирования водорода. В рамках данного механизма учитывается образование четырех кинетически

неэквивалентных адсорбционных форм, участвующих в процессе обмена с твердым телом: CH_3, CH_2, CH, H. Математически механизм выражается набором элементарных стадий (1) – (2), где помимо адсорбционной формы $(CX_2\ D)_a/(CX_2\ H)_a$ в обмене участвуют формы $(CXD)_a/(CXH)_a$, $(CD)_a/(CH)_a$, $(D)_a/(H)_a$. Набор элементарных стадий (1) – (2), характеризуется одной скоростью r_a, но различными скоростями инкорпорирования (r_{i1}, r_{i2}, r_{i3}, r_{i4})) связанными с различной устойчивостью адсорбционных форм.

Обработка экспериментальных данных показала, что оба предложенных механизма описывают экспериментальные данные с высоким значением фактора корреляции R^2 (см. Рисунок) однако наилучшая сходимость была получена для двухступенчатого механизма с четырьмя параллельными стадиями инкорпорирования водорода.

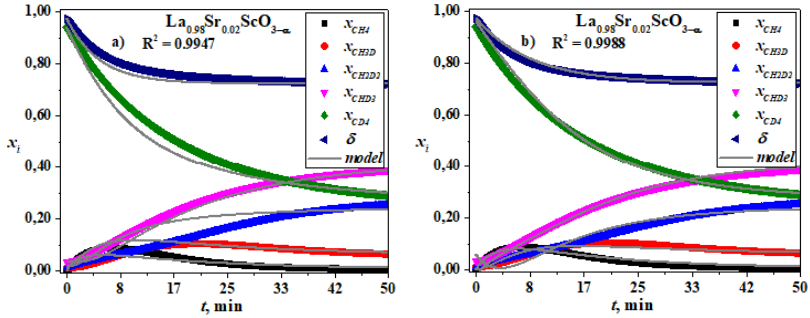


Рисунок. Результаты обработки экспериментальных данных, полученных для образца $La_{0.98}Sr_{0.02}ScO_{3-\alpha}$ при температуре 973 К, в рамках a) двухступенчатого механизма активации метана; b) двухступенчатого механизма активации метана с четырьмя параллельными стадиями инкорпорирования.

Результаты расчета скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования в рамках двухступенчатого механизма показали, что во всём исследованном интервале температур и составов лимитирующей стадией процесса является инкорпорирование водорода в структуру оксида (2).

Обработка экспериментальных данных в рамках двухступенчатого механизма с четырьмя параллельными стадиями инкорпорирования, показала, что наибольший вклад в процесс активации метана вносит адсорбционная форма CH3 и H, однако с увеличением температуры и степени допирования стронцием увеличивается вклад форм CH2и CH.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-13-00053 с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» и УНУ «Изотопный обмен» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1.*AnanyevM.V., ZakharovD.M.* // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P. 3561-3571.

УДК 541.1

ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА КИНЕТИКУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С КОБАЛЬТИТОМ ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ

Н.М. Поротникова[1*], А.В. Ходимчук[1], С.В. Наумов[2], М.И. Власов[1], М.В. Ананьев[1]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: porotnikova@ihte.uran.ru*

Исследование физико-химических свойств поликристаллических материалов приводит к проблеме разделения свойств, относящихся к объему зерен и к границам между ними. Можно констатировать факт сложного диффузионного транспорта в смешанно-проводящих кислородных проводниках, оказывающего влияние на общую характеристику массопереноса в материале. Определение сложного механизма диффузии кислорода в смешанно-проводящих кислородных проводниках является недостаточно изученной областью науки в настоящее время. Решение данной задачи позволит создать рекомендации для анализа и разделения коэффициентов диффузии кислорода в указанных материалах.

В работе проведены исследования по изучению кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с монокристаллическим кобальтитом лантана-стронция – $La_{0.84}Sr_{0.16}CoO_{3-\delta}$.

Синтез исходного порошка кобальтита лантана-стронция выполнен методом твердофазного синтеза с использованием в качестве исходных компонентов La_2O_3, Co_3O_4 и $SrCO_3$. Фазовый состав аттестован методом рентгенофазового анализа, по результатам которого рентгенограмма $La_{0.84}Sr_{0.16}CoO_{3-\delta}$ была проиндексирована в рамках перовскитоподобной структуры с ромбоэдрическими искажениями: пространственная группа *R-3c*, $a=b=c$=5.4038(4) Å. Монокристалл выращен методом бестигельной зонной плавки с радиационным (световым) нагревом на установке УРН-2-3П из плотноспеченной заготовки в виде бруска, сформированной из исходного порошка.

Кинетика процесса восстановления кислорода изучена на монокристаллическом образце, ориентированном вдоль оси [100]. Из экспериментальных данных по изотопному обмену кислорода с уравновешива-

нием газовой фазы по изотопу рассчитаны такие параметры как коэффициенты обмена и диффузии кислорода, а также определены скорость-определяющие стадии обмена кислорода в материале. Полученные кинетические данные проанализированы и сопоставлены с имеющимися в литературе результатами, Рисунок 1.

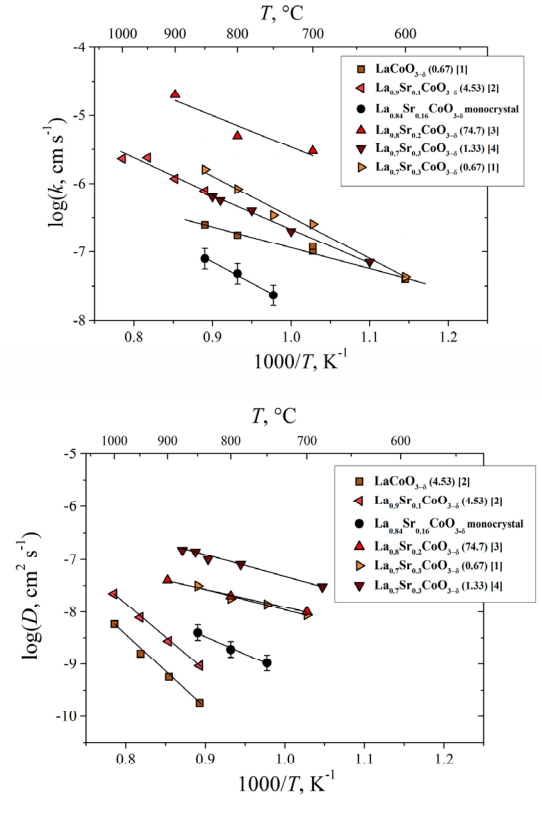


Рисунок 1. Температурные зависимости коэффициента обмена кислорода (а) и коэффициента диффузии кислорода (б) для $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ оксидов. В круглых скобках указано давление проведения эксперимента в kPa.

Из результатов исследования кинетики обмена кислорода видно, что с ростом температуры коэффициенты обмена и диффузии кислорода для монокристалла возрастают. Энергии активации процессов обмена и диффузии сопоставимы с литературными данными для оксидов близких по химическому составу и составляют 1.22 эВ для коэффициента обмена и 1.32 эВ для коэффициента диффузии кислорода. Величина коэффици-

ента диффузии лежит в общем массиве данных, закономерно увеличивается с ростом концентрации допанта. Вероятно, преимущественный маршрут диффузии кислорода протекает через объем зерен, т.к. уменьшение границ зерен не оказывает влияния на коэффициент диффузии. С другой стороны, наблюдается существенный вклад границ зерен в величину коэффициента обмена. Для подтверждения этих предположений необходимы дальнейшие изотопные исследования на поликристаллическом материале $La_{0.84}Sr_{0.16}CoO_{3-\delta}$. В докладе также обсуждается скорость-определяющая стадия обмена кислорода для монокристаллического $La_{0.84}Sr_{0.16}CoO_{3-\delta}$.

Благодарности: Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70003 и государственного задания ФАНО России (тема “Спин” № АААА-А18-118020290104-2). Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Измерения проведены с использованием Уникальной научной установки «Изотопный обмен» Центра коллективного пользования «Состав вещества».

Список литературы

1. *Ananyev M.V., Porotnikova N.M., Kurumchin E.Kh.* // SSI. 2019. V. 341. P. 115052.
2. *Ishigaki T., Yamauchi S., Kishio K., Mizusaki J., Fueki K.* // J. Sol. St. Chem. 1988. V. 73. P. 179–187.
3. *Kilner J.A., De Souza R.A., Fullarton I.C.* // SSI. 1996. V. 86–88. P. 703–709.
4. *Vdovin G.K., Kurumchin E.Kh.* // Physics, Chemistry and Mechanics of Surfaces. 1991. V. 10. P. 30–35.

УДК 541.1

ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА СТРОНЦИЯ В $Sr_{2-x}Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ НА КИНЕТИКУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Н.М. Поротникова*, А.В. Ходимчук, Д.А. Осинкин, Н.М. Богданович, М.В. Ананьев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: porotnikova@ihte.uran.ru*

Недавние исследования показали, что $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ оксид со структурой перовскита может быть использован в качестве перспективного электродного материала для симметричных электрохимических

устройств, поскольку данный материал достаточно устойчив в окислительной и восстановительной атмосферах. $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ оксид является химически совместимым с электролитами на основе $LaGaO_3$, что дает возможность изготавливать высокоэффективные симметричные электрохимические устройства с данными электродами. Ранее было показано, что $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ обладает невысокой скоростью обмена кислородом с газовой фазой [1], что может ограничивать его использование в качестве кислородного электрода. Известно, что незначительный дефицит по катионной подрешетке в структуре перовскита, может улучшить электрохимические характеристики материала. В настоящей работе рассмотрено влияние дефицита в подрешетке стронция на кинетические параметры $Sr_{1.95}Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ оксида.

Методом изотопного обмена кислорода с анализом газовой фазы исследована кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами $Sr_{2-x}Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6\pm\delta}$ в диапазоне температур 600 – 850 °C и давлении кислорода 10^{-2} атм. Рассчитаны величины скорости гетерогенного обмена кислорода (r_H, атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$), коэффициента диффузии кислорода (D, см^2/с), а также скорости диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) и инкорпорирования (r_i). Установлено, что в исследуемом температурном диапазоне стадии адсорбции и инкорпорирования являются конкурирующими для каждого материала, Рисунок 1.

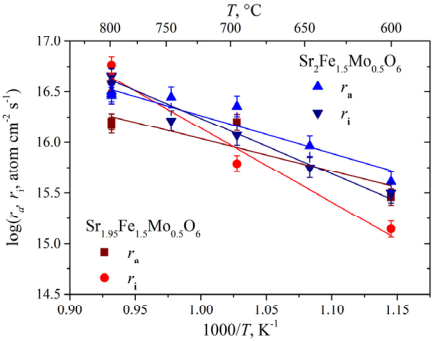


Рисунок 1. Температурные зависимости скоростей адсорбции и инкорпорирования кислорода для $Sr_{2-x}Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$.

Величины скорости обмена и диффузии кислорода для дефицитного состава $Sr_{1.95}Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ ниже по сравнению со стехиометричным. В работе обсуждается влияние дефектной структуры сложных оксидов на механизм обмена с кислородом газовой фазы.

Благодарности: Измерения проведены с использованием Уникальной научной установки «Изотопный обмен» Центра коллективного пользования «Состав вещества».

Список литературы

1. *Osinkin D.A., Khodimchuk A.V., Porotnikova N.M., Bogdanovich N.M., Fetisov A.V., Ananyev M.V.* // Energies. 2020. V. 13(1). P 250(1-10).

УДК 544.723+544.47+544.034

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$

А.В. Ходимчук*, Д.М. Захаров, Н.А. Шевырев, М.В. Ананьев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: annakhodimcuk@gmail.com*

В настоящее время в условиях постоянно нарастающего дефицита топлива и ухудшающейся экологической обстановки применение энергетических установок на основе топливных элементов является одним из действенных путей снижения энергетической и экологической напряженности. Привлекательность использования твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) обусловлена высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива в электричество. Работа этих электрохимических устройств напрямую зависит от взаимодействия материала электролита с кислородом газовой фазы. Исследование кинетики взаимодействия оксидов с газообразным кислородом позволяет получить важную информацию о скоростьопределяющих стадиях и механизме протекающих процессов обмена кислорода.

Иттрий-стабилизированный диоксид циркония (YSZ) является перспективным материалом для использования его в качестве электролита электрохимических устройств. Кинетика обмена кислорода с YSZ была подробно изучена в сухих атмосферах методами изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопной смеси и с уравновешиванием изотопного состава газовой фазы [1−2]. Обнаружено, что для керамики YSZ в исследованном диапазоне температур наблюдается конкуренция двух стадий: диссоциативная адсорбция и инкорпорирование кислорода. Недавние исследования показали, что оксидный материал YSZ является не только чистым кислород-ионным проводником в широком диапазоне условий – он также проявляет протонную проводимость на своей поверхности при температурах, близких к температуре окружающей среды. Авторы работы [3] обсуждают наличие во влажных атмосферах двух возможных транспортных механизмов

для керамики YSZ. Однако, на данный момент, в литературе мало исследований по влиянию присутствия водяного пара на кинетику и механизм обмена кислорода для оксидов на основе диоксида циркония. Целью настоящей работы является исследование влияния паров воды на механизм и кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с наноразмерным порошком $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$.

Синтез оксида $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ был осуществлен компанией ООО «ТСП» (Горный Щит, Россия). Определение фазового состава порошка проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200V (Япония) в $Cu_{K\alpha}$-излучении в интервале углов 25 °< 2θ <85 ° при комнатной температуре на воздухе. Согласно данным рентгенофазового анализа, исследуемый порошок является однофазным и имеет кубическую кристаллическую решетку с пространственной группой *Fm*-3*m*. Удельную поверхность порошка YSZ определяли на приборе СОРБИ N4.1 (Россия) методом низкотемпературной адсорбции газа. Удельная площадь поверхности порошка составила 41.5±0.3 $м^2/г$. Распределение частиц и размеров пор в образце анализировали с помощью лазерного анализатора Malvern Mastersizer 2000 (Великобритания). Средний размер частиц порошка оксида составил 19.807 мкм. Показано, что образец YSZ с высокой удельной поверхностью является мезопористым.

Исследование кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с наноразмерным порошком $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ проводили методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопнообогащенной смеси во влажной и сухой атмосфере. Эксперименты по изотопному обмену кислорода проводились в диапазоне температур 300–900 °C в токе смеси кислорода и газа-носителя при парциальных давлениях кислорода 5–19 % в сухой и увлажненной атмосфере. Увлажнение газового потока выполняли путем непрерывного пропускания газовой смеси через кварцевый барботер, заполненный бидистиллированной водой. По данным, полученным методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопнообогащенной смеси, на основе уравнений из теории Музыкантова для экспоненциального приближения [4] производится расчет скорости межфазного обмена кислорода и скоростей трех типов обмена.

Зависимость изменения состава газовой фазы от времени эксперимента, полученная при помощи масс-спектрометра (МС), представлена на Рис. 1. Для оценки концентраций молекул кислорода ($^{16}O^{16}O$, $^{18}O^{16}O$, $^{18}O^{18}O$) с различными массовыми числами была рассчитана интегральная площадь под кривыми (см. Рис. 2).

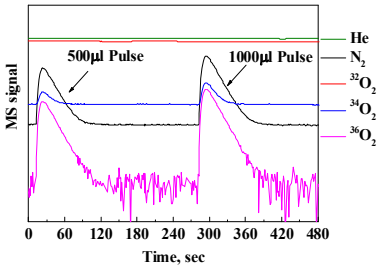


Рисунок 1. Экспериментальная зависимость сигнала МС от времени в сухой атмосфере при T = 600 °C (зависимость связана с различной концентрацией молекул в газе).

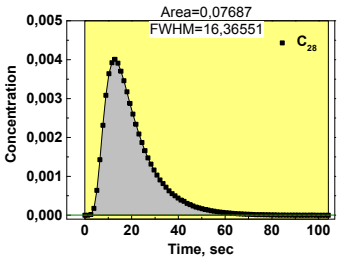


Рисунок 2. Временная зависимость концентрации молекулы с массовым числом 28; пример обработки исходных данных: расчет интегральной площади под кривой.

Сравнение температурных зависимостей доли изотопа кислорода ^{18}O и концентраций молекул кислорода $^{16}O_2$, $^{16}O^{18}O$ и $^{18}O_2$ в газовой фазе для экспериментов в сухой и влажной атмосфере при парциальном давлении кислорода pO_2 = 19 %, представлено на рис. 3.

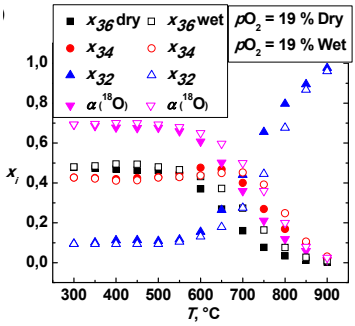


Рисунок 3. Температурные зависимости доли изотопа кислорода ^{18}O и концентраций молекул кислорода $^{16}O_2$, $^{16}O^{18}O$ и $^{18}O_2$ в газовой фазе для экспериментов в сухой и влажной атмосфере при pO_2 = 19 %; для эксперимента во влажной атмосфере pH_2O = 3 %.

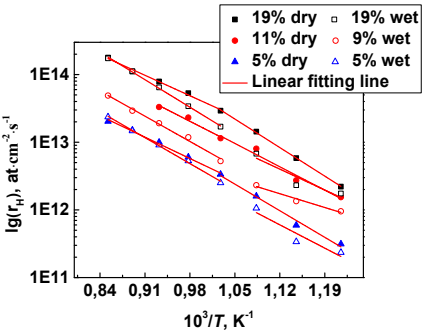


Рисунок 4. Температурные зависимости скорости межфазного обмена кислорода для экспериментов в сухой и влажной атмосфере; для эксперимента во влажной атмосфере pH_2O = 3 %.

Анализ температурных зависимостей доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе показал, что процесс изотопного обмена кислорода начинается при T = 550 °C, однако для зависимостей, полученных в сухой среде (рис. 3, закрытые точки) и влажной среде (рис. 3, открытые точки)

наблюдается гистерезисное поведение, связанное с замедлением процесса изотопного обмена кислорода в случае образца, измеренного во влажной атмосфере. Обнаруженный факт свидетельствует о негативном влиянии паров воды на активность образца по отношению к реакциям обмена кислорода. Полученные данные подтверждаются кинетическими температурными зависимостями скорости межфазного обмена кислорода (см. рис. 4.) Показано, что для экспериментов во влажной атмосфере величины скорости межфазного обмена кислорода (r_H) значительно ниже по сравнению с данными, полученными для сухих атмосфер.

Обработка экспериментальных данных в рамках модели трех типов обмена кислорода [5] показала наличие двух кинетически неэквивалентных участков на температурной зависимости скоростей трех типов обмена. Рассчитанные значения вкладов трех типов обмена представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения вкладов трех типов обмена кислорода для результатов эксперимента, выполненного во влажной и сухой атмосфере при pO_2 = 19 %.

	Сухой газ-носитель		Увлажненный газ-носитель	
Температурный интервал, °C	550–700	700–900	550–650	700–900
χ_0	0.64	0.60	0.90	0.61
χ_1	0.30	0.35	0.02	0.34
χ_2	0.06	0.05	0.08	0.05

Установлено, что для данных, полученных в токе сухого газа-носителя, вклады трех типов обмена для двух температурных интервалов в пределах ошибки эксперимента совпадают. Тогда как для результатов, полученных в токе увлажненного газа-носителя, наблюдается существенное различие между значениями вкладов трех типов обмена. Сопоставление результатов, полученных в сухой и увлажненной атмосфере, показывает, что при высоких температурах значения вкладов совпадают, т. е. влияние паров воды на механизм обмена кислорода в интервале температур 700–900 °C отсутствует. В низкотемпературном диапазоне наблюдается существенное увеличение вклада первого типа обмена (χ_0) по сравнению с результатами, полученными в сухой атмосфере. Происходит снижение вклада гетерообмена с поверхностью образца и увеличение влияния поверхностного адсорбционного слоя, что подтверждает негативное влияние присутствия паров воды на актив-

ность образца по отношению к реакциям обмена кислорода с поверхностью.

Благодарности

Исследование выполнено на оборудовании центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Измерения проведены с использованием Уникальной научной установки «Изотопный обмен» Центра коллективного пользования «Состав вещества».

Список литературы

1. *Ананьев М.В.* Изотопный обмен газообразных кислорода и водорода с оксидными электрохимическими материалами*:* дис. … д-ра хим. наук. Екатеринбург. 2016.
2. *Bouwmeester H. J. M., Song C., Zhu J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 9640–9643.
3. *Østby Stub S., Vøllestad E., Norby T.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 12817−12825.
4. *Boreskov G. K., Muzykantov V. S.* // Annals New York Academy of Sciences. 1973. V. 213. P. 137−60.
5. *Музыкантов В.С., Панов Г.И., Боресков Г.К.* // Кинетика и Катализ. 1973. Т. 14. В. 5. С. 948−955.

УДК 544.723+544.47+544.034

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ МЕЖФАЗНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА С ОКСИДАМИ $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ (n = 1, 2 и 3)

А.В. Ходимчук*[1], Д.М. Захаров[1], A.J. Majewski[2], М.В. Ананьев[1]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, UK*
**e-mail: annakhodimcuk@gmail.com*

В настоящее время объектом пристального внимания исследователей являютсяоксидные материалы с высокой смешанной проводимостью, такие как никелитылантана со структурой Раддлесдена-Поппера и общей формулой $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$. Упомянутые сложные оксиды перспективныдля использования в качестве катодных материалов высокотемпературных топливныхэлементов, материалов кислородных насосов, датчиков концентрации кислородаразличного назначения, а также в качестве электрокаталитически активных мембран сселективной проницаемостью по кислороду.

В литературе подробно изучен никелит лантана первого порядка– $La_2NiO_{4\pm\delta}$, который привлекк себе большое внимание научногообщества из-за высокой электронной и кислород-ионной проводимости, высоких значений коэффициента диффузии кислорода и электропроводности, а также высокойкаталитической активности с точки зрения процесса восстановления кислорода.Однако, работ по изучению каталитической активности никелитов лантана высшего порядкав литературных источниках практически нет.Каталитическая активность в реакции восстановления кислорода обусловленакинетикой обмена с кислородом газовой фазы. Использование метода изотопногообмена позволяет исследовать кинетику и механизм взаимодействия оксидов с газообразнымкислородом. В связи с чем целью настоящего исследования является изучение механизма и кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с никелитами лантана высшего порядка с общей формулой $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$, где n = 2 и 3.

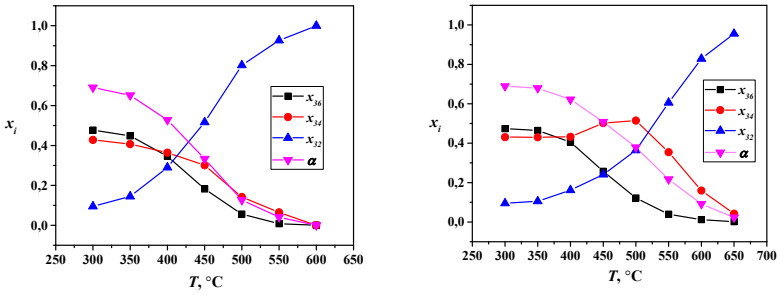
Исследование кинетики и механизмавзаимодействия кислорода газовой фазы с порошками никелитов лантана $La_2NiO_{4\pm\delta}$, $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ и $La_4Ni_3O_{10\pm\delta}$проводили методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопнообогащенной смеси. Эксперименты по изотопному обмену кислорода проводились в диапазоне температур 300–650 С в токе смеси $^{16}O_2$/He при парциальном давлении кислорода 19 %.

Экспериментальные данные обрабатывали по модели двухступенчатого механизма обменакислорода, которую предложилБоумистер с соавторами в работе [1]. В рамках настоящей модели механизм межфазного обмена кислорода состоит из двух последовательных элементарных стадий (1)–(2). На первой стадии обмена происходит диссоциативнаяадсорбция кислорода с образованием хемосорбированныхадатомов на поверхности оксида (1). На второй стадии обмена происходит инкорпорирование адатомов кислорода в решетку оксида из адсорбционного слоя (2).

$$O_2^{18} + (O^{16})_a \overset{Ra}{\Leftrightarrow} (O^{18})_a + O^{18}O^{16} \quad (1)$$

$$(O^{18})_a + O_S^{16} \overset{Ri}{\Leftrightarrow} (O^{16})_a + O_S^{18} \quad (2)$$

Температурные зависимости доли изотопа кислорода $^{18}O(\alpha)$ и концентраций молекул кислорода $^{16}O_2$, $^{16}O^{18}O$ и $^{18}O_2$ в газовой фазе дляобразцов $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$и $La_4Ni_3O_{10\pm\delta}$ представлены на Рис. 1.



(а) (б)

Рисунок 1. Температурные зависимости доли изотопа кислорода ^{18}O и концентраций молекул кислорода $^{16}O_2$, $^{16}O^{18}O$ и $^{18}O_2$ в газовой фазе дляобразцов а) $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ и б) $La_4Ni_3O_{10\pm\delta}$.

Из экспериментальных зависимостей видно, что образцы никелитов лантана высшего порядка проявляют активность по отношению к реакциям межфазного обмена кислорода даже при достаточно низкой температуре (T = 400 °C). При достижении температурного интервала 600–650 °C значение доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе стремится к нулю. Данное поведение доли изотопа кислорода ^{18}O указывает на то, что в среднетемпературной области образцы никелитов лантана обладают высокой активностью по отношению к реакции инкорпорирования кислорода. При сравнении значений доли изотопа кислорода ^{18}O (α) в газовой фазе для образцов $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ и $La_4Ni_3O_{10\pm\delta}$обнаружено, что наблюдается снижение активности оксидовпо отношению к реакциям обмена кислородав ряду $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$с увеличением n.

На Рисунке 2 представлены зависимости скорости межфазного обмена кислорода (r_H), скорости диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) и скорости инкорпорирования кислорода в решетку оксида (r_i)в координатах Аррениуса для ряда никелитов лантана:$La_2NiO_{4\pm\delta}$, $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ и $La_4Ni_3O_{10\pm\delta}$.

Сравнение поведениятемпературных зависимостейскорости межфазного обмена кислорода (r_H), скорости диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) и скорости инкорпорирования кислорода в решетку оксида (r_i) для исследованных образцов показывает, что при переходе от оксида $La_2NiO_{4\pm\delta}$ к оксидам $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ и $La_4Ni_3O_{10\pm\delta}$наблюдается смена скоростьопределяющей стадии обмена кислорода: стадия диссоциативной адсорбции кислорода сменяется на стадию инкорпорирование кислорода в решетку оксида. Обнаружено снижение скорости инкорпорирования кислорода в ряду никелитов лантана $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ с увеличением n.Тогда как повышение скорости диссоциативной адсорбциикис-

лорода у оксидов $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ и $La_4Ni_3O_{10\pm\delta}$ свидетельствует обувеличении роли поверхности в межфазном обмене кислорода в фазах со структурой Раддлсдена-Поппера высокого порядка.

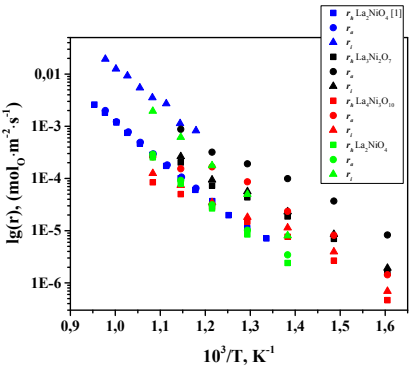


Рисунок 2. Температурные зависимости скорости межфазного обмена кислорода (r_H), скорости диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) и скорости инкорпорирования кислорода в решетку оксида (r_i) для образцов$La_2NiO_{4\pm\delta}$, $La_3Ni_2O_{7\pm\delta}$ и $La_4Ni_3O_{10\pm\delta}$.

Благодарности

Исследование выполнено на оборудовании центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭУрО РАН. Измерения проведены с использованием Уникальной научнойустановки «Изотопный обмен» Центра коллективного пользования «Составвещества».

Список литературы

1. *Bouwmeester H. J. M., Song C., Zhu J.*// Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11.P. 9640–9643.

Секция VI

Ионный перенос в полимерных электролитах, ионные жидкости и растворы электролитов

УДК 544.6

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИСЛОЙНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.Р. Ачох*, С.С. Мельников, В.И. Заболоцкий

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
**e-mail: achoh-aslan@mail.ru*

В настоящее время установлено, что многие свойства мембран, контролируются явлениями, определяющимися строением и свойствами тонкого поверхностного слоя мембран. По мнению многих исследователей расширить ассортимент мембран и улучшить их физико-химические и технико-экономические характеристики позволяет модифицирование их поверхности или объема [1, 2]. В связи с этим появилось новое направление в мембранной электрохимии, связанное с созданием и исследованием модифицированных ионообменных мембран (бислойных, многослойных, композитных, и др.) и оценке влияния модифицирования на их электротранспортные характеристики. Эти исследования имеют большое научное и практическое значение и дают возможность получать мембраны с уникальными свойствами.

Целью настоящей работы является исследование транспортных и электрохимических характеристик, поверхностно-модифицированных гетерогенных анионообменных мембран МА-41 и катионообменных мембран МК-40 в растворах сильных электролитов.

Модифицированные мембраны получали путем путём нанесения тонкого катионообменного слоя сульфированного политетрафторэтилена (МФ-4СК) на поверхность гетерогенной ионообменной мембраны (анионообменной МА-41 и катионообменной мембраны МК-40). Толщина модифицирующей пленки анионообменной мембраны МА-41М составляла 15 мкм, катионообменной МК-40М – 17 мкм.

Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) мембран проводились на вращающемся мембранном диске [3]. Запись вольтамперных характеристик мембран проводилась в гальваностатическом режиме при ступенчатом увеличении плотности тока. Для исследования анионообменных мембран, рабочий раствор состоял из смеси сульфата натрия 0,015 моль-экв/л и нитрата натрия 0,015 моль-экв/л. Для катионообменных мембран использовался раствор хлорида натрия 0,015 моль-экв/л хлорида кальция 0,015 моль-экв/л. Состав раствора в нижней камере 3 (катодной) поддерживался постоянным. Скорость вращения мембранного диска варьировалась в пределах от 100 до 500 об/мин. Скорость подачи раствора в анодную камеру составляла 7,5±0,1 мл/мин. Температура в опытах поддерживалась постоянной и была равна 25±0,1 ^{0}C. Для оценки

влияния толщины модифицирующей пленки были записаны ВАХ исследуемых мембран при различной скорости вращения мембранного диска при постоянной толщине диффузионного слоя.

Проведенные эксперименты показывают, что нанесение катионообменной пленки на анионообменную мембрану приводит к падению предельного тока на порядок в сравнении с исходной мембраной (рис. 1).

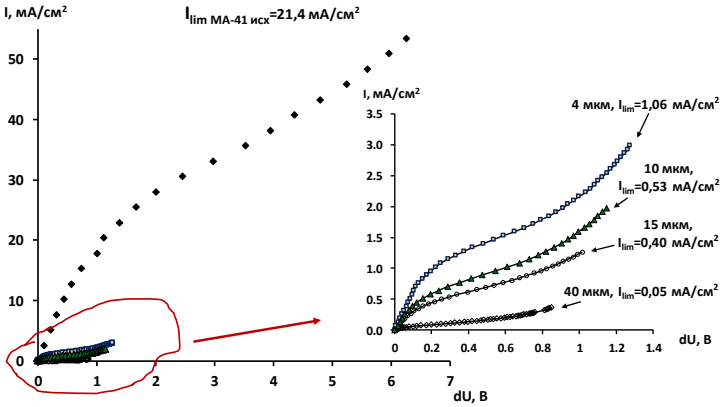


Рисунок 1. Вольт-амперные характеристики исходной и модифицированных мембран с различной толщиной модифицирующей пленки, при 100 об/мин.

Сравнительный анализ зависимостей предельного тока исходной и модифицированной мембран показывает, что нанесение катионообменной пленки на гетерогенную мембрану приводит к многократному снижению предельного тока, и предельный ток не зависит от толщины диффузионного слоя (рис. 2).

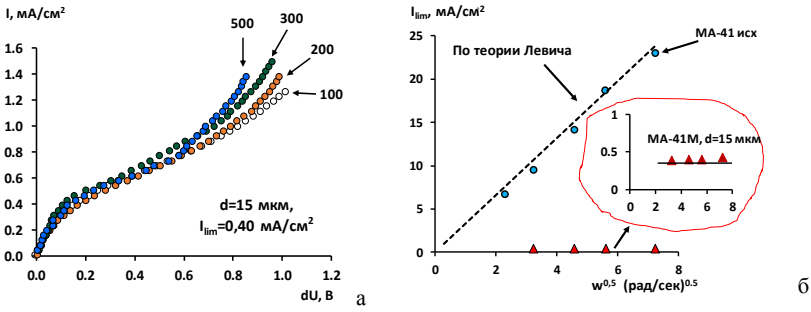


Рисунок 2. Зависимость ВАХ модифицированной мембраны МА-41 при разной скорости вращения ВМД (а), зависимость предельного тока от корня квадратного из угловой скорости вращения ВМД (б).

Предельные токи для исходной мембраны МА-41 в зависимости от различной скорости вращения диска, найденные методом касательных, совпадают с рассчитанными по теории Левича, которая изображена пунктирной линией на рисунке 2б.

Стоит отметить, что для модифицированной мембраны с толщиной пленки 15 мкм предельный ток не меняется в зависимости скорости вращения оборотов. Снижение значений предельного тока для модифицированных мембран можно объяснить тем, что предельное состояние на модифицированных мембранах наступает, когда концентрация ионов сульфата и нитрата на границе модифицирующей пленки и мембраны падает до нуля. В модифицирующей пленке ионы сульфата и нитрата являются Ко-ионами, поэтому их транспорт ограничивается за счет зарядовой селективности.

На рисунке 3 представлены общие вольт-амперные характеристики при различных скоростях вращения ВМД модифицированной мембраны МК-40М, с толщиной пленки 17 мкм.

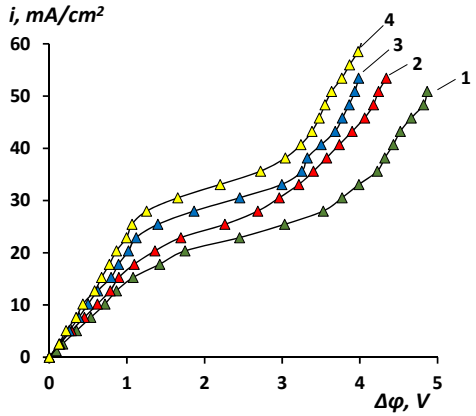


Рисунок 3. Общие вольтамперные характеристики ЭМС мембраны МК-40М с толщиной модифицирующей пленки 17 мкм в 0,015 моль/л NaCl и 0,0075 моль/л $CaCl_2$. Скорость вращения мембранного диска равна: 1−100; 2–200; 3–300; 4–500 об/мин

На рисунке 4 зависимость предельного тока от скорости вращения мембранного диска в координатах Левича.

Линейный характер зависимости предельного тока от квадратного корня угловой скорости ВМД свидетельствует, что природа предельного тока является внешнедиффузионным и определяется толщиной диффузионного слоя на границе между диффузионным слоем и поверхностью модифицирующего слоя мембраны МК-40М. Значения общего предель-

ного тока аддитивно складываются из предельных парциальных токов по противоионам Ca^{2+} и Na^{+}.

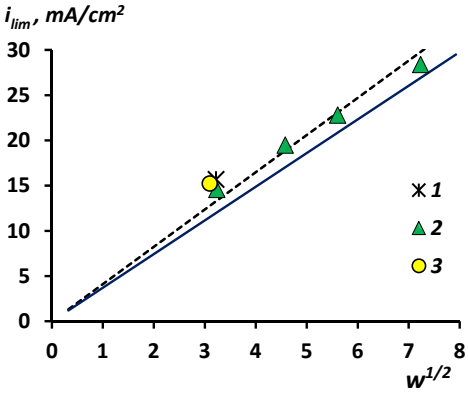


Рисунок 4. Зависимость предельной плотности тока от квадратного корня угловой скорости ВМД. Пунктирной линией показаны значения предельной плотности тока, рассчитанные по формуле Левича для раствора NaCl, сплошной линией – для раствора $CaCl_2$. Маркерами показаны экспериментальные значения предельных токов, найденные методом касательных для мембран: 1 – МК-40; 2 – МК-40М; 3 –МФ-4СК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект №19-13-00339

Список литературы

1. *Mulyati, S., Takagi R., Fujii A., Matsuyama H.* // J. Membr. Sci. 2013. V. 431. P. 113.
2. *Luo T., Abdu S., Wessling M.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 555., P. 429.
3. *Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Шарафан М.В.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 1494.

УДК 66.082.2

СПЕЦЕФИЧЕСКАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ДВУХСЛОЙНОЙ МЕМБРАНЫ МК-40/МФ-4СК+PEDOT

О.А. Мугтамов, С.С. Мельников, В.И. Заболоцкий*

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
**e-mail: vizab@chem@kubsu.ru*

Актуальной на сегодняшний день задачей является извлечение лития из смешанных растворов. Как правило, литий встречается в рассолах

с высоким содержанием ионов магния [1]. Для осуществления селективного извлечения лития можно использовать модифицированные бислойные ионообменные мембраны с высокой избирательной селективностью к иону лития.

Известны работы, в которых для придания зарядовой селективности на поверхность промышленной гетерогенной мембраны МК-40 наносят гомогенный слой мембраны МФ-4СК [2], создание композитных неорганических мембран [3].

Целью данной работы было создание бислойной мембраны на основе промышленной катионообменной мембраны МК-40, которая обладала бы зарядовой селективностью для разделения одно- и двухзарядных ионов.

Для решения поставленной задачи были синтезированы образцы промышленной мембраны МК-40 с нанесённой на поверхность МФ-4СК и полимера PEDOT. Толщина слоя модификатора равна примерно 30 мкм. Такое модифицирование должно повысить селективность к двухзарядным ионам, что позволяет эффективно выделять их из смеси ионов.

Для определения электрохимических характеристик полученных образцов проводилось измерение вольтамперных характеристик мембран на установке с вращающимся мембранным диском (ВМД), позволяющей задавать постоянную толщину диффузионного слоя и одновременно определять Гитторфовские числа переноса.

Исследования проводились в двух тернарных растворах:

1. $CaCl_2$ (0,015 моль-экв/л) + NaCl (0,015 моль-экв/л);
2. LiCl (0,015 моль-экв/л) + NaCl (0,015 моль-экв/л).

Измерения вольтамперных характеристик образцов проводились в гальваностатическом режиме. Плотность тока повышалась ступенчато. Скорость подачи раствора в катодную камеру составляла 7,5±0,1 мл/мин.

Для определения эффективных чисел переноса использовался модифицированный метод Гитторфа, заключающийся в определении изменения концентрации ионов в камере концентрирования (ВМД).

Ионный состав раствора определялся с помощью жидкостного ионного хроматографа Аквилон Стайер, который одновременно позволял определять концентрации катионов Ca^{2+}, Na^{+} и Li^{+}.

Числа переноса ионов определялись по формуле:

$$T_i = \frac{(c_i - c_i^0)v_i F}{I} \qquad (1)$$

где T_i – гитторфовские числа переноса; c_i – концентрация электролита после концентрирования, моль/л; c_i^0 – концентрация исходного раствора

моль/л; v_i – объемная скорость, л/с; F– постоянная Фарадея, Ас/моль-экв; I – ток, А.

Коэффициенты селективной проницаемости определялись по формуле:

$$P_{1/2} = \frac{T_1 c_2^0}{T_2 c_1^0} \qquad (2)$$

где, T_1 и T_2 – гитторфовские числа переноса ионов; c_1^0 и c_2^0 – концентрация ионов в глубине раствора, моль/л.

Результаты исследований вольтамперных характеристик модифицированной мембраны МК-40 в смешанных растворах представлены на рисунке 1.

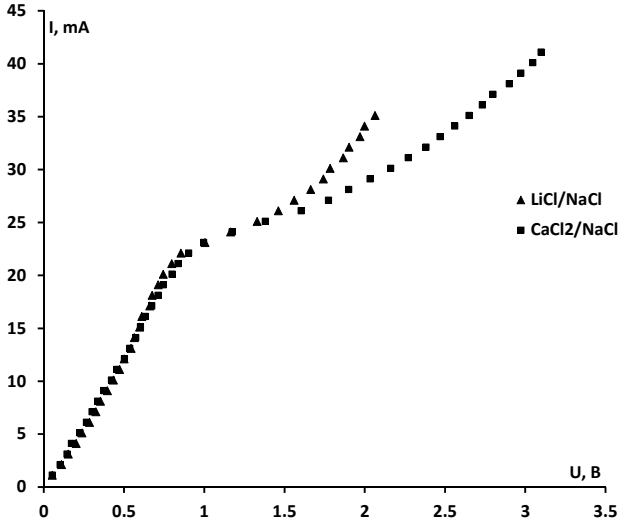
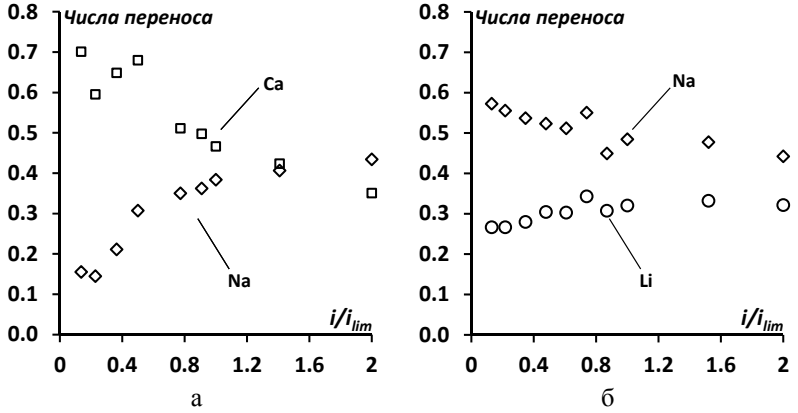


Рисунок 1. Вольтамперные характеристики мембраны МК-40/МФ-4СК+PEDOT в тернарных растворах $CaCl_2$ (0,015 моль-экв/л) + NaCl (0,015 моль-экв/л) и LiCl (0,015 моль-экв/л) + NaCl (0,015 моль-экв/л).

Из полученных данных видно, что значение предельного тока при скорости вращения диска 100 об/мин для систем $CaCl_2$/NaCl и LiCl/NaCl практически одинаково, однако протяжённость плато для системы $CaCl_2$/NaCl больше.

После определения величины предельного тока провели определение чисел переноса на ВМД по описанной выше методике при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин. Полученные данные сравнили

с уже имеющимися для мембран МК-40 и МФ-4СК в смешенном растворе с концентрацией 0,015 моль-экв/л $CaCl_2$ и 0,015 моль-экв/л NaCl (рис. 2 и рис.3).



а б

Рисунок 2. Зависимость Гитторфовских чисел переноса от плотности тока для систем $CaCl_2$/NaCl (а) и LiCl/NaCl (б).

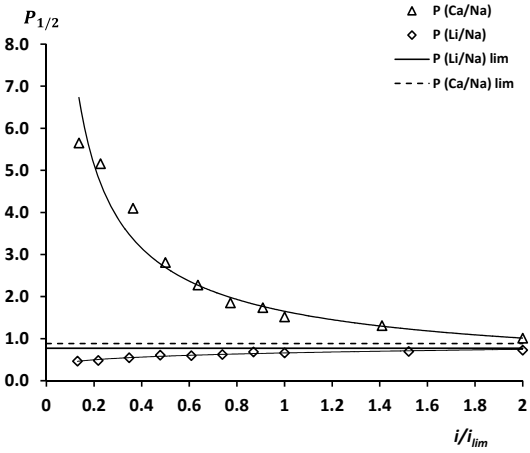


Рисунок 3. Коэффициент селективной проницаемости для модифицированной мембраны МК-40/МФ-4СК+PEDOT.

Значение предельной селективности рассчитывается из коэффициентов диффузии ионов в родных растворах по формуле:

$$P_{1/2\,\lim} = \frac{(z_1 - z_3)D_1}{(z_2 - z_3)D_2} \qquad (3)$$

где z_1 и z_2 – заряды катионов, z_3 – заряд аниона, D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии катионов в водных растворах. Для системы $CaCl_2$/NaCl P_{lim}=0,89, для LiCl/NaCl P_{lim}=0,77.

Высокая селективность модифицированной мембраны МК-40 / МФ-4СК + PEDOT делает её перспективной для селективного концентрирования двух (или многозарядных) ионов, что позволяет оставлять в дилюате однозарядные ионы, например, литий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 19-13-00339.

Список литературы

1. *Рамазанов А. Ш., Каспарова М. А., Сараева И. В., Атаев Д. Р., Ахмедов М. И., Камалутдинова И. А.* // Вестник Дагестанского научного центра РАН. 2010. № 37. С. 23.
2. *Zabolotsky V. I., Achoh A. R., Lebedev K. A., Melnikov S. S.* // J. Membr. Sci. Vol. 608. 118152.
3. *Руденко А. С., Дзязько Ю. С., Беляков В. Н., Цыба Н. Н., Юхин Ю. М.* // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия: Биология, химия. 2011. Т. 24. № 3. С. 172.

УДК 541.13

КИНЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С БИСЛОЙНЫМИ МЕМБРАНАМИ

Е.Н. Носова[1], Е.Д. Мельникова[1], С.С. Мельников[1*]

[1]Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
**e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com*

Вопрос об охране окружающей среды и очистке сточных вод различных предприятий с каждым годом становится все более актуальным, поэтому является важным изучение новых способов очистки и переработки органоминеральных промышленных сточных вод. Целью работы является изучение и усовершенствование способа очистки вод, содержащих органические и неорганические компоненты, электромембранными процессами с использованием бислойных мембран.

В качестве модельного раствора использовался смешанный раствор хлорид натрия и ацетат натрия. Концентрация электролитов составляла 0,02 моль/л. В работе использовался лабораторный электродиализатор с рабочей площадью 6 х 1,5 см^2, содержащий 5 парных камер. Мембран-

ный пакет электродиализатора содержал чередующиеся катионообменные и бислойные мембраны. В работе используются бислойные мембраны, полученные путем нанесения на поверхность анионообменной мембраны Ralex AMH тонкой пленки смеси сульфированного политетрафторэтилена (рис. 1).

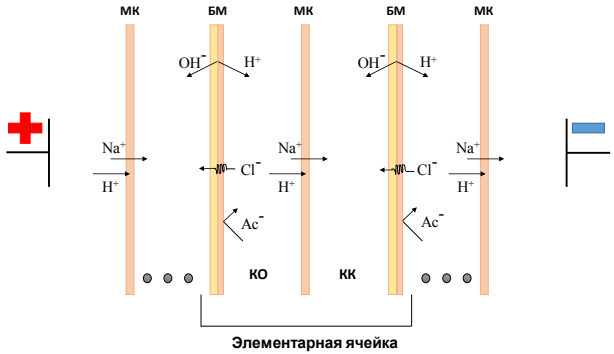


Рисунок 1. Схема мембранного пакета экспериментальной электродиализной установки.

На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны выход по току (уравнение (1)) и коэффициент разделения (уравнение (2)).

$$\eta = \frac{FJS}{I} = \frac{F}{In}\frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{F\Delta CW}{In} \qquad (1)$$

$$P_{Cl^-/Ac^-} = \frac{\eta_{Cl^-}}{\eta_{Ac^-}}\frac{C_{Ac^-}}{C_{Cl^-}} = \frac{J_{Cl^-}}{J_{Ac^-}} \qquad (2)$$

где F – число Фарадея, равное 26,8, А•ч / моль; I – сила тока, А; W – объемная скорость, л/ч; η_{Cl^-} и η_{Ac^-} – выход по току для хлорид и ацетат ионов; C_{Cl^-} и C_{Ac^-} – концентрация хлорид и ацетат ионов, моль / л; J_{Cl^-} и J_{Ac^-} – поток хлорид и ацетат ионов, моль/ ч•м^2.

Основным принципом кинетического разделения является то, что слабый электролит у поверхности бислойной мембраны вступает в реакцию с протоном, который выделяется при протекании реакции диссоциации воды в бислойной мембране. Из-за протонирования ион слабого электролита переводится в форму нейтральной молекулы и диффунди-

рует от поверхности мембраны в глубину раствора. Схема описанного процесса представлена на рисунке 2.

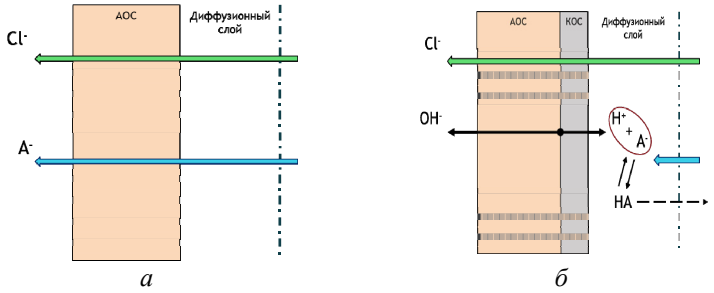


Рисунок 2. Схема процесса разделения ионов в электродиализаторе с стандартными мембранами (а) и с бислойными мембранами (б).

Результаты представлены на рисунке 3.

Использование обычной анионообменной мембраны для разделения смеси сильного и слабого электролита нецелесообразно, поскольку данная мембрана является более селективной к хлорид ионам (рис. 3б).

При использовании в мембранном пакете вместо обычной анионообменной мембраны – бислойной мембраны, осуществляется разделение смеси ионов согласно схеме 1б. Слабый электролит подходя к поверхности бислойной мембраны, вступает в реакцию с протоном, который генерируется на биполярной границе. Вследствие протонирования ион слабого электролита переходит в форму нейтральной молекулы и диффундирует от поверхности мембраны в глубину раствора.

Зависимости концентрации хлорид и ацетат ионов, а также различных форм ацетата в камере обессоливания от времени процесса представлены на графике 2в. Концентрация ионов хлора линейно уменьшается во времени, а концентрация ацетат иона практически не меняется. Уменьшение концентрации ацетат ионов при длительном проведении процесса объясняется тем, что по мере накопления уксусной кислоты в камере обессоливания снижается скорость диффузии нейтральных молекул от поверхности мембраны вглубь раствора. Одновременно с этим начинает проявляется диффузия нейтральных молекул кислоты в камеру концентрирования через бислойную мембрану.

Из полученных данных были рассчитаны значения выхода по току для ацетат и хлорид ионов (рис. 2г). В начальный момент времени и до достижения концентрации ионов хлора 0,019 моль/л отсутствует перенос ацетат ионов а, следовательно, коэффициент разделения ионов, рассчитанный по уравнению (1) равен бесконечности.

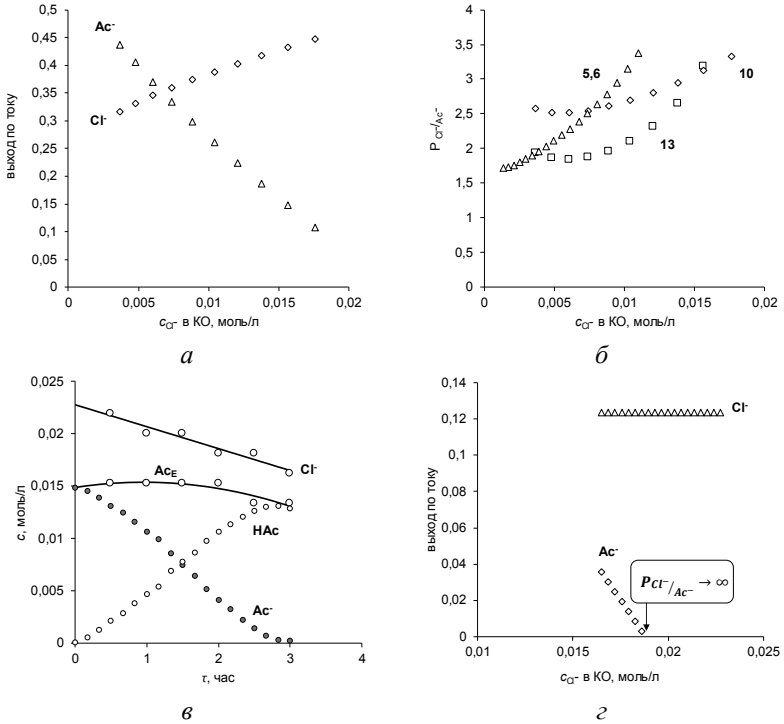


Рисунок 3. Зависимости выхода по току (*а, г*), концентрации компонентов (*в*) и коэффициента разделения (*б*) для систем со стандартными мембранами (*а*, *б*) и с бислойными мембранами (*в*, *г*).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-08-01172_а.

Секция VII

Водородная энергетика: вопросы и решения



УДК 543.424.2

RAMAN SPECTROSCOPY OF STRONTIUM ZIRCONATE: EFFECT OF Y-DOPING AND Sr-NONSTOICHIOMETRY

S.N. Shkerin[1*], A.Sh. Khaliullina[1], E.G. Vovkotrub[1,2], K. Bulanin[3], L.A. Dunyushkina[1]

[1] *Institute of High Temperature Electrochemistry, Ekaterinburg, Russia*
[2]*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*
[3]*Research Institute of Physics, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*
**e-mail: shkerin@mail.ru*

Proton conducting solid oxides are intensively investigated due to their great application potential in the field of energy production and storage. $SrZrO_3$-based perovskite-type oxides exhibit not only an appreciable protonic conduction in water vapor containing atmospheres, but also high chemical and structural stability in wide ranges of the oxygen partial pressure and temperature as well as in the presence of carbon dioxide and water vapor [1-8]. Moderate electrical conductivity of $SrZrO_3$ can be improved through acceptor doping at Zr sites, which results in generation of oxygen vacancies in the crystal lattice, and thus, enhances the oxygen ion conductivity [1-8]. Moreover, Sr stoichiometry was reported to influence on the ionic conductivity [2, 8]. In our recent research, we had figured out that dependence of the ionic conductivity of undoped and Y-doped zirconates on Sr content has a maximum at 98 mol% [8]. It had been assumed that a small strontium deficiency (at most 2 mol%) leads to creation of additional oxygen vacancies, and thus, enhances the ionic conductivity; however, the further increase of Sr-deficiency promotes incorporation of Y ions into Sr sites, where they act as electron donors, that results in decreasing the oxygen vacancy concentration and the ionic conductivity.

Raman spectroscopy which proved to be a reliable and powerful tool for determining the close environment of cations is expected to be helpful in distinguishing Y-ions localization in strontium zirconate under variation of Sr nonstoichiometry. The present research aims at investigating the effect of Sr-deficiency on the structural properties of undoped and Y-doped strontium zirconate using Raman spectroscopy.

A series of strontium zirconate samples $Sr_yZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0.02, 0.05; y = 0.94, 0.98, 1) were synthesized via a chemical solution method and sintered at 1650°C. Relative densities of the samples varied in the range of 90–95%. Phase composition of the powders $Sr_yZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ obtained by grinding of the sintered pellets in an agate mortar was examined using X-ray diffraction (XRD) with Cu Kα radiation (D-Max 2200, Rigaku, Tokyo, Japan). According to XRD data, the samples possess an orthorhombic perovskite-type structure.

Raman scattering measurements were carried out using a Renishaw U 1000 microscope-spectrometer (England). Fig. 1 presents the Raman spectra at the frequencies less than 1250 cm^{-1}. Raman peaks were decomposed into several Gaussian peaks using the program Peak Separation 2 as illustrated in Fig. 2.

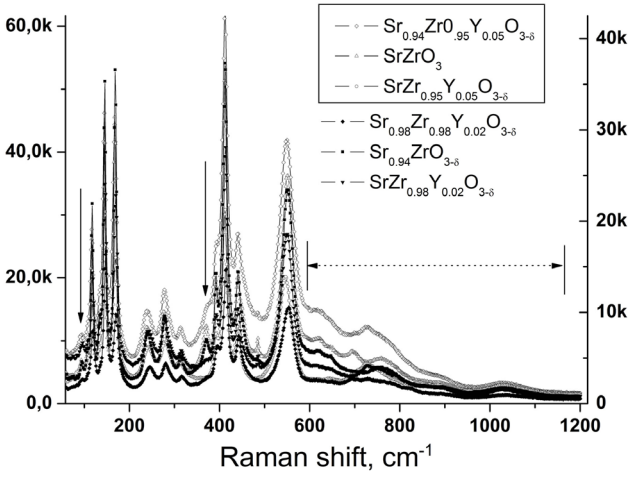


Figure 1. Raman spectra for $Sr_yZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ in the frequency range of 50–1250 cm^{-1}.

To the best of the authors' knowledge, theoretical modeling of $SrZrO_3$ vibrational modes has not been done to date. However, the calculation of vibrational modes using a standard group theory analysis was carried out for $CaZrO_3$ [9]. As far as $SrZrO_3$ and $CaZrO_3$ have a similar perovskite-type structure with orthorhombic distortions, the data reported in [9] should help to assign $SrZrO_3$ Raman peaks. For the modeling, the assumption that the compound is highly ionic, and hence only the stretching Ca–O, Zr–O and O–O and bending O–Ca–O and O–Zr–O interactions are to be taken into account was used in [9]. It was shown that the following zone centre lattice modes and optical activities should exist for the orthorhombic *Pcmn* structure:

$$\Gamma = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} + 8A_u + 10B_{1u} + 8B_{2u} + 10B_{3u},$$

where $7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$ are 24 Raman active modes which are to be observed at the frequencies less than 547 cm^{-1}.

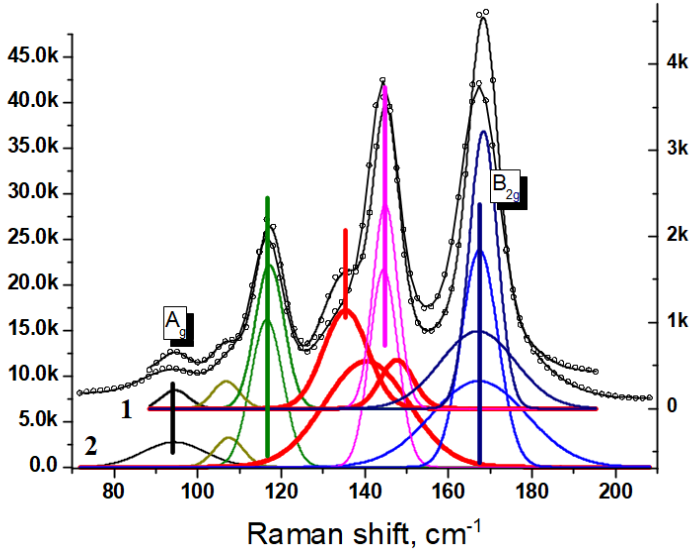


Figure 2. Decomposition of Raman spectra for $Sr_{0.94}ZrO_{3-\delta}$ (1) and $Sr_{0.94}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ (2)

The authors of [9] assumed that Raman modes are caused by Ca–O movements, while Zr^{4+} cations remain steady. This assumption is applicable for ABO_3 perovskites in which B cation centering oxygen octahedra is much heavier than A cation. The theoretical calculation of $SrZrO_3$ vibrational modes is a significantly more complicated task as far as the weights of Sr and Zr ions are similar. Perhaps, because of that the modeling has not been done yet. For $CaZrO_3$, Raman modes due to Ca^{2+} movement were observed at frequencies less than 350 cm^{-1}, and the modes caused by the oxygen sublattice appeared at higher frequencies [9].

The results of assignment of $Sr_yZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ Raman peaks are summarized in Table. As far as $7A_g$ and $7B_{2g}$ are the strongest and the most reliable Raman bands, only these vibrations are considered in Table. We assume that the Raman modes caused by Zr–O movements in calcium and strontium zirconates are to be at the same frequencies. So, the modes A_g at 540 cm^{-1} and B_{2g} at 412 and 540 cm^{-1} observed in the spectra of both $Sr_yZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ and $CaZrO_3$ should be assigned to Zr–O movements.

Table. Assignment of Raman peaks of $Sr_yZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$.

	B_{2g}					A_g				
	$Sr_yZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$			$CaZrO_3$ [9]		$Sr_yZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$			$CaZrO_3$ [9]	
	νobs	$SrZrO_3$ [10]	ν($CaZrO_3$)/r	νcalc	νobs	νobs	$SrZrO_3$ [10]	ν($CaZrO_3$)/r	νcalc	νobs
1	**117**	**117**	***117.5***	180.7	**190**	**94** (Sr–O)	**96**	***93.2***	143.4	**145.0**
2	**145**	**146**	***146.2***	224.9	**212**	**240**	**242**	148.5	228.4	262.5
3	**168**	**169** (A_g)	***175***	269.2	**234**	**252**	-	180.8	278.1	286.5
4	**391**	**392**		361.9	-	**278**	**278**	***276.6***	425.6	**439.0**
5	**412**	**413** (A_g)	235.2	412	**418**	**314**	**315** (B_{31g})	223.7	344.2	358
6	**443**	**441**	276.6	425.6	**439**	**375**	-	268.2	457.1	469
7	**540**	**547** (B_{31g})	349.4	537.6	**543**	**540** (Zr–O)	**556**	350	538.3	**543**

Further, assuming that Ca–O and Sr–O vibrations are determined only by the interaction between the alkaline earth cation and oxygen anion (i.e. the long-range interactions are neglected), it is reasonable to expect that the frequencies of the corresponding modes are connected by the same correlation factor ***r*** which has to depend on the weight ratio of the alkaline earth cations. As can be easily calculated from Table the ratios of the frequency of several $CaZrO_3$ and $Sr_yZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ peaks are similar (190/117, 212/145, 234/168 and 145/94) and equal ~1.5. We ascribed the Raman peaks which obey this regularity to Sr–O movements in strontium zirconate related to A_g mode (at 94 cm^{-1}) and three B_{2g} modes (at 117, 145 and 168 cm^{-1}) (see Table). It is important that A_g mode observed at 94 cm^{-1} corresponds to the axial Sr–O vibration. If Y incorporates into Sr-sites, the width of this peak should change. As can be seen in Fig. 2, the width of this mode is significantly higher for $Sr_{0.94}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ sample compared to $Sr_{0.94}ZrO_{3-\delta}$. So, the results of the Raman study confirm the assumption about the yttrium ions partitioning in strontium zirconate.

It is worth to note that several peaks appearing in the Raman spectra of $Sr_yZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ at frequencies >570 cm^{-1} (see Fig. 1) were reported to be related to the peculiarities of the defect oxygen sublattice [9]. As can be seen in Fig. 1, the width of these peaks differs for different compositions. These peculiarities will be a subject of a future work.

References

1. *Yajima T., Suzuki H., Yogo T., Iwahara H.* // Solid State Ion. 1992. V. 51. P. 101–107.
2. *Gharbage B., Marques F.M.B., Frade J.R.* // Ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 1996. V. 16. P. 1149–1156.
3. *Huang P., Petric A.* // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 53–56.
4. *Huang H.H., Ishigame M., Shin S.* // Solid State Ion. 1991. V. 47. P. 251–255.
5. *Muller J., Kreuer K.D., Maier J., Matsuo S., Ishigame M.* // Solid State Ion. 1997. V. 97. P. 421–427.
6. *Zajac W., Rusinek D., Zheng K., Molenda J.* // Cent. Eur. J. Chem. 2013. V. 11. P. 471–484.
7. *Weston L., Janotti A., Cui X.Y., Stampfl C., Van de Walle C.G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 11485–11491.
8. *Dunyushkina L.A., Khaliullina A.Sh., Meshcherskikh A.N., Pankratov A.A., Osinkin* D.A. // Materials. 2019. V. 12. P. 1258.
9. *Orera V.M., Pecharroman C., Pena J.I., Merino R.I., Serna C.J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 7501–7510.
10. *Kamishima O., Hattori T., Ohta K., Chiba Y., Ishigame M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 5355.

УДК 541.13

SOLAR PHOTOCATALYSTS BASED ON TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES FOR HYDROGEN EVOLUTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF ETHANOL

A.A. Valeeva[1,2], I.B. Dorosheva[1,2,3], E.A. Kozlova[4], A. Kurenkova[4], A.A. Rempel [1,2,3]

[1]*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*
[2]*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*
[3]*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*
[4]*Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science*
**e-mail: anibla_v@mail.ru*

The photocatalytic hydrogen evolution is known to be an environmentally friendly way of H_2 synthesis for energy applications. Titanium dioxide (TiO_2) is one of the most used catalytic material owing to nontoxic, low cost, environmentally friendly, relatively high chemical inertia, and high efficiency in photocatalytic processes [1]. Nanostructural modifications of TiO_2 has

attracted a great interest from researchers in the world as a promising highly efficient photocatalyst for the hydrogen evolution from water [2-3]. Most interesting form of titanium dioxide is nanotubes which allowed increasing the specific surface area of the catalyst, which is one of the main factors in increasing the efficiency of the catalysis reaction. This research was aimed at the synthesis of titania nanotubes for the hydrogen evolution from aqueous solutions of ethanol.

The titanium dioxide nanotubes were synthesized by means of a "Digma" setup equipped with an electrochemical cell, thermostat and power supply [4]. The anodic oxidation was carried out by anodizing titanium foil with a thickness of 100 μm at a temperature of 20 °C and a voltage of 60 V for 30 min. A fluorine-containing solution of ethylene glycol (0.5 wt.% NH_4F, 98 vol.% ethylene glycol, 2 vol.% H_2O) was used as an electrolyte during anodic oxidation. As the cathode material, corrosion-resistant steel is used, which is inert in the environment in which oxide formation occurs. After anodizing the sample was washed with distilled water to remove the electrolyte from the surface and dried in air for 3 hours. Then, calcination of nanotubes was carried out at 350 °C for 4 hours. The samples were denoted as NT and NT 350.

X-ray phase analysis of the titanium dioxide NT and NT 350 was performed using a STADI auto-diffractometer (STOE, Cu$K\alpha_1$ radiation, position-sensitive detector PSD, Bragg-Brentano geometry, 2θ from 10 to 80°) with a scanning step of 0.02 ° at room temperature.

The surface of the samples was studied by SEM using a SIGMA VP microscope (Carl Zeiss) in high vacuum mode with a secondary electron detector (InLens). The SEM images were processed in the SIAMS Clinker S7 software package. Thus, data on the outer and inner diameters of nanotubes, length and wall thickness, and on the distance between the nanotubes were evaluated.

The chemical composition of the photocatalyst surface was studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a SPECS Surface Nano Analysis GmbH spectrometer (Germany).

The application of platinum to TiO_2 catalysts was carried out by chemical reduction of platinum from solution H_2PtCl_6 by $NaBH_4$ solution. As a result, samples of 1% by weight Pt/TiO_2 were obtained.

The photocatalytic activity of the Pt/TiO_2 catalysts was measured for the H_2 production in a batch reactor. Before the experiment, 50 mg of a photocatalyst was suspended in the solution, which contained 10 mL of ethanol, 90 mL of water. Then reactor was purged with Ar for 30 min. After that, the suspension was illuminated using a 30 W LED with a wavelength of 365 nm. The amount of evolved hydrogen was measured with a Khromos GC-1000 gas chromatograph (Khromos, Russia). Duration of measurement of activity of the photocatalyst at hydrogen evolution was 120 minutes.

SEM images shows that the length of the synthesized nanotubes varied from 2.8 to 3.5 μm, the average inner diameter was about 60 nm. According to XRD, synthesized TiO_2 nanotubes NT were amorphous, calcination at the temperature of 350 °C for 4 hours (NT 350) led to the changes of structure from amorphous to crystalline phase anatase. XPS analysis of the NT 350 sample was conducted to describe the surface properties of the photocatalyst. It has shown that the Ti$2p_{3/2}$ peak has a symmetrical shape with the binding energy 459.0 eV, which corresponds to titanium in the Ti^{4+} state in the TiO_2 structure. The Pt*4f* spectrum of the studied catalyst is approximated by one asymmetric doublet with a binding energy of Pt$4f_{7/2}$ ca. 70.7 eV. A low binding energy, as well as peak asymmetry, is characteristic of platinum in the metallic state.

The activity of the NT and NT 350 samples was tested in the hydrogen evolution from aqueous solution of ethanol under UV-irradiation (Fig. 1). The results of the experiment on amorphous nanotubes NT showed the expected low activity: the hydrogen evolution rate was equal to 0.036 μmol H_2/min. The targeted change of the structure of nanotubes from amorphous to crystalline anatase phase for the sample NT 350 significantly increased the photocatalytic activity to the value 0.21 μmol H_2/min. Therefore, the calcination of as-prepared titania nanotubes leads to 6-times increase in the photocatalytic activity.

To estimate the stability of the sample NT the long-term experiments on hydrogen evolution have been carried out. Unfortunately, a significant loss of photocatalytic activity was observed.

XRD analysis of NT 350 photocatalyst before and after the hydrogen evolution showed the invariance of phase composition and bulk structure. XPS investigations has shown that the degradation of the photocatalytic properties results from the oxidation of the photocatalyst, as evidenced by the increase in oxygen content.

Thus, the photocatalytic activity of the nanotubes calcined at 350 °C in the reaction of ethanol oxidation to water under ultraviolet was found to be 6 times higher than the activity of initial amorphous TiO_2 nanotubes. A high defectiveness and developed specific surface area of about 50 m^2/g, unique morphology of titanium dioxide (TiO_2) nanotubes were the reasons for an enhanced photocatalytic activity of the calcined TiO_2 nanotubes under visible light.

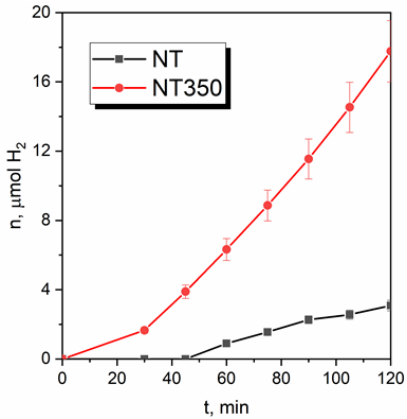


Figure 1. Kinetic curves of the photocatalytic hydrogen production over NT and NT 350 photocatalysts under UV-irradiation.

Acknowledgements. This study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 20-03-00299).

References

1. *Chen X., Mao S.S.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2891-2959.
2. *Kozlova E.A., Parmon V.N.* // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. P. 870-906.
3. *Recatalá D., Llusar R., Gushchin A.L.* // Chem. Sus. Chem. 2015. V. 8. P. 148-157.
4. *Valeeva A.A., Kozlova E.A., Vokhmintsev A.S., Kamalov R.V., Dorosheva I.B., Saraev A.A., Weinstein I.A., Rempel A.A.* // Sci. Reports. 2018. V. 8. P. 9607.

УДК 661.965

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПАЛЛАДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ТИПА НАНОЗВЕЗДЫ И НАНОЦВЕТЫ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ЧЕРЕЗ Pd-Ag МЕМБРАНЫ

И.С. Петриев [1*], П.Д. Пушанкина [1], И.С. Луценко [1], Ю.С. Глазкова [1], Т.И. Мальков [1], М.Г. Барышев [1]

[1] *Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*
**petriev_iliya@mail.ru*

Мембраны на основе палладия используются для производства водорода высокой степени чистоты. Одним из способов модификации

поверхности мембран является создание наноструктурированного слоя с помощью порошкообразных хемосорбирующих водород веществ [1]. Целью данного исследования было получение стойких к длительному использованию палладийсодержащих пленок, модифицированных пентагонально структурированным покрытием типа «наноцветы», способных пропускать водород при низких температурах. Это позволит снизить энергетические затраты в процессе получения высокочистого водорода, а также использовать разработанные мембраны для создания водородного электрода кислородно-водородного топливного элемента, работающего при низких (0-100 °C) температурах.

В ходе данного исследования были получены два метода модификации поверхности: классический метод палладиевой черни «наночастицы» и новый авторский метод «наноцветы». Микрофотографии поверхности модифицированных пленок, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F, показаны на рисунке 1.

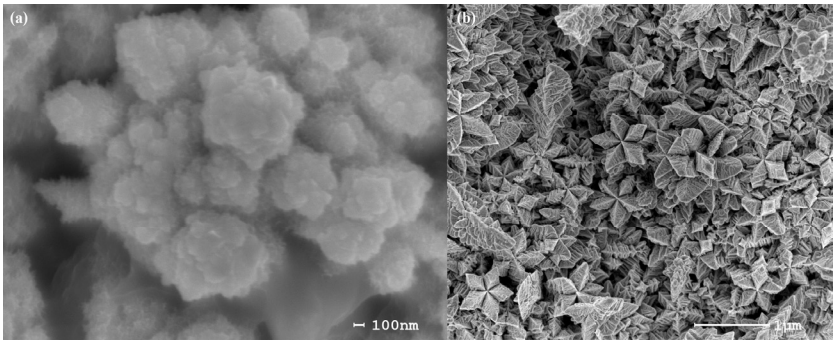


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности палладий-серебряных плёнок с модифицирующими покрытиями, полученными методами: (a) «наночастицы» и (b) «наноцветы»

Пентагонально структурированные нанокристаллиты палладия были получены электрохимическим методом из рабочего раствора, содержащего поверхностно-активное вещество – тетрабутиламмоний бромид. Необходимым условием получения таких структур являлась пониженная плотность тока, по сравнению с классическим методом палладиевой черни.

Тонкие палладий-серебряные пленки толщиной 10 мкм с двух сторон были модифицированы разработанными покрытиями. После чего данные пленки в качестве мембран исследовались в процессах водородопроницаемости. Как видно из рисунка 2, значения плотности потока водорода для мембран, модифицированных методом «наноцветы» при-

близительно в 1,8 раза выше значений для мембран, полученных методом классической палладиевой черни.

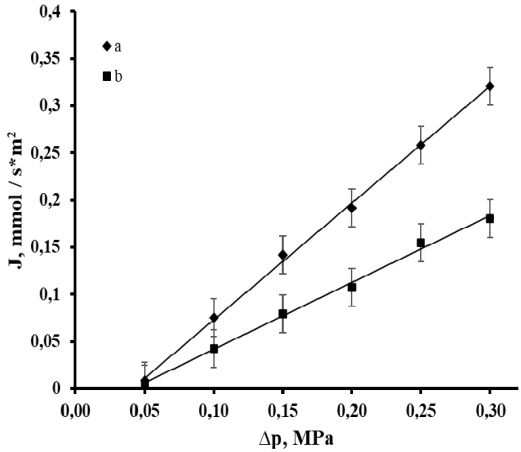


Рисунок 2. Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембран, модифицированных методами (a) «наноцветы» и (b) «наночастицы»

Номинально это очень маленькие значения, но в условиях пониженной температуры они являются достаточно существенными, поскольку в данном температурном диапазоне практически отсутствует стабильная проницаемость.

Образование на поверхности мембран покрытий с принципиально новыми структурными организациями – «наноцветы» – повышает адсорбционную активность поверхности, что сказывается на каталитической активности материала по отношению к реакциям с участием водорода, как в работе [2]. Это же, на наш взгляд, является причиной снижения энергетического барьера процесса диссоциации и рекомбинации молекул водорода на поверхности мембраны, что приводит к увеличению скорости проникновения водорода через мембрану на основе сплава Pd-23%Ag. Полученные экспериментальные данные позволяют говорить о том, что рост адсорбционной активности поверхности мембраны обусловлен не только экстенсивным путем – увеличения развитости, удельной площади покрытия, но и интенсивным – создания заданной структурной организации модифицирующего покрытия.

Важной особенностью эксперимента стала увеличенная плотность проникающего потока вопреки сниженной реальной площади поверхности. Эта особенность была зафиксирована у мембран, имеющих более низкую шероховатость, но обладающих пентагонально структу-

рированной организацией поверхности. Это происходило вопреки классическим представлениям об ускорении поверхностных стадий транспорта водорода, говорящим о безальтернативности экстенсивного увеличения развитости и удельной площади поверхности палладиевых мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке основной части государственного задания Министерства науки и высшего образования Кубанского государственного университета № FZEN-2020-0022 и гранта РФФИ и Краснодарского края № 19-42-233004.

Список источников:

1. *Vielstich W.* // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1966. V. 70. P. 224.
2. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M., Petriev I.S., Baryshev M.G., Yaroslavtsev A.B.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 13310-13322.

УДК 661.965

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗВЕЗДАОБРАЗНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

И.С. Петриев*, П.Д. Пушанкина, И.С. Луценко, Ю.С. Глазкова, Т.И. Мальков, М.Г. Барышев

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
**petriev_iliya@mail.ru*

Наночастицы благородных металлов широко используются в качестве катализаторов в реакциях каталитического восстановления кислорода, топливных элементах и других гетерогенных каталитических процессах. Металлы платиновой группы считаются универсальными катализаторами в различных реакциях. Палладий является достаточно устойчивым к каталитическим ядам, таким как монооксид углерода (CO), что делает его перспективным материалом для использования в кислородно-водородных и спиртовых топливных элементах.

В ходе исследования были разработаны две методики синтеза биметаллических наноструктурированных катализаторов на поверхности палладийсодержащих пленок типа «наночастицы» и «нанозвёзды» (рисунок 1).

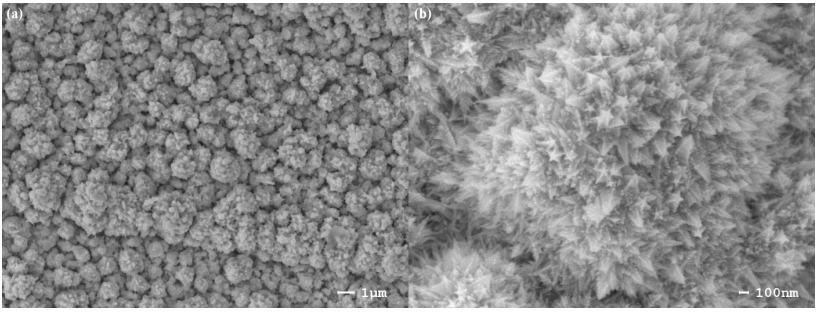


Рисунок 1. Микрофотографии катализаторов, полученных методами (a) классической палладиевой черни и (b) «нанозвёзды» на поверхности Pd-Ag мембран.

Частицы, полученные первым методом, имели сферическую форму. Нанокристаллиты, синтезированные вторым методом – пентагонально структурированную звездообразную форму. Катализаторы типа «нанозвёзды» с нетипичной для классической кристаллографии структурой имели сложный механизм роста. Атомы серебра, попадая на подложку определенным образом, формируют в совокупности с атомами палладия геометрически правильные бипирамиды. Далее посредством многократного двойникования полученных частиц образуются ограненные палладиевые зародыши – декаэдры, обладающие единственной осью пятого порядка. Такого рода симметрия считается запрещенной в классической кристаллографии, однако, допустима для ультрадисперсных сред с размером металлических частиц в области от 1 до 100 нм [1]. Вследствие чего такая симметрия может наблюдаться у квазикристаллов с непериодическим расположением атомов. Каждая из пяти двойниковых границ вдоль сторон декаэдра образует ветвь, формируемую вследствие бокового роста. Сформированный нанокристаллит имеет вид правильной пятиконечной звезды с симметричными ветвями.

Каталитическая активность синтезированных катализаторов оценивалась в реакции электрохимического окисления метанола в щелочной среде. Циклические вольтамперограммы, представленные на рисунке 2, снимались в рабочем диапазоне потенциалов от – 0.9 до 0.5 В. Пики плотности тока в прямом и обратном направлениях в анодной зоне указывают на блокировку каталитической поверхности при более высоком потенциале и её удаление при более низком потенциале во время обратного (катодного) сканирования. Первой причиной возникновения второго анодного пика является окисление адсорбированных ядовитых углеродистых частиц (Pd-$CO_{адс}$). Вторая причина – адсорбирование спирта после удаления ядовитых интермедиатов с поверхности с более низким потенциалом. Можно отметить анодный сдвиг прямого пикового потен-

циала для катализатора типа «нанозвёзды» относительно катализатора типа «наночастицы», который составил 0.065 В. Этот сдвиг, по-видимому, обусловлен структурными эффектами и приводит к усилению окисления ядовитых интермедиатов, таких как Pd-$CO_{адс}$, при более высоком пиковом потенциале и, следовательно, к увеличению каталитической активности электродов.

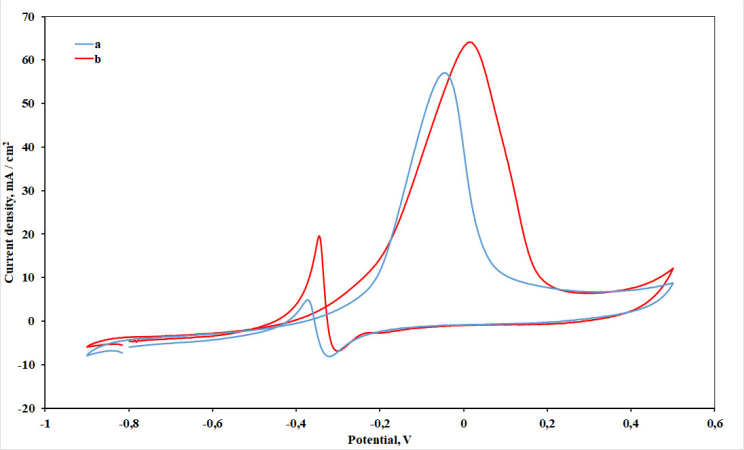


Рисунок 2. Циклические вольтамперограммы катализаторов типа (a) «наночастицы» и (b) «нанозвезды» для щелочного окисления метанола при комнатной температуре.

Циклические вольтамперограммы исследуемых электродов при снятии 100 последовательных циклов показали, что пиковые потенциалы и пиковые токи практически постоянны. Приблизительно 90% пиковой плотности тока сохраняется в 100-м цикле по сравнению с 30-м циклом, что указывает на высокую стабильность модифицированных электродов.

Образование на поверхности мембран покрытий с принципиально новой структурной организацией – «нанозвезды» – повышает адсорбционную активность поверхности, что сказывается на каталитической активности материала по отношению к реакциям с участием водорода, как в работе [2]. Соответствующее изменение плотности тока катализаторов с принципиально новой пентагональной структурой нанокристаллитов в реакции окисления метанола отражает увеличение истинной каталитической активности. Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют говорить о том, что рост адсорбционной активности катализаторов, нанесенных на поверхность, обусловлен не только экстенсивным путем – увеличения развитости, удельной площади покрытия, но и интенсивным – создания заданной структурной организации нанесенных на поверхность катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке основной части государственного задания Министерства науки и высшего образования Кубанского государственного университета № FZEN-2020-0022 и гранта РФФИ и Краснодарского края № 19-42-233004.

Список литературы

1. *Taffs J., Royall C.P.* // Nat. Communications. 2016. V. 7. 13225.
2. *Qin Y.-L., Zhang X.-B., Wang J., L.-M. Wang* // J. Mat. Chem. 2012. V. 22. P. 14861–14863.

УДК 544.6.018.

ЭФФЕКТЫ ДОПИРОВАНИЯ МЕДЬЮ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Pr_2NiO_{4+\delta}$

А.П. Тарутин[1,2*], Ю.Г. Лягаева[1,2], Г.К. Вдовин[1], А.И. Вылков[1,2], Д.А. Медведев[1,2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: vanomass333@gmail.com*

В настоящее время водородная энергетика признана одной из наиболее перспективных направлений альтернативной энергетики. Использование топлива на основе водорода позволяет достигать значительного увеличения энергетической эффективности и экологически безопасной работы. Одними из наиболее конкурентоспособных устройств можно выделить твердооксидные топливные элементы на основе протонпроводящих электролитов (ТОТЭ-H^+) [1]. Среди их положительных качеств можно выделить возможность достижения высоких мощностных характеристик в среднетемпературной области [2]. Невысокие температуры функционирования благоприятно отражаются на сроке их службы за счет снижения взаимодействия между функциональными материалами и сохранения микроструктурных характеристик [3]. Обратной стороной сниженных рабочих температур являются повышенные омические и поляризационные сопротивления твердооксидных электрохимических ячеек [4]. Применение тонкопленочных технологий позволяет эффективно решить проблему высокого омического сопротивления [5]. Снижение поляризационного сопротивления же может быть реализовано использованием электродных материалов с высокими электрокаталитическими характеристиками [6].

Одними из наиболее привлекательных электродных материалов для ТОТЭ-H^+ можно выделить группу никелитов на основе редкоземельных элементов со структурой Раддлесдена-Поппера типа $Ln_2NiO_{4+\delta}$, где

Ln = La, Nd, Sm, Pr [7]. Это семейство сложных оксидов совмещает в себе такие преимущества, как наличие смешанной ионно-электронной проводимости, хорошие термомеханические и электрохимические характеристики. Наилучшими электротранспортными и электрохимическими свойствами среди оксидов $Ln_2NiO_{4+\delta}$ обладают фазы на основе никелита празеодима. Однако значения термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) у этих материалов несколько выше, чем у наиболее эффективных электролитных материалов, церато-цирконатов бария. Большая разница между значениями ТКЛР смежных функциональных слоев может приводить к разрушению ячеек при их термоциклировании. Поэтому приближение значений ТКЛР электродного материала к электролитным является актуальной задачей, которая может быть решена за счет частичного замещения никеля на медь.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны сложные оксиды на основе никелита празеодима ($Pr_2NiO_{4+\delta}$) и его аналоги с частичным замещением никеля на медь с целью оптимизации их термомеханических и электротранспортных свойств. Однофазные материалы состава $Pr_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ (где x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) были получены с помощью цитрат-нитратного метода синтеза. Для полученных материалов были исследованы различные физико-химические свойства, включая структурные особенности (РФА + метод Ритвельда, рисунок 1), содержание кислорода (ТГ в средах воздуха и водорода), термическое расширение (дилатометрия, рисунок 2), электротранспортные (электрохимическая импедансnсая спектроскопия, рисунок 3, и четырехзондовый метод измерения проводимости).

Установлено, что допирование медью приводит к изменению кристаллической структуры материалов. При содержании меди x = 0.3 пространственная группа изменяется из орторомбической Fmmm в тетрагональную I4/mmm. Замещение никеля в умеренных количествах приводит к улучшению термомеханических свойств материалов, при этом значения ТКЛР составляют $13.0\cdot10^{-6}$, $12.7\cdot10^{-6}$, $13.0\cdot10^{-6}$ и $13.2\cdot10^{-6}$ K^{-1} для x = 0, 0.1, 0.2 и 0.3 соответственно. Кроме того, у допированных составов не наблюдается резкого изменения ТКЛР при температурах около 350 °C, предположительно связанного с протеканием фазового перехода. Выявлено, что медьсодержащие электроды демонстрируют несколько большие значения поляризационных сопротивлений, измеренных для симметричных ячеек на основе церато-цирконата бария. При 650 °C эти значения составили 0.85, 1.76, 1.91 и 3.56 Ω $см^2$ для образцов x = 0, 0.1, 0.2, 0.3. Можно заключить, что несмотря на некоторое снижение электрохимической активности электродных материалов, допирование медью в небольших количествах (x = 0.1) может рассматриваться как приемлемое направление для достижения компромисса между термомеханическими и электрохимическими характеристиками.

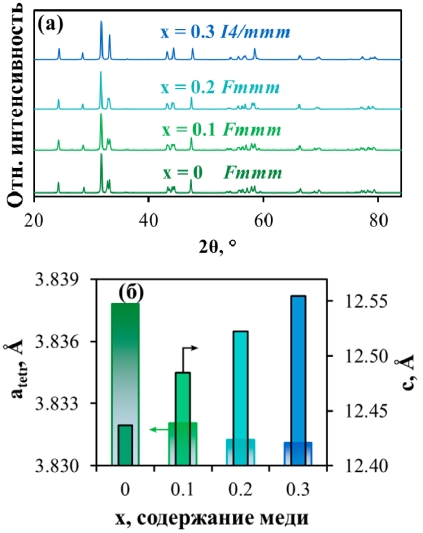


Рисунок 1. Рентгенограммы для синтезированных образцов $Pr_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ (а) и концентрационная зависимость приведенных параметров элементарной ячейки, рассчитанных из обработки рентгенограмм методом Ритвельда.

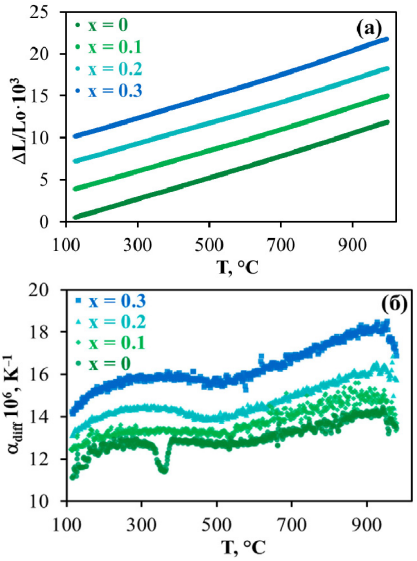


Рисунок 2. Дилатометрические кривые спеченных образцов составов $Pr_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$, разнесенных вдоль вертикальной оси на $3\cdot10^{-3}$ у.е. (а), и температурные зависимости дифференциальных значений ТКЛР, сдвинутые относительно друг друга на $1\cdot10^{-6}$ K^{-1} (б).

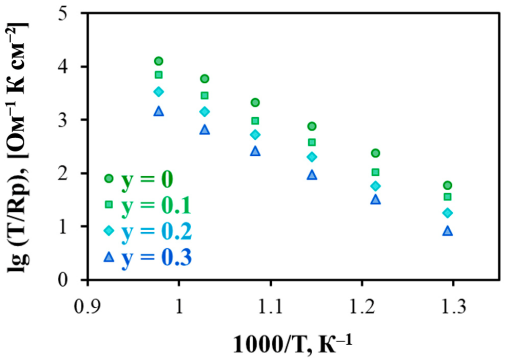


Рисунок 3. Поляризационные сопротивления симметричных ячеек с электродами составов $Pr_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ и электролитом $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 18-38-20063).

Список литературы

1. *Duan C., Huang J., Sullivan N., O'Hayre R.* // Appl. Phys. Rev. 2020. V. 7. P. 011314–011340
2. *Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 73222–73268.
3. *Chen K., Jiang S.P.* // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163, № 11. P. F3070–F3083.
4. *Gómez S.Y., Hotza D.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 61. P. 155–174.
5. *Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C., Railsback J.G., Barnett S.A.* // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 1602–1644.
6. *Kan W.H., Samson A.J., Thangadurai V.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 17913–17932.
7. *Kim J., Sengodan S., Kim S., Kwon O., Bud Y., Kim G.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2019. V. 109. P. 606–618.

УДК 544.6.076.242

КИСЛОРОДНЫЙ ТРАНСПОРТ СМЕШАННОГО ИОННО-ЭЛЕКТРОННОГО ПРОВОДНИКА $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$

Л.Р. Тарутина[1,2*], Ю.Г. Лягаева[1,2], Г.К. Вдовин[1], Д.А. Медведев[1,2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: hakimovaliana@rambler.ru*

Плотные неорганические мембраны со смешанной ионно-электронной проводимостью представляют большой интерес из-за способности эффективно выделять кислород из обогащенных кислородом газов. Получение чистого кислорода при помощи таких мембран сокращает потребление энергии на 30% в отличие от традиционных методов [1]. Протекание кислорода через мембрану со смешанной ионно-электронной проводимостью обуславливается наличием градиента химического потенциала кислорода в ней. Этот процесс, как правило, может быть описан тремя этапами: восстановление кислорода на стороне высокого парциального давления (уравнение 1), амбиполярный перенос носителей заряда через мембрану и выделение кислорода на стороне с низким парциальным давлением кислорода (уравнение 2).

Большое количество исследований было проведено для смешанных ионно-электронных проводников со структурой перовскита $A^{+2}B^{+4}O_3$, допированных одним или несколькими переходными элементами. Например, акцепторное допирование B-подрешетки может обеспечить образование дополнительных кислородных вакансий, приводя к улучшению электронной (перенос электронов и/или дырок) и ионной проводимости. Наиболее изученные на сегодняшний день составы с высокой кислородной проницаемостью имеют ряд проблем, связанных с низкой химической устойчивостью к рабочим средам [2,3].

В данной работе рассматриваются оксиды на основе $BaZrO_3$, допированного железом, в качестве кандидатов для мембран со смешанной ионно-электронной проводимостью. Данные материалы в перспективе способны обеспечить хорошую стабильность и кислородную проницаемость при рабочих температурах [4]. Целью настоящей работы является исследование кислородного транспорта материала состава $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ в в среднетемпературном диапазоне.

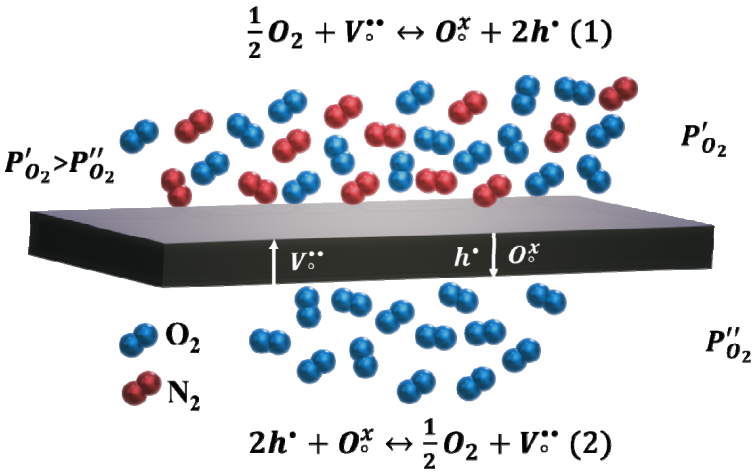


Рисунок 1. Схематическое отображение кислородной проницаемости через мембрану со смешанной ионно-электронной проводимостью.

Порошок $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ был получен с использованием цитрат-нитратного метода синтеза. Методом рентгенофазового анализа была подтверждена его однофазность. Термогравиметрический анализ (ТГА) был использован для определения кислородной нестехиометрии синтезированного материала. Методом растровой микроскопии было установлено, что образец имеет высокую плотность и отсутствие примесных фаз. Кинетику спекания и усадку материалов исследовали при помощи дилатометрии, кроме того этим же методом были изучены термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) керамических образцов. На плотных керамических брусках четырехзондовым методом была исследована общая проводимость в условиях различных парциальных давлении кислорода ($p_{O_2} = 10^{-20}$–0.21 атм) при 750–900 °С. Значения ТКЛР, полученные при помощи дилатометрии, составили $14.3 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} при $T \leq 460$ °С и $17.8 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} при $T \geq 460$ °С. Из данных ТГА, полученных в воздушной среде, установлено, что с ростом температуры происходит увеличение кислородной нестехиометрии и частичное восстановление Fe^{4+} до Fe^{3+} в материале.

Измерения кислородной проницаемости проводили в гальваностатическом режиме с использованием метода электрохимического натекания кислорода (метод Вагнера). Для этого методом прокатки были получены тонкие (150 мкм) пленки, которые были спечены при 1250 °С. Затем мембрану (1) помещали в измерительную ячейку (2) и герметизировали, схема ячейки представлена на рисунке 2. Откачку кислорода из

ячейки осуществляли при помощи электрохимического насоса (3). ЭДС фиксировали с использованием датчика (4), подключенного к вольтметру. Измерения проводили в условиях $\frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} = 1.3,\ldots 26$ при 750–850 °C (с шагом измерения 25 °C).

Удельную проницаемость кислорода (jO_2) определяли по потоку проницаемости кислорода (JO_2), толщине мембраны (L) и разности парциальных давлений кислорода ($\frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}}$). Определено, что JO_2 и jO_2 плотной керамической мембраны состава $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ увеличивается с ростом градиента p_{O_2} и температуры. Так при $p'_{O_2} = 0.21$ и $p''_{O_2} = 0.11$ атм величины JO_2 составили $7.0\cdot10^{-2}$ и $1.0\cdot10^{-1}$ мл мин$^{-2}$ см$^{-2}$, а jO_2 – $1.3\cdot10^{-3}$ и $2.5\cdot10^{-3}$ мл мин$^{-1}$ см$^{-1}$ при 750 и 850 °C соответственно. Энергии активации JO_2 и jO_2 равны 0.59 и 0.64 эВ соответственно. На основе полученных данных были рассчитаны значения амбиполярной проводимости ($\sigma_{амб}$), которые увеличиваются с ростом температуры и уменьшаются с увеличением градиента p_{O_2}. Например при тех же условиях ($p'_{O_2} = 0.21$ и $p''_{O_2} = 0.11$ атм) $\sigma_{амб}$ составляет 17.2 и 29.4 мСм см$^{-1}$ при 750 и 850 °C соответственно. Как показано в таблице 1, исследованный образец имеет относительно высокий поток кислорода по сравнению с результатами для мембран со смешанной ионно-электронной проводимостью, представленными в других работах. Высокая стабильность и хорошие показатели кислородопроницаемости указывают на то, что $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ может быть перспективным материалом для применения в качестве мембран.

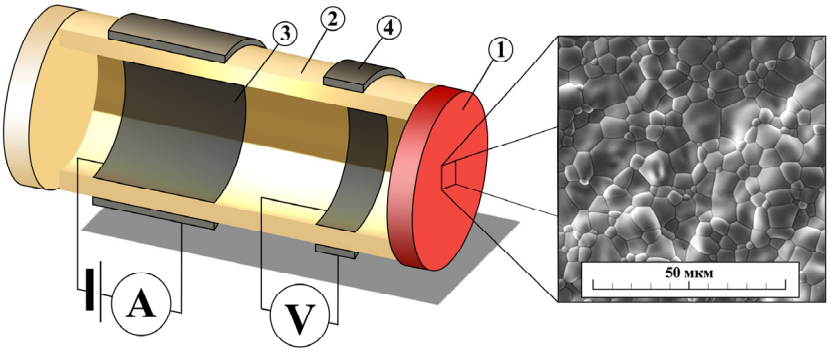


Рисунок 2. Схема ячейки для измерения кислородопроницаемости:
1 – исследуемая мембрана, 2 – измерительная ячейка, 3 – электрохимический насос, 4 – электрохимический датчик.

Таблица 1. Сопоставление потоков проницаемости кислорода исследованной мембраны и других представителей ионно-электронных проводников при 850 °C.

Материал	JO_2, мл мин$^{-1}$ см$^{-2}$	$\log \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}}$.	L, мм	Источник
$BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	0.26	0.15	Данная работа
$BaZr_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$	$9.2 \cdot 10^{-2}$	–	1.15	[4]
$La_{1.5}Sr_{0.5}Ni_{0.8}Co_{0.2}O_{4+\delta}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	1.57	1.2	[5]
$BaFe_{0.9}Ce_{0.1}O_{3-\delta}$	$7.4 \cdot 10^{-1}$	0.85	1	[6]
75мас.%$Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}$ – 25мас.%$Sm_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$	1.62	0.5	[7]

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №18-38-20063

Список литературы

1. *Zhu Y., Wang J., Rykov A.I., Zhu X., Yang W.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 603. P. 118038.
2. *Bouwmeester H.J.M.* // Catal. Today. 2003. V. 82. P. 141–150.
3. *Pei S., Kleefisch M.S., Kobylinski T.P., Faber J., Udovich C.A., Zhang-McCoy V., Dabrowski B., Balachandran U., Mieville R.L., Poeppel R.B.* // Catal. Lett. 1994. V. 30. P. 201–212.
4. *Zhang H., Suresh A., Carter C.B., Wilhite B.A.* // Solid State Ionics. 2014. V. 266. P. 58–67.
5. *Gilev A.R., Kiselev E.A., Chezganov D.S., Cherepanov V.A.* // Ceram. Int. In Press.
6. *Zhu X., Wang H., Yang W.* // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 2917–2921.
7. *Cai L., Li W., Cao Z., Zhu X., Yang W.* // J. Membr. Sci. 2016. V. 520. P. 607–615.

УДК 544.653

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ТОКА ОБМЕНА ФОТОАКТИВНОГО ПОРОШКА В РЕАКЦИИ ФОТОЛИЗА ВОДЫ

Е.С. Ульянова[1*], С.Н. Шкерин[2], Е.В. Шалаева[1], О.И. Гырдасова[1], В.Н. Красильников[1], Б.Т. Таразанов[2]

[1]Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: tsivileva.yekaterina@yandex.ru*

В водородной энергетике с появлением протон-проводящих мембран с высокой проводимостью стали актуальны фотогальванические элементы, позволяющие осуществить фотостимулированный электролиз воды. Основой такого элемента является протон-проводящая мембрана, разделяющая два раствора, отличающихся по pH: сильная кислота и сильное основание. Электрод для выделения водорода (как правило, нано-углеродный материал с нанесенным катализатором), который хорошо работает и в темноте, помещается в кислый раствор. В щелочном растворе находится полупроводниковый материал, например, сенсибилизированный порошок оксида олова либо титана, фотоактивный в видимой или ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Если этот электрод не освещается, то на ячейке существует напряжение разомкнутой цепи за счет разницы в pH, недостаточное для процесса разложения (электролиза) воды. При освещении фотоном с энергией больше эффективной ширины запрещенной зоны (E_b) материала, в нем генерируются пары электрон-дырка. Электроны уходят во внешнюю цепь на выделение водорода, дырки h^+ участвуют в реакции:

$$2\ OH^- + 2\ H^+ \Rightarrow H_2O + ½\ O_2\ (\text{газ}) \qquad (1).$$

Задача оптимизации свойств полупроводникового электрода в щелочной среде требует знания не только электронной структуры материала, но и целого ряда других характеристик. Наибольшее затруднение вызывает определение удельных характеристик скорости реакции (1) на поверхности порошковых материалов электрода. В данной работе сообщается о новой запатентованной методике оценки тока обмена фотоактивного порошка в реакции фотолиза воды [1], излагаются результаты ее применения на примере композитного порошка $TiO_{2-x}C_x$:nC.

Фотостимулированный электролиз воды реализован в оригинальной трех-электродной электрохимической ячейке с щелочным электролитом и рабочим идеально-поляризуемым (никелевым) электродом (рис. 1). Измерения выполнены методом импедансной спектроскопии и состоят из нескольких этапов. На первом этапе проводится исследование ячейки

только с идеально поляризуемым рабочим электродом, на втором, ячейки, в которой с идеально поляризуемым электродом контактирует фотоактивный порошок.

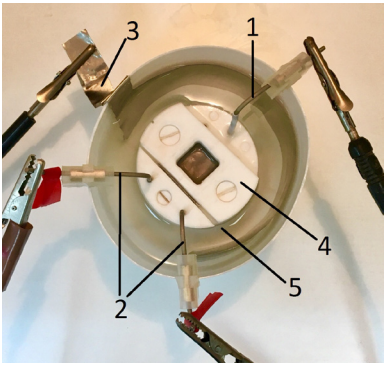


Рисунок 1. (а) - трехзондовая ячейка [1]: 1, 2, 3 – никелевые электроды: сравнения, рабочий и противоэлектрод, 4 – «электродный блок», 5 – электролит (КОН).

В зависимости от области фотоактивности порошка эксперимент выполняется с освещением видимым или ультрафиолетовым светом. Для определения тока обмена реакции (1) проводится измерение спектров импеданса минимум для двух различных масс фотоактивного порошка.

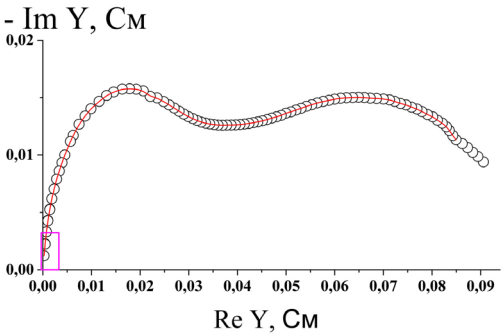


Рисунок 2. Годограф адмиттанса ячейки (точки) и кривая фитинга. Выделена низкочастотная область с упрощенной моделью ($R_\eta(R_xQ)$) ячейки.

Оценка поляризационного сопротивления (R_η), обусловленного протеканием реакции (1) на поверхности порошка, проведена двумя вариантами фитинга спектров импеданса (рис. 2). Первый – фитинг спектра во всей области изученных частот; второй – упрощенный алго-

ритм, разработанный в патенте [1]. Предлагаемый алгоритм состоит в использовании лишь определенной низкочастотной области (выделено прямоугольником на рисунке 2) для описания спектра импеданса по упрощенной модели ($R_\eta(R_xQ)$) в нотации Б. Бокампа [2]. Сформулирован критерий выбора приемлемого диапазона частот, показано, что диапазон смещается в низкочастотную область с уменьшением концентрации электролита. Измерения спектров импеданса выполнены на приборе Z-350 (Elins, Россия) с низкочастотным пределом 0.1 Гц, что ограничивает использование слабо концентрированных электролитов.

Зависимость величины обратного поляризационного сопротивления R_η от массы навески должна быть линейной и проходить через начало координат. Наклон данной зависимости задается величиной проводимости, обусловленной процессом (1) на поверхности одного грамма исследуемого порошка. Отмечено, что выполнение условия контакта всего порошка с никелевым электродом и, следовательно, подбор величины навесок активного порошка, критичны для материалов с высокой удельной поверхностью (более 100 $м^2/г$). Проводимость поляризационного процесса на единицу поверхности (Y) рассчитывается из значений удельной поверхности, определенных независимым методом, например БЭТ (Брунауэра - Эммета - Теллера). Плотность тока обмена I_0, в предположении одноэлектронного процесса обмена дырок с раствором (1), можно определить из соотношения:

$$I_o = RT/F\ Y, \qquad (2)$$

где R и F универсальная газовая постоянная и константа Фарадея, T – абсолютная температура.

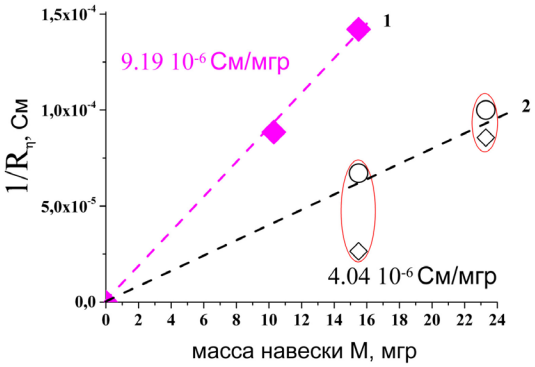


Рисунок 3. Зависимости обратного поляризационного сопротивления активного порошка $TiO_{2-x}C_x$:nC от его массы в электрохимической ячейке, работающей под ультрафиолетовым (1) и видимым (2) облучением. Указаны оценки удельной проводимости (См/мг). • – фитинг во всем диапазоне частот, ♦ – фитинг в низкочастотной области.

В качестве фотоактивного материала в данной работе использован композит $TiO_{2-x}C_x$:nC на основе допированного углеродом оксида титана и полупроводникового свободного углерода, ранее синтезированный авторами [3,4]. Активность композита $TiO_{2-x}C_x$:nC в УФ и видимой области спектра подтверждена в реакции разложения токсичных органических соединений на примере окисления бензол-1,4-диола [3]. На рис. 3 представлены зависимости обратного поляризационного сопротивления активного порошка $TiO_{2-x}C_x$:nC от его массы для ячейки, работающей под УФ облучением и при видимом свете. Удельная проводимость композитного порошка $TiO_{2-x}C_x$:nC, приведенная на единицу массы и рассчитанная из зависимостей (Рис. 3), имеет значение $9.2 \cdot 10^{-6}$ и $4.0 \cdot 10^{-6}$ См/мг для реакции (1) под ультрафиолетовым и видимым светом, соответственно. Рамановские спектры и данные просвечивающей электронной микроскопии указывают, что фазовый состав и структурное состояние композита остаются неизменными до и после экспериментов. Отмечено незначительно падение вклада наиболее дисперсной фракции оксида титана, что не может сопровождаться какими-либо окислительно-восстановительными реакциями и давать вклад в проводимость.

Значение удельной поверхности для композита $TiO_{2-x}C_x$:nC составляет 130 $м^2/г$. Это дает величину удельной проводимости Y, равной соответственно $7 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-5}$ $См/м^2$. Оценка удельного тока обмена I_0 составляет $1.8 \cdot 10^{-10}$ и $0.78 \cdot 10^{-10}$ $мол/см^2с$ для обеих реакций.

Проведено сопоставление оценок удельных свойств порошка $TiO_{2-x}C_x$:nC, полученных предложенной методикой для реакции фотолиза воды, и сделанных ранее для реакции разложения бензол-1,4-диола в присутствии фотокатализатора $TiO_{2-x}C_x$:nC, синтезированного по той же методике [3]. Порядок полученных величин совпадает. Удельный ток обмена, а, следовательно, и константа скорости реакции, почти в 2.3 раза выше при протекании реакции фотолиза воды под ультрафиолетовым излучением по сравнению с реакцией при облучении видимым светом. Этот результат хорошо согласуется с данными для разложения бензол-1,4-диола [3]. Аналогичное соотношение для этой реакции имеет близкое значение, около 2.2.

В работе предлагается схема переноса зарядов для реакции фотолиза воды в присутствии полупроводникового фотоактивного порошка $TiO_{2-x}C_x$:nC

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТ УрО РАН по тематике А-19-1190318.90025-9.

Список литературы

1. *Шкерин С.Н., Шалаева Е.В., Гырдасова О.И., Таразанов Б.Т.* Пат. 2 717 315 (Россия). 2020.
2. *Boukamp B.A.* // Solid State Ionics. 1986. V. 18-19. P. 136-140.
3. *Krasil'nikov V.N., Zhukov V.P., Baklanova I.V., Gyrdasova O.I., Byldakova L.Yu.* // Cat. Let. 2015. V. 145. P. 1290-1300.
4. *Krasil'nikov V.N., Shalaeva E.V., Baklanova I.V., Melkozerova M.A., Kuznetsov M.V., Zabolotskaya E.V., Gyrdasova O.I., Byldakova L.Yu, Myrzakaev A.M.* // Bull. Mater. Sci. 2016. V. 39. P. 1569-1579.

УДК 66.017

СООТНОШЕНИЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И ИНЖЕНЕРИИ В ДИЗАЙНЕ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

С.Н. Шкерин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: shkerin@mail.ru

В докладе будут рассмотрены материаловедческие и инженерные аспекты в противопоставлении двух типов электрохимических устройств: работающих при температуре окружающей среды и при повышенных температурах, с акцентом на их достоинства, недостатки и пути развития. Мы ограничимся двумя типами изделий: устройствами обратимого временного хранения энергии от внешнего источника (mass storage devices, MSD) и собственно первичными химическими источниками тока, утилизирующими ископаемое топливо.

MSD

На настоящий момент широкое распространение получили литий-ионные аккумуляторы. Однако по мере повышения объема их производства ощутимыми стали ограничения на доступность кобальта: кобальтит лития – материал с уникальными свойствами, и именно он обеспечивает высокие характеристики таких устройств. Попытки решения этой проблемы идут либо через уменьшение доли кобальта в материале положительного электрода, либо через поиск новых материалов, не содержащих кобальта. А на горизонте уже встала новая проблема – доступность собственно лития. В свете этого можно ожидать, что рынок именно этих устройств будет сжиматься, и они останутся востребованными только там, где без них просто не обойтись при любой их цене. Для ухода от устройств с катионом лития активно изучаются материалы с переносом магния, алюминия и натрия. Наиболее интересны последние, однако их

достойные представители работают лишь при повышенных температурах и будут рассмотрены ниже.

Отдельным направлением временного накопления энергии является идея использования для этого молекулы, а не устройства. Именно это является причиной использования термина «MSD» вместо «аккумулятор». Известные реализации MSD вообще не являющиеся электрохимическими. Рассмотрим использование молекулы на примере утилизации солнечного света. Прямое использование солнечной энергии для получения электроэнергии привлекательно из-за отсутствия необходимости тратить ископаемое топливо. Однако классические фотоэлектрические элементы требуют использования аккумуляторов для промежуточного хранения энергии. Это создает большие проблемы, так как они дороги, характеризуются конечным саморазрядом, имеют проблемы с аддитивностью; например, из пяти аккумуляторов с 20% заряда получить один полностью заряженный и четыре пустых – это не тривиальная задача. Именно поэтому, в качестве накопителя энергии актуально использовать вещество, а не устройство. Одним из наиболее обоснованных выборов такого вещества-энергоносителя является водород, что и породило термин «водородная энергетика».

По мере повышения доступности протон-проводящих (полимерных) мембран с высокой проводимостью стали актуальны фотогальванические элементы, позволяющие реализовать фотостимулированный электролиз воды. Основой такого элемента является протон-проводящая мембрана, разделяющая два раствора, отличающихся по pH: сильная кислота и сильное основание. В кислом растворе находится электрод для выделения водорода (обычно нано-углеродный материал с нанесенным катализатором), который хорошо работает и в темноте. В щелочном растворе находится полупроводниковый материал, например, допированный оксид титана. Если этот электрод не освещается, то на ячейке существует напряжение разомкнутой цепи за счет разницы в pH, но оно не достаточно для процесса разложения (электролиза) воды. Освещение этого электрода вызывает ряд процессов, что приводит к выделению кислорода в щелочной части ячейки и водорода – в кислотной. Обратим внимание, что в отличие от классического фотолиза, в процессе фотостимулированного электролиза утилизируется несопоставимо большая часть падающей лучистой энергии.

Переход к устройствам, работающим при повышенных температурах, позволяет вместо молекулы водорода использовать целый ряд других молекул, начиная от муравьиного альдегида до этанола. Важно, что они при комнатной температуре являются жидкостями, что существенно облегчает вопросы их накопления, хранения и транспортировки. Кроме того, в процессах получения этих молекул может быть утилизирован CO_2, что ценно с точки зрения экологии. За исключением устройств

временного хранения (и даже отчасти очистки) углекислого газа [1-3], все эти направления находятся в зачаточном состоянии, однако, очевидно, что будут активно развиваться.

Наибольшие успехи достигнуты в применении высокотемпературных натриевых электрохимических элементов. Корпорацией «NGK Insulators» уже полтора десятилетия производятся Na-S аккумуляторы мультимегаватного класса для накопления энергии от ветряков, солнечных панелей и компенсации суточного биения между генерацией и потреблением электроэнергии. Однако эти устройства капризны, и кроме японцев, с их технологической дисциплиной, более никому пока не удалось наладить их устойчивую эксплуатацию. В противоположность к Na-S элементам, ZEBRA является очень устойчивым и удачным обратимым источником тока. В докладе будет уделено внимание физике процессов, приводящих к их различию и техническим решениям, столь позитивно выделяющим ZEBRA.

ХИТ

Получение энергии из ископаемого топлива можно осуществлять несколькими технологиями, которые отличаются эффективностью. Химические источники тока (ХИТ), характеризуются прямым преобразованием химической энергии сгорания топлива в электрическую, и имеют наивысшую эффективность, так как не содержат промежуточных стадий. Часто указывают еще одно преимущество ХИТ – мгновенный запуск. Турбины и электрические генераторы на электростанциях имеют очень малые возможности для модулирования мощности. Это приводит к тому, что часть из них приходится выключать в условиях, когда нагрузка уменьшается. Это очень отрицательно сказывается на их ресурсе. Известно решение объединить все генераторы энергии в одну систему и переливать излишки энергии в другие регионы. Для сети, раскинувшейся на несколько часовых поясов, потери энергии в сети могут достигать тридцати и более процентов. И вот тогда-то становятся востребованными или MSD, обсужденные выше, либо ХИТ, запускаемые по мере необходимости для компенсации пика потребления. Однако мгновенно запускаются только устройства, работающие на комнатной температуре, но они работают не на ископаемом, а на синтетическом топливе (водород, метанол, и т.д.), причем с высокими требованиями к чистоте такого топлива. Таким образом, с точки зрения энергетики – это «вторичные» источники мощности. Кроме того, считается, что удельная мощность устройств, работающих при повышенных температурах, априори выше, однако такое различие постепенно начинает стираться [4,5].

Высокотемпературные топливные элементы:

– имеют возможность работать непосредственно с минеральным топливом,

– в отличие от устройств комнатной температуры могут обходиться без металлов платиновой группы,

– могут вместе с электроэнергий генерировать одновременно синтетическое топливо (например, водород) и тепло.

Вместе с тем они не свободны от недостатков: либо непрерывная работа, либо длительные процессы запуска-остановки; деградация свойств в силу высокотемпературных процессов.

В докладе будут рассмотрены тенденции развития таких устройств с акцентом на два направления:

– Использование любых углеродсодержащих материалов в качестве топлива (Direct Carbon SOFC, SOFC с карбонатным расплавом в анодном пространстве [6], и т.д.). От них не ждут высоких удельных характеристик или долгого времени работы, однако они действительно «всеядны».

– Устройства, оптимизированные на получение высоких удельных характеристик при использовании независимо подготовленного топлива. Как раз в этом случае целью являются высокие удельные характеристики.

Повышение удельной мощности, обусловленное применением пленочного электролита, оказалось ограниченно предельными токами газов в порах функциональных слоев электрода, их токовых коллекторах, несущих конструкционных материалах. Своевременный анализ соотношения инженерных и материаловедческих решений позволил [7] существенно снизить данные ограничения. Отметим, что данное техническое решение также позволило минимизировать потерю кулоновской эффективности устройств при повышении плотности тока. Речь идет о фундаментальном свойстве электродов в твердоэлектролитных системах: граница электронный проводник – электролит является эквипотенциальной. Процесс уравновешивания избытка электронных носителей между границами металл-электролит и электролит-газ не может быть сведен к линейной задаче [8]. Обязательно присутствует поток электронных носителей к противоэлектроду, что было выделено, например, в [9]. Этот шунтирующий поток электронных носителей эквивалентен падению ионных чисел переноса электролита. Эффект тем более значим, чем тоньше электролит, и чем больше плотность тока через систему. Он не может быть элиминирован полностью, но его вклад максимально уменьшен в предложенном техническом решении [7].

В последней части доклада, на основании сделанного анализа выделенных вызовов и направлений их решения, предложен подход к построению комплексного источника тока.

Список литературы

1. *Martavaltzi C., Lemonidou A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 9537–9543.
2. *Hepburn C., Adlen1 E., Beddington J., Carter E., Fuss S., MacDowell N., Minx J., Smith P., Williams C.* // Nature. 2019. V. 575. P. 87-97.
3. *Pires J.* // Science of the Total Environment. 2019. V. 672. P. 502–514.
4. *Huang G., Mandal M., Peng X., Yang-Neyerlin A., Pivovar B., Mustain W., Kohl P.* // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166(10). P. F637-F644.
5. *Ju Y.-W., Jun A., Inoishi A., Ida S., Lim T., Kim G., Ishihara T.* // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161(6). P. F698-F702.
6. *Lipilin A., Balachov I., Dubois L., Sanjurjo A., McKubre M., Crouch-Baker S., Honostel M., Tanzella F.* Patent WO 2005114770 (USA). 2005.
7. *Липилин А.С., Шкерин С.Н., Никонов А.В., Гырдасова О.И., Спирин А.В., Кузьмин А.В.* Пат. RU 2 662 227 (Россия). 2018.
8. *Шкерин С.Н.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 787-803.
9. *Шкерин С.Н., Перфильев М.В.* // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 1468-1473.

Секция VIII

Синтез и свойства новых функциональных материалов



УДК 54.057+544.654.076.324.4

SYNTHESIS OF NONSTOCHIOMETRIC NANO-NbC AND ITS ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE

M.I. Chebanenko[1*], D.P. Danilovich[2], A.A. Lobinsky[3], A.A. Valeeva[4,5], V.I. Popkov[1], A.A. Rempel[4,5,6]

[1]*Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia*
[2]*Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia*
[3]*Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*
[4]*Institute of Solid State Chemistry, UB RAS, Ekaterinburg, Russia*
[5]*NANOTECH Centre, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*
[6]*Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia*
**e-mail: m_chebanenko@list.ru*

An important reason making NbC_y an object of research was a significant practical value of nanostructured nonstoichiometric carbides as temperature-stable construction and functional electrocatalytic materials. This compound is an object of interest as a model material from the fundamental point of view due to NbC_y contains structural vacancies in its nonmetallic sublattice, thus the concentration of vacancies effects on structure and properties of the substance. In earlier works [1, 2] nanostructured nonstoichiometric niobium carbides with a crystallite size of about 23 nm were studied, they were obtained by the electrochemical method, but chemical synthesis methods are not mentioned in the literature. Development of a method for producing nanosized particles is a theoretically and practically important task, therefore, the aim of this work was to develop a technique aimed at producing nanostructured niobium carbide with a crystallite size below 10 nm and studying its electrocatalytic performance during the ethanol reforming process.

The phase composition of synthesized powders was verified via X-ray diffractometry, surface morphology was measured with scanning electron microscopy. The specific surface and porosity of niobium carbide were measured using BET analysis; the density of the powders was determined using a helium pycnometery. The electrocatalytic properties of the sample were studied by cyclic voltammetry during the electrolytic reforming of ethanol, accompanied by the evolution of hydrogen. To estimate the catalytic activity from the linear part of the obtained profiles, the Tafel slopes were calculated, and impedance spectra in Nyquist coordinates were obtained to reveal the reaction mechanism of the electrochemical process.

Dark-grey powders were obtained by thermal treatment of niobium citrate at 1200°C in a vacuum. According to XRD data, annealed niobium carbide powders have type B1 cubic structure (JCPDS card 000-38-7167) with an average crystallite size of 9 nm. A detailed synthesis scheme is shown in Figure 1.

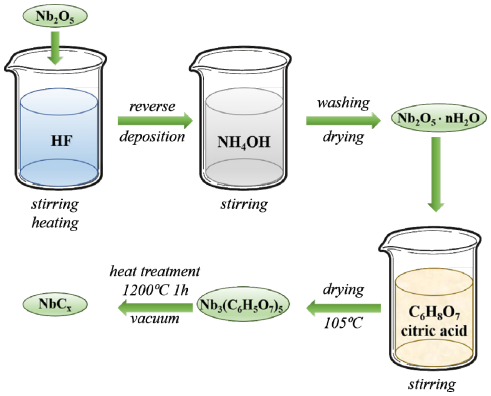


Figure 1. The synthesis scheme of nanostructured non-stoichiometric niobium carbide NbC_y.

It was found that the specific surface area of the samples is 211.9 m^2/g, and the average pore volume is 0.019 cm^3/g. It is shown that the obtained niobium carbide is an effective catalyst for electrocatalytic reforming of ethanol. Based on voltammetry, it was found that the overvoltage after 1 cycle is only 250 mV (at 10 mA/cm^2), and the overvoltage after 500 charge-discharge cycles increased by only 21 mV from the initial one. The Tafel slope for the NbC_y sample after 1 and 500 charge-discharge cycles was 135 and 90 mV/dec, respectively. The results of cyclic voltammetry indicate high stability of the obtained sample, which is also confirmed by chronoamperometry, it results in the decrease of the current density during the hydrogen evolution reaction by only 5% of the initial value over 20 hours (Figure 2).

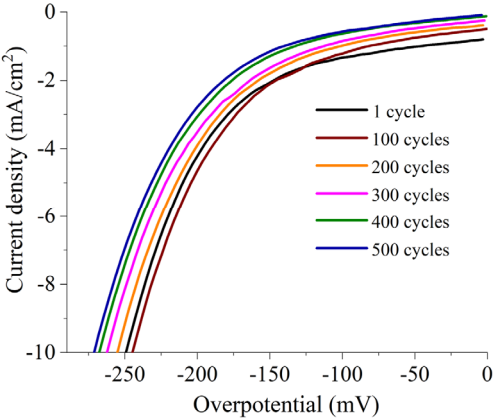


Figure 2. NbC_y cyclic stability polarization curves obtained by a linear potential sweep at a rate of 10 mV/s.

Thus, as a result of this work, the possibility of synthesis of nanostructured non-stoichiometric niobium carbide as a result of a simple and effective method for the thermal treatment of niobium citrate in a vacuum medium and the prospects of its further use as the basis for electrocatalytic materials was shown.

This work was supported by the Russian Science Foundation (RNF grant No. 19-73-20012).

References

1. *Kostenko M.G., Lukoyanov A.V., Valeeva A.A.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29(6). P. 707–709.
2. *Kostenko M.G., Lukoyanov A.V., Valeeva A.A., Gusev A.I.* // J. Exp. Theor. Phys. 2019. V. 129(5). P. 863–876.

УДК 544.65

ON THE USING OF CITRATE COMPLEX TOWARD THE SYNTHESIS OF α-Ni/β-Co NANOELECTROCATALYSTS

D.S. Dmitriev[1*], N.A. Khristyuk[2], V.I. Popkov[1]

[1]Ioffe Institute, 194021 Saint-Petersburg, 26 Polytechnicheskaya street, Russian Federation
[2]SPbSIT, 190013 Saint-Petersburg, 26 Moskovsky prospect, Russian Federation
**e-mail: elchemorg@gmail.com*

Efficient hydrogen production by electrolysis of aqueous and aqueous alcohol solutions is based on the use of electrode materials with a low overpotential of hydrogen evolution reaction (HER) [1,2]. When rejecting expensive materials containing noble metals (Pt, Pd, etc.), coatings consist of metals of the iron triad obtained by electroplating method on the activated surface of the substrate (nickel foam, carbon fibers) are used [3-5]. Among the numerous methods of obtaining a coating (layer by layer (SILD, SILAR), vacuum spraying, electrophoresis, etc.), electrodeposition is the simplest and most controllable method. However, there is a problem with the size of the crystallites and the coating degree of the substrate, which affects the electrocatalytic characteristics. The use of simple (non-complex) electrolytes doesn't solve these tasks

This study is devoted to the preparation of composite coatings α-Ni/β-Co from a complex citrate electrolyte by electrodeposition on carbon felt and testing of them in an aqueous alcohol solution of 1M KOH. The electrolyte compositions are shown in Table 1. The pH effect of the electrolyte on the

morphology, structure, and electrochemical properties of coatings was studied. The pH values were selected based on calculations performed using the MEDUSA software package, with equal proportions of the equilibrium forms of the resulting complexes (Fig. 1).

Table 1. Solutions compositions for electrodeposition

Solution / Reagent	№1	№2	№3	№4
$NiSO_4 \times 7H_2O$	0.5	-	0.25	0.25
$CoCl_2 \times 6H_2O$	-	0.5	0.25	0.25
$C_6H_8O_7 \times H_2O$	-	-	0.5	0.5
H_3BO_3	0.4	0.4	0.4	0.4
$Na_2SO_4 \times 10H_2O$	0.2	0.2	-	-
NaCl	0.3	0.3	-	-
pH	5.5 ± 0.1	4.5 ± 0.1	4.0 ± 0.1	6.0 ± 0.1

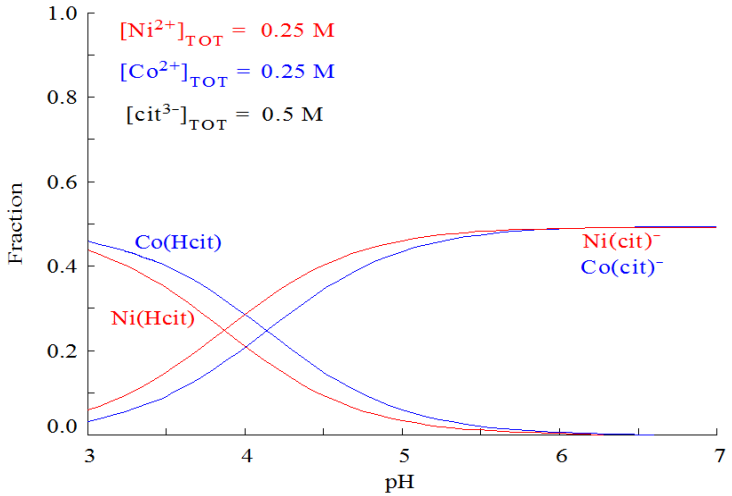


Figure 1. Diagrams of the equilibrium state of Co^{2+} and Ni^{2+} cations depending on the pH value by MEDUSA

The morphology and structure of synthesized coatings were observed using SEM (Fig. 2) and PXRD (Fig. 3) methods. Based on the results of EDX

spectroscopy, the chemical composition of the samples was determined. The electrochemical performance of the coatings was evaluated by the methods of cyclic voltammetry and chronopotentiometry.

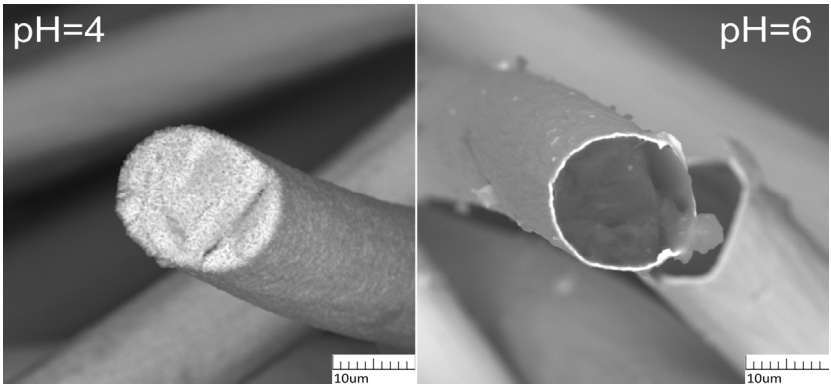


Figure 2. SEM micrographs of synthesized Ni-Co samples

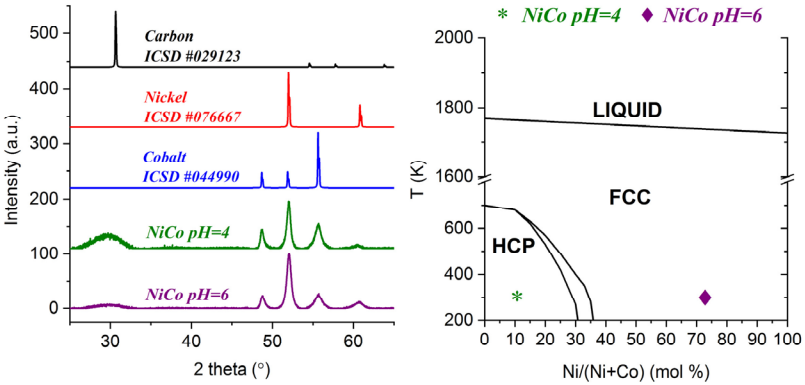


Figure 3. PXRD patterns of synthesized materials and reference ICSD-cards (left) and phase diagram of Ni-Co system (right)

The synthesized samples are carbon filaments with a submicron coating (~500 nm) of the α-Ni/β-Co composite. The crystallite size is 15±5 nm and depends on the pH value of the electrolyte used. Also, depending on the selected pH of the electrolyte, there is a different coating degree inside the carbon filament and the Ni:Co ratio in the composite: the only surface at pH=6 and full at pH=4.

It was found that the use of synthesized nanocomposites was reduced the overpotential of HER to 196 mV while maintaining their stability (Fig. 4).

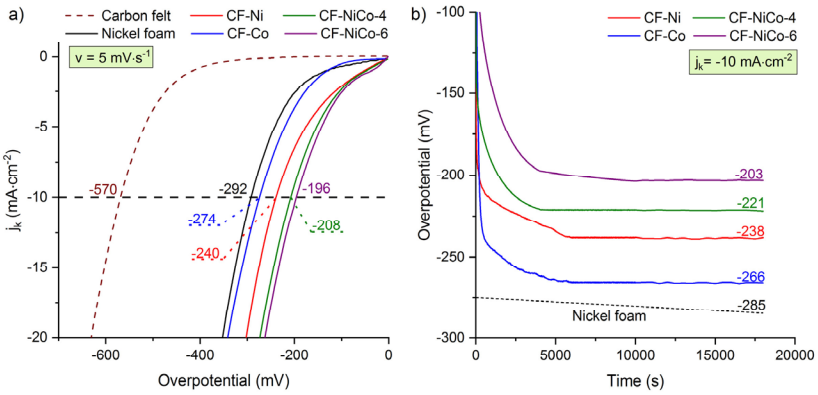


Figure 4. Electrochemical performance of Ni-Co nanocomposites and reference materials: CV curves at sweep rate 5 mV·s^{-1}(left); CP-curves of samples at current density 10 mA·cm^{-2}(rigth).

The use of an aqueous-alcohol solution of 1M KOH with a 10% mass fraction of ethanol as the electrolyte allowed to reduce the overpotential value by an average of 40 mV. (Table 2)

Table 2 Effect the presence of ethanol on overpotential HER

Material	Overpotential of HER		
	aqueous medium [6]	aqueous-alcoholic medium	
		Cyclic volt-ammetry	Chronopotentiometry
Carbon felt	-652	-570	-
CF-Ni	-282	-240	-238
CF-Co	-441	-274	-266
CF-NiCo	-235	-208	-221
		-196	-203

Thus, the study shows that the use of a complex electrolyte based on citric acid allows obtaining nanoscale composite coatings of α-Ni/β-Co on a carbon substrate. Changing the pH of the electrolyte makes it possible to vary the coating degree of the substrate and the Ni:Co ratio in the composite. The synthesized composite can be considered as the basis for efficient electrocatalysts of HER, including the electrocatalytic reforming of aqueous-alcoholic systems.

Список литературы

1. *Lobinsky A.A., Tolstoy V.P.* // J. Solid State Chem. 2018. V. 270. P. 156-161.
2. *Dmitriev D.S., Popkov V.I.* // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. N. 4. P. 480–487.
3. *Koutavarapu R., Reddy C.V. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 7716-7740.
4. *Kodintsev I.A., Tolstoy V.P., Lobinsky A.A.* // Mater. Lett. 2017. V. 196. P. 54-56.
5. *Shetty S., Mohamed Jaffer Sadiq M. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2017. V. 796. P. 57-65.
6. *Döner A., Karc I., Kardaş G.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 9470-9476.

UDC 54.057, 544.654.076.324.4

SYNTHESIS AND RESEARCH ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF GRAPHITIC CARBON NITRIDE MODIFIED BY TRANSITION METAL PHTHALOCYANINES

L.A. Lebedev[1*], M.I. Chebanenko[1], V.I. Popkov[1]

[1] *Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia*
**e-mail: 1595lion@gmail.com*

In the past few years, renewable energetics become one of the most important branches of the modern industry due to ecological impact or so-called carbon footprint. Hydrogen energy is a part of renewable energy sources, its development can be subdivided into three parts: hydrogen production, storage and use (fuel cells) [1,2].

Hydrogen production can be done in several ways, such as electrolysis, catalytic reforming, photocatalysis, etc. The water reforming process with photocatalyst is a very favorable route due to the direct conversion of sunlight and water into hydrogen gas, without intermediate light transformation in heat (vapor conversion) or electricity (electrolysis).

There are a number of conventional photocatalytic materials like titanium oxide, zinc oxide, cerium oxide, but most of them need an ultraviolet light (UV) with a wavelength lower than 400nm, that makes them inefficient in case of sunlight as an energy source due to low UV content, only 3-5% of all spectra. Therefore it will be more efficient to produce a material that can maintain the photocatalytic reforming process under visible light (VL) since it is up to 43% of sunlight [3,4].

This work is aimed at the development of the visible light photocatalytic systems for high-efficiency water splitting. VL photocatalysis can be achieved in several ways, with conventional catalysts together with photosensitizing compounds as a composite material, or with smaller bandgap materials.

The most promising material for VL photocatalysis is graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) [5,6]. This material exhibits good photocatalytic activity under visible light irradiation wile pure, but it can be modified to be more efficient using various techniques. Larger surface area can vastly increase photocatalyst efficiency since g-C_3N_4 has a similar structure to graphite, it also shows a tendency to form graphene-like structures. It can be done by specific synthetic approaches and gas-phase transport. Photoactivity can be increased by sensitizing of g-C_3N_4 with graphene oxide, metal nanoparticles, transition metal chalcogenides and organic dyes [7].

Among a large number of organic dyes and pigments, macro heterocyclic compounds takes an important role in photocatalytic, photosensitizing and photovoltaic systems. Phthalocyanines and its metal complexes (MePc) are known for their semiconducting properties and high thermal and chemical stability. They can be used along with some other materials to modify TiO_2, ZnO and other photocatalysts to increase their efficiency or action spectra.

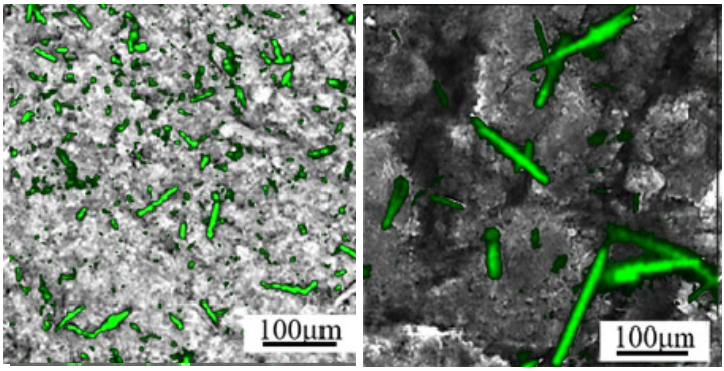


Figure 1. SEM image of NiPc/g-C_3N_4 (left) and CoPc/g-C_3N_4 (right) with green spikes of NiPc and CoPc crystals accordingly

Graphitic carbon nitride was produced by thermal decomposition of urea at 550°C in a furnace. The product was ground in agate mortar until it formed lightweight pale-yellow powder. MePc/g-C_3N_4 composites were synthesized by a solvothermal route with ethyl alcohol as a solvent. Resulting materials are pale greenish-blue powders, according to XRD and SEM analysis composites consist of g-C_3N_4 sheets covered with spike MePc crystals **Figure 1**.

Further photocatalytic experiments are being carried out to determine the activity of synthesized composites.

References

1. *Hasanuzzaman* Energy For Sustainable Development. ELSEVIER ACADEMIC Press. 2019.
2. *Shahbaz M., Al-Ansari T., Aslam M., Khan Z., Inayat A., Athar M., Naqvi S., Ahmed M., McKay G.* // Int. J. Hydrogen Energ. 2020, V. 45(30). P. 15166-15195.
3. *Nur F., Muhammad T.* // Int. J. Hydrogen Energ. 2019, V. 44(2). P. 540-577
4. *Canan A., Yusuf B., Murat E.D., Ibrahim D.* // Int. J. Hydrogen Energ. 2019, V. 44(47). P. 25347-25364
5. *Chebanenko M.I., Zakharova N.V., Lobinsky A.A., Popkov V.I.* // Semiconductors. 2019, V. 53(16). P. 28-33.
6. *Chebanenko M.I., Zakharova N.V., Popkov V.I.* // Russ. J. Appl. Chem. 2020, V. 93(4). PP. 490-497.
7. *Cheera P., Hua T., QinqinL., I.Bahadur, S.Karlapudi, Yijiao* J. // Int. J. Hydrogen Energ. 2020, V. 45(1), P. 337-379

UDK 544.6.018

PROMISING $BaCe_{0.7-x}Zr_{0.2}Y_{0.1}Fe_xO_{3-\delta}$ CATHODE MATERIALS FOR PROTONIC CERAMIC FUEL CELLS

J.G. Lyagaeva[1, 2*], L.R. Tarutina[1, 2], G.K. Vdovin[1], D.A. Medvedev[1, 2]

[1] *Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*
[2] *Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*
**e-mail: yulia.lyagaeva@ya.ru*

The one major task for the development of protonic ceramic fuel cells (PCFCs) is to explore suitable cathode materials with enhanced electrocatalytic properties, structural/chemical stability, and compatibility with protonic ceramic electrolytes [1, 2]. At the present time a mixed ionic-electronic conductors obtained by introducing a high concentration of transitional elements (for example, Fe) into the proton-conducting based on $BaCeO_3$/$BaZrO_3$ have attracted much attention as cathode materials [3–6]. However, in the literature there is a limited number of studies aimed at studying the effect of iron on the thermomechanical and transport properties of these cathodes. The current study is devoted to identifying the impact of iron concentration on the phase structure, thermomechanical and electrochemical properties of the $BaCe_{0.7-x}Zr_{0.2}Y_{0.1}Fe_xO_{3-\delta}$ materials in order to select the most suitable cathode for PCFCs.

The powders of $BaCe_{0.7-x}Zr_{0.2}Y_{0.1}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 and 0.7; hereinafter referred as BCZYFx) were prepared by a citrate-nitrate synthesis method. Synthesis of the powders was carried out at 1050 °C for 5 h and then at 1100 °C (5 h) to achieve the materials crystallization. After each high temperature treatment, the milling of powders was performed in a planetary mill (Fritish Pulverisette 7) for 1 h at 350 rpm. The as-prepared powders were pressed into the discs of 20 mm diameter with a pressure 250 MPa and then sintered at different temperatures at 1450 °C (5 h) for $x \leq 0.3$ and at 1350 °C (5 h) for $x > 0.3$.

The crystal structure and phase composition of the as-prepared powered samples were identified by X-ray diffraction (XRD) analysis (Rigaku D/MAX-2200VL/PC) at room temperature in the range of $2\theta = 25\ ° – 75\ °$ with a scanning step of 0.02°. The surface morphology of ceramic samples was characterized by scanning electron microscopy (SEM, TESCAN MIRA 3 LMU). The average grain size values were evaluated using ImageJ software. The thermal expansion of BCZYFx materials was investigated by the use of Netsch DIL 402C dilatometer from 100 to 1100 °C with a constant rate heating/cooling 3 °C min^{-1} in ambient air. Transport properties were studied employing the four probe dc-method in the temperature range of 500 – 900 °C in wet (pH_2O=0.03 atm) air atmosphere.

The single PCEC with a structure of 60 wt.% NiO–40 wt.% $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCZYYb) anode substrate | 55 wt.% NiO – 45 wt.% BCZYYb anode functional layer | BCZYYb electrolyte membrane | BCZYFx cathode layer was fabricated using a type-calendering and spraying methods. The PCFC was characterized between 600 to 700 °C with humidified hydrogen (~3% H_2O) as the fuel and wet (~3% H_2O) air as the oxidant. The electrochemical characterization of PCFC was performed by using an Amel 2550 potentiostat/galvanostat and Materials M520 frequency response analyzer. The impedance spectra were obtained across a frequency range of 10^{-2} –10^5 Hz with a signal amplitude of 20–30 mV. The obtained impedance spectra were analysed utilizing the methods of equivalent circuits (Zview software).

According to XRD data, the formation of a single pure perovskite-type structure without any impurity phase is confirmed for all the studied samples (Fig 1(a)). For the sample BCZYF0 the structure was identified as an orthorhombic distorted perovskite (space group, Imma), for BCZYF0.1 the symmetry increased forming a trigonal distorted perovskite (space group, $R\bar{3}c$) and the samples of BCZYF0.2 – BCZYF0.7 possessed a cubic structure (space group, $Pm\bar{3}m$). Due to the fact that the materials' structure changes from orthorhombic to cubic symmetry with increasing x content in BCZYFx, the pseudocubic lattice parameter (a_p) was used for the determination of influence iron on crystal structure. The pseudocubic lattice parameter was calculated as

$a_p = (a \cdot b \cdot c/4)^{1/3}$, $a_p = (a^2 \cdot c \cdot \sqrt{3/12})^{1/3}$ and $a_p = a$ for orthorhombic, trigonal and cubic structure respectively and presented in Fig.1 (b). In terms of the obtained data, it can be concluded that the partial substitution of cerium to iron in the system BCZYFx causes a linear decrease in the unit cell parameters, which indicates the Vegard's rule implementation and the formation of a solid solutions series. This decrease in unit cell parameters may be due to a smaller radius of iron ions (Fe^{3+} = 0.645 Å (high-spin state), Fe^{3+} = 0.55 Å (low-spin state), Fe^{4+} = 0.585 Å) in comparison with the ionic radii of cerium (Ce^{4+} = 0.87 Å) and zirconium (Zr^{4+} = 0.72 Å).

For estimation of iron effect on the microstructure ceramics, SEM analysis was performed for the BCZYFx samples. All samples possessed high density reaching 95 % from the theoretical value. The average grain size (D_{av}) of BCZYFx ceramics was determined. For the ceramic samples obtained at 1450 °C, the D_{av} varies from 3.2 to 2.2 μm for BCZYF0 and BCZYF0.3 respectively. Whereas, for ceramics sintered at 1350 °C, D_{av} is 3.5 μm for BCZYF0.4 and 12 μm for BCZYF0.7.Thus, increasing the iron concentration in BCZYFx leads to strong grain growth, indicating an improvement in the samples sinterability.

The thermal expansion behavior of the BCZYFx as a function of temperature measured in the air atmosphere. As can be seen in Fig. 1 (c), the form of dilatometry curves of BCZYFx is strongly depended on the iron content. The curves are close to linear for the samples of BCZYF0.1 – BCZYF0.4, whereas for the materials of BCZYF0.5 – BCZYF0.7 the dilatometry curves are nonlinear with a bend occurring between about 500 and 600 °C. This nonlinear thermal behavior can be attribute to the loss of lattice oxygen and the consequent formation of oxygen vacancies with increasing temperature due to a partial reduction Fe^{4+} to Fe^{3+}.The thermal expansion coefficient (TEC) values were determined in the linear intervals of the dilatometric data. The TEC values increase both in the low-temperature range (from $\sim 10 \cdot 10^{-6}$ to $\sim 14 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} for BCZYF0.1 and BCZYF0.7) and high-temperature range (from $\sim 10 \cdot 10^{-6}$ to $\sim 17 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} for BCZYF0.1 and BCZYF0.7) with increasing x in BCZYFx.

Transport properties of the BCZYFx materials were studied at 500–900 °C in wet air and presented in Fig. 1 (d). One can see that the total conductivity was reduced with increasing iron content and then increased sharply with the further introduction of iron dopants in the entire studied temperature range. For example, the values of total conductivity decreased from 0.081 S cm^{-1} for BCZYF0 to 0.002 S cm^{-1} for BCZYF0.1 and reached a maximum of 0.85 S cm^{-1} for BCZYF0.7 at 700 °C. A decrease in conductivity of BCZYFx during replacement of cerium with a small amount of iron agrees with experimental results of Liu et al. for $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Co_xO_{3-\delta}$ materials [7] and Shimura et al. for iron doped $BaCeO_3$ systems [8]. This behavior is

due to their ability to change the degree of oxidation while capturing electron holes. This leads to a decrease in the concentration of electron holes and, correspondingly, to a decrease in the total conductivity. The values of the activation energy (Ea) of the conductivity measured in humid air were calculated. The Ea values for the samples of BCZYF0 - BCZYF0.2 vary from 0.53 eV to 0.80 eV, which is usually typical for ion transport. With an increase in the iron content in BCZYFx, the values of Ea decrease from 0.42 eV for BCZYF0.3 to 0.08 eV for BCZYF0.7, which is accompanied by an increase in conductivity. Such a behavior indicates a change in the conduction mechanism from predominantly ionic to electronic. In this case, for the materials with an iron content of more than 40 mol%, hole transport is realized along the chains ($–Fe^{4+}–O^{2–}–Fe^{3+}–$).

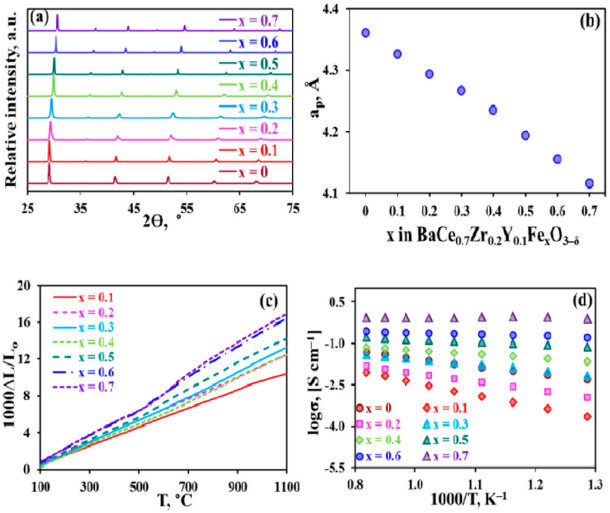


Figure 1. XRD patterns (a), pseudocubic lattice parameter (b), thermal behavior (c) and total conductivity (d) of the BCZYFx materials

The BCZYF0.6 material was selected as a cathode for the PCFC due to it is optimal values of both conductivity and TEC. Fig. 2 (a) presents the results of SEM analysis obtained for the single PCFC. As can be seen from the PCFC's cross-section, all the materials are well-adhered and exhibit uniform thickness. Electrochemical characteristics of the cell composition of wet H_2, Ni – BCZYYb | BCZYYb | BCZYF0.6, wet air are shown on Fig 2(b). The PCFC demonstrates an acceptable power density (250 mW cm^{-2} at 700 °C) and polarization resistance (0.21 Ω cm^2 at 700 °C), which comparable with the literature results (Table 1).

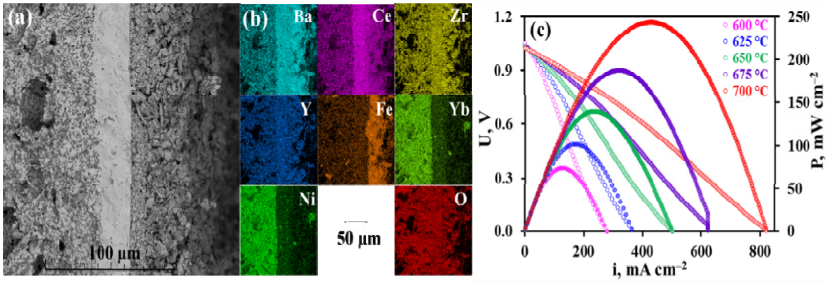


Figure 2. SEM images of the PCFC (a), maps of element distributions through the cross-section of the cell (b), volt-ampere and power density curves of the PCFC (c)

Table 1. Electrochemical characteristics of PCFCs at 700 °C: h is the electrolyte thickness, OCV is the open circuit voltage, R_O, R_p and R_{total} are the ohmic, polarisation and total resistances, P_{max} is the maximal power density. Cathode and electrolyte abbreviations: BCF – $BaCe_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$, $B_{0.9}CFZY$ – $Ba_{0.9}Co_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, BZFxY (x = 0.6 and 0.8) – $BaZr_{0.8-x}Fe_xY_{0.2}O_{3-\delta}$, BZCY – $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$

Cathode	Electrolyte (h, μm)	OCV, V	R_O, Ω cm^2	R_p, Ω cm^2	R_{total}, Ω cm^2	P_{max}, mW cm^{-2}	Ref.
BCZYF0.6	BCZYYb (25 μm)	1.100	0.76	0.21	0.97	250	present work
BCF	BZCY (25 μm)	0.986	0.41	0.17	0.58	395	3
BCF	BZCY (25 μm)	0.960	0.26	0.22	0.48	443	4
$B_{0.9}$CFZY	BZCY (25 μm)	0.960	0.21	0.32	0.53	452	5
BZF0.6Y	BZCY (21 μm)	0.952	0.30	0.35	0.65	322	6
BZF0.8Y	BZCY (39 μm)	0.963	0.60	0.35	0.95	248	

In this work, the effect of iron concentration on the functional properties BCZYFx was investigated. It was established that an increase in average grain size of ceramics, the total conductivity and the thermal expansion coefficient values occurred with an increase in the iron content. Based on the obtained data, the BCZYFe0.6 sample was selected as a cathode material for

PCFC. This PCFC demonstrates relatively high electrochemical characteristics, indicating that BCZYFe0.6 might be a promising cathode material having high chemical compatibility due to the same basic structure with $Ba(Ce,Zr)O_3$ electrolytes and the same constituting ions.

This work was supported by the Grants of the President of the Russian Federation for young candidates (Grant, № МК-1654.2019.3).

References

1. *Fabbri E., Pergolesi D., Traversa E.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2010. V. 11. P. 044301.
2. *Zohourian R., Merkle R., Raimondi G., Maier J.* // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. P. 1801241.
3. *Tao Z., Bi L., Zhu Z., Liu W.* // J. Power Sources. 2009. V. 194. P. 801–804.
4. *Wu Y., Hou J., Gong Z., Miao L., Tang H., Liu W.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 790. P. 551–557.
5. *Wei K., Li N., Wu Y., Song W., Wang X., Guo L., Ling Y.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 18583.
6. *Wu Y., Li K., Yang Y., Song W., Ma Z., Chen H., Ling Y.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 814. P. 152220.
7. *Yang L., Wang S., Lou X., Liu M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 2266–2270.
8. *Shimura T., Tanaka H., Matsumoto H., Yogo T.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 2945–2950.

УДК 546.03

ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ СОЕДИНЕНИЙ $SrScCuS_3$ и $EuScCuS_3$

А.С. Александровский[1], М.В. Григорьев[2], Н.Г. Максимов[3], А.В. Русейкина[2*]

[1]*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия*
[2]*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия*
[3]*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*
**e-mail: adeschina@mail.ru*

Новые сложные сульфиды $SrScCuS_3$ и $EuScCuS_3$ относятся к ромбической сингонии, их кристаллы изоструктурны (пр. гр. Cmcm, структурный тип $KZrCuS_3$), параметры э.я.: a = 3.83413(3) Å, b = 12.8625(1) Å, c = 9.72654(8) Å ($SrScCuS_3$) and a = 3.83066(8) Å, b = 12.7721(3)Å, c = 9.7297(2)Å ($EuScCuS_3$).

Спектр диффузного отражения соединений $AScCuS_3$ (A = Eu, Sc) измеряли с использованием спектрометра Shimadzu UV-3600. Спектры отражения $SrScCuS_3$ и $EuScCuS_3$ представлены на рис.1а. Соответствующие функции Кубелки-Мунка изображены на рис.1б.

Проводились теоретические расчёты электронной структуры для данных сложных сульфидов в рамках теории функционала плотности (DFT). Использовался обменно-корреляционный функционал B3LYP, который учитывает как локальные, так и нелокальные обмены Хартри-Фока. Расчеты проводились в программе CRYSTAL17.[1]

При изучении ИК спектров соединений обнаружена пониженная отражательная способность в ближней инфракрасной области спектра. Это подразумевает наличие поглощения в инфракрасном диапазоне, которое должно отсутствовать в соответствии с теоретическими расчётами зонной структуры у идеальных кристаллических структур. Дополнительное инфракрасное поглощение связано с дефектами кристаллической структуры, которые часто имеют место в сульфидах [2].

Из графиков Кубелки-Мунка оценены значения ширины запрещенной зоны, которые составили 2,24 эВ для $SrScCuS_3$ и 1,63 эВ для $EuScCuS_3$, причем экспериментальное значение для $EuScCuS_3$ довольно близко к оптимальному значению, рекомендованному для фотоэлектрических материалов.

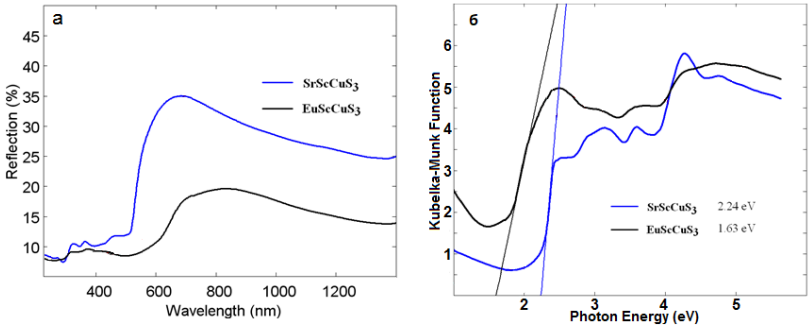


Рисунок 1. а) Спектры отражения $SrScCuS_3$ и $EuScCuS_3$;
б) функции Кубелки-Мунка.

Зонная структура, полученная при расчетах в рамках DFT с функционалом B3LYP, показана на рис.2. Путь в зону Бриллюэна строился через наиболее высоко симметричные точки для ромбической решетки. Путь проложен через Г-Y-T-Z-S-R-Г. Координаты точек: (0,0,0,), (1/2,1/2,0), (1/2,1/2,1/2), (0,0,1/2), (0,1/2,0), (0,1/2,1/2), (0,0,0) соответственно. Рассчитанная ширина запрещенной зоны 2,38 эВ для $SrScCuS_3$ и 2,78 эВ для $EuScCuS_3$. Ширина запрещенной зоны определялась как раз-

ность энергий между вершиной валентной зоны и нижней частью зоны проводимости («HOMO-LUMO»). Расчет проводился для идеальной кристаллической структуры. В этом случае f-орбитали редкоземельного иона были заменены псевдопотенциалом.

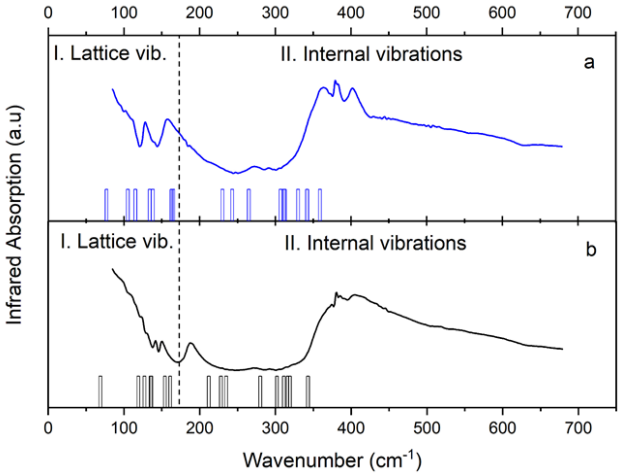


Рисунок 2. Рассчитанные инфракрасные спектры а) $EuScCuS_3$; б) $SrScCuS_3$

Научное исследование выполнено при поддержке программы «УМНИК» в рамках научного проекта № 14977ГУ / 2019.

Список литературы

1. *Stephens P., Devlin F., Chabalowski C., Frisch M.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11623-11627.
2. *Simons J., Steinberg S.* // ACS Omega. 2019. V. 4(13). P. 15721-15728.

УДК 546.05

ВЛИЯНИЕ ПРЕКУРСОРА И СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА СИНТЕЗ ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

К.О. Боброва*, В.Н. Докутович, В.А. Хохлов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: ksuybobrova@gmail.com*

Титанат кальция со структурой перовскита, обладая диэлектрическими свойствами при низких температурах, и являясь нелинейным

диэлектриком, не обладающим спонтанной поляризацией, широко используется в электронных устройствах, приборах связи, а также в качестве перспективного материала для солнечных батарей.

Перспективным методом получения титаната кальция является синтез в термически устойчивых хлоридных расплавах, основанный на взаимодействии оксида титана (IV) с оксидом кальция, растворенным в расплавленной смеси хлоридов кальция и лития:

$$CaO + TiO_2 \rightarrow CaTiO_3 \quad (1)$$

В работе [1] было изучено влияние хлорида щелочного металла на выход продукта $CaTiO_3$. Показано, что количество TiO_2, не вступившего за отведенное время в реакцию и оставшегося в конечном продукте в виде примеси, существенно возрастает с 3 мас.% в случае синтеза в расплаве $0.85CaCl_2$–$0.15LiCl$ до 14 мас.% в расплаве $0.85CaCl_2$–$0.15CsCl$.

В данной работе описаны результаты синтеза титаната кальция в расплавленной смеси $0.85CaCl_2$–$0.15LiCl$, содержащей различные титансодержащие прекурсоры, а также в расплавах $CaCl_2$–$SrCl_2$ и $CaCl_2$–$BaCl_2$.

В качестве титансодержащих прекурсоров использовали порошкообразный оксид титана (IV), жидкий тетраэтоксититан, порошок нитрида титана. Солевую смесь $0.85CaCl_2$–$0.15LiCl$ плавили в алундовом тигле. При температуре 800°C через расплавленную реакционную смесь барботировали воздух в течение 6-8 часов. При этом образуется оксид кальция, хорошо растворимый в соли:

$$CaCl_2 + 1/2O_2 \rightarrow CaO + Cl_2. \quad (2)$$

Титансодержащие прекурсоры загружали в расплав небольшими порциями через равные промежутки времени. При их окислении кислородом воздуха в солевом расплаве образовывался чрезвычайно реакционноспособный диоксид титана:

$$C_8H_{20}O_4Ti + 12O_2 \rightarrow TiO_2 + 10H_2O + 8CO_2 \quad (3)$$

$$2TiN + 2O_2 \rightarrow 2TiO_2 + N_2 \quad (4)$$

Охлажденный до комнатной температуры плав растворяли в дистиллированной воде. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали, высушивали и исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), колебательной спектроскопии (ИК и КРС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Схема установки представлена на рисунке.

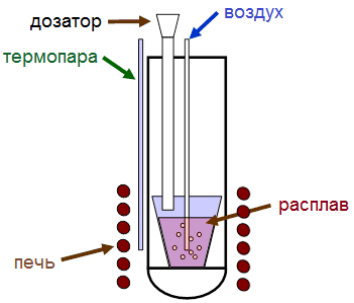


Рисунок. Схема установки для синтеза $CaTiO_3$ в термически устойчивых расплавленных хлоридных смесях.

Показано, что наибольшее количество титаната кальция в продукте при одинаковых условиях синтеза получается при использовании в качестве прекурсора тетраэтоксититана. Однако, в качестве оптимального из исследованных прекурсоров предложен нитрид титана. Он лучше тетраэтоксититана, который реагирует очень бурно, со вспышками пламени, и диоксида титана из-за меньшего количества примесей в продукте синтеза.

Для оценки влияния хлорида щелочноземельного металла на выход продукта $CaTiO_3$ при его синтезе в расплавленных смесях $CaCl_2$–$SrCl_2$ и $CaCl_2$–$BaCl_2$ применяли методику, описанную выше. В качестве титансодержащего прекурсора использовали порошок нитрида титана. Был выбран состав реакционных смесей с мольным соотношением 0.65 хлорида кальция и 0.35 хлорида стронция или бария, при котором солевая смесь будет жидкой при температуре 800°C. В смесях хлоридов щелочноземельных металлов возможно образование титанатов стронция и бария наряду с титанатом кальция.

Для оценки реакционной способности хлоридов щелочноземельных металлов был проведен синтез $MeTiO_3$ в смесях $0.65MeCl_2$–$0.35LiCl$ (Me = Ca, Sr, Ba). Показано, что образование титаната кальция протекает лучше, чем образование титаната стронция (доля титансодержащих примесей во втором случае больше). Титанат бария синтезировать не удалось из-за взаимодействия между BaO и $BaCl_2$ с образованием оксихлорида бария Ba_4OCl_6 [2]. В смесях $CaCl_2$–$SrCl_2$, $CaCl_2$–$BaCl_2$ основным продуктом является титанат кальция, массовая доля примесей уменьшается при переходе от Sr к Ba.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. *Моденов Д.В., Докутович В.Н., Хохлов В.А., Антонов Б.Д.* // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: труды XIV Рос. конф. Екатеринбург: УрО РАН, 2015. С. 245.
2. *Nikolaeva E.V., Zakiryanova I.D., Korzun I.V., Bovet A.L., Antonov B.D.* // Z. Naturforsch. 2015. V. 70. P. 325–331.

УДК 546.05:546.88

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИОННОГО СОСТАВА НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Н.А. Вьюгин[1*], В.А. Хохлов[1,2], В.Н. Докутович[1], К.О. Боброва[1]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: mforhw@gmail.com*

Ниобат и танталат лития являются практически важными акусто- и оптоэлектрическими материалами и сегнетоэлектриками [1, 2]. Изменение их ионного состава может привести к улучшению их эксплуатационных свойств. В частности, частичное или полное замещение ионов лития в этих соединениях кальцием улучшает их фотокаталитическую активность, люминесцентные, микроволновые диэлектрические свойства и др. [3, 4].

Цель настоящей работы - изучить возможность модификации химического состава ниобата и танталата лития методом в хлоридных расплавах.

В качестве реакционных сред – модификаторов были выбраны расплавленные смеси $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт}$, $(0.35CaCl_2–0.65LiCl)$, $(0.80CaCl_2\text{-}0.20LiCl)$ и $(0.40CaCl_2–0.60KCl)$. Эксперименты проводили следующим образом: порошки ниобата и танталата лития, синтезированные методом, описанным в нашей работе [5], выдерживали в солевых расплавах пять часов при температурах 700 либо 750 ^oC в аргоновой или воздушной атмосфере. После опытов охлажденные до комнатной температуры оксидно-солевые смеси растворяли в воде, осадки отделяли фильтрованием, промывали, высушивали и исследовали методами рентгеновской дифракции (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), энергодисперсионного анализа (ЭДА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный химический состав солевых реакционных сред определяли методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Эксперименты по изотермической обработке исходных порошков $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ в расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl пока-

зали, что они не взаимодействуют с этим расплавом, о чем свидетельствовали результаты исследования продуктов реакции методами РФА, СЭМ и ЭДА.

В то же время результаты анализа осадков, полученных после выдержки порошков $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ в расплавах $0.35CaCl_2$-$0.65LiCl$, $0.4CaCl_2$-$0.6KCl$ и $0.80CaCl_2$-$0.20LiCl$ показали, что продукты взаимодействия, содержали соединения кальция CaM_2O_6, $Ca_2M_2O_7$ (M = Nb, Ta) и небольшое количество исходных веществ. При этом концентрация кальций содержащих веществ, как видно из рентгенограмм, показанных на рисунке 1 для модифицированных порошков танталата лития, существенно ниже в образцах, полученных в воздушной атмосфере. Этот эффект был подтвержден исследованием продуктов реакции методами СЭМ и ЭДА, а также результатами элементного химического анализа проб реакционных смесей после опытов.

Результаты исследования продемонстрировали возможность частичной или полной замены ионов лития в кристаллической решетке его ниобата или танталата на ионы кальция и существенное изменение морфологии продуктов гетеровалентного замещения.

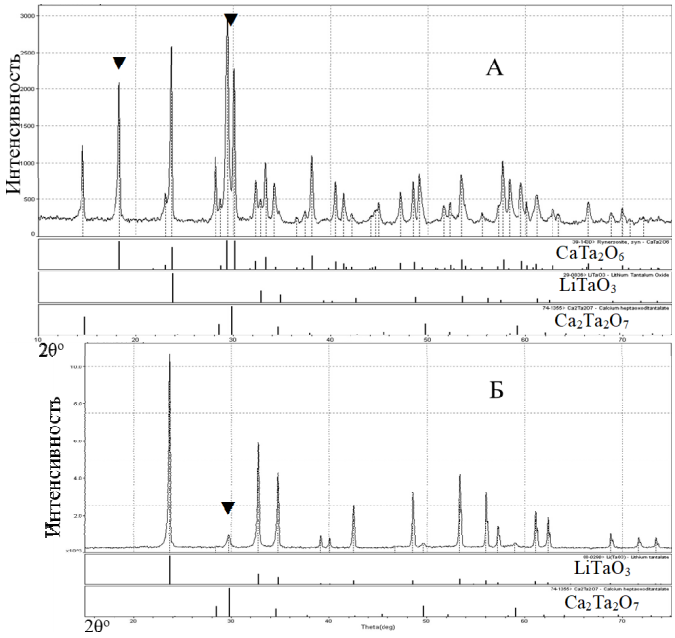


Рисунок 1. Рентгенограммы модифицированных порошков $LiTaO_3$, полученных в расплаве $0.35CaCl_2$-$0.65LiCl$ в аргоновой (А) и воздушной (Б) атмосфере; символом «▼» обозначены основные пики фаз $CaTa_2O_6$ и $Ca_2Ta_2O_7$.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00475а).

Список литературы

1. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинников В.Т.* Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. Санкт-Петербург: Наука, 2002. 302 с.
2. *Weis R.S., Gaylord T.K.* // Appl. Phys. A 1985. V. 37. P. 191– 203.
3. *Hsiao Y.-J., Liu C.-W., Dai B.-T., Chang Y.-H.* // J. Alloys and Compounds. 2009. V. 475. P. 698 – 701.
4. *Subhan F., Azam S., Khan G., Irfan M., Muhammad S., Al-Sehemi A.G., Naqib S.H., Khenata R., Khan S.A., Kityk I.V., Amin B.* // J. Alloys and Compounds. 2019. V. 785. P. 232-239.
5. *Khokhlov V.A., Dokutovich V.N., Viugin N.A., Bobrova K.O.* // Russ. Metall. (Metally). 2019. No. 2. P. 90–96.

УДК 666.189.24: 543.42

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ AgBr И ИОНАМИ Er^{3+}, НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ P_2O_5 И ФТОРИД-ИОНОВ

М.А. Гирсова*, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко, И.Н. Анфимова

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия
**e-mail: girsovama@yandex.ru*

Серебросодержащие стекла, легированные эрбием, обладают уникальными спектрально-люминесцентными свойствами благодаря передаче энергии от наночастиц или ионов серебра к ионам эрбия, что приводит к уширению спектров поглощения Er^{3+} [1, 2].

В данной работе рассматриваются композиционные материалы (КМ), легированные иодидом или бромидом серебра в присутствии или без эрбия, синтез которых был выполнен путем двухстадийной пропитки пористых стекол с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов (далее ПС-НФФ), полученных согласно процедуре [3, 4]. Двухфазное стекло НФФ состава (по анализу, мас. %): 6.11 Na_2O, 23.85 B_2O_3, 69.35 SiO_2,

0.08 |F|, 0.61 P_2O_5 [5] было изготовлено в заводских условиях по технологии варки оптических стекол. ПС-НФФ были получены путем сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазного стекла НФФ в водном 4М растворе HNO_3 при кипячении. Затем ПС-НФФ промывали в дистиллированной воде, подвергали сушке на воздухе и в сушильном шкафу при 120 °С в течение 1 ч (ПС-НФФ-120). В результате были получены матрицы ПС-НФФ-120 со следующими параметрами пор: пористость W = 30 %, удельная поверхность пор $S_{уд.}$ = 55 $м^2/г$, средний диаметр пор D = 12 нм [6]. Значение W определено весовым методом, $S_{уд}$ – методом БЭТ по тепловой десорбции азота при 77 K, значение D рассчитано в соответствии с процедурой [7]. По данным химического анализа базовые ПС-НФФ-120 и кварцоидные (то есть ПС-НФФ-120, спеченные до схлопывания пор при 870 ± 5 °С) стекла (КС) в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером 5–25 х 5–15 х 1.5 ± 0.15 мм) содержат, мас. %: (0.46–0.55) Na_2O, (6.42–6.85) B_2O_3, (92.56–93.09) SiO_2, (0.03–0.04) |F|, следы (≤ 0.01) P_2O_5 [3, 5]. Исследование химического состава синтезированных стекол проводили по стандартным методикам аналитической химии [4, 8]. Синтез КМ был выполнен путем двухстадийной пропитки ПС-матриц. Сначала образцы ПС-НФФ-120 пропитывали в водных растворах (100 или 50 мг/мл) $AgNO_3$ в присутствии или без ионов эрбия (10 мг/мл $Er(NO_3)_3$); затем в водном растворе 0.6 М KBr. Образцы КМ были высушены при 120 °С. При приготовлении растворов для синтеза композиционных материалов использовали реактивы: серебро азотнокислое $AgNO_3$ (хч, 99.9 %), калий бромистый KBr (хч, 99.9 %), 5-водный нитрат эрбия $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (ч, 98 %). Обозначение синтезированных образцов: **50Ag, 100Ag, 100Ag/10Er** – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов, содержащих серебро. Во всех композиционных материалах на основе ПС-матриц, легированных бромидом серебра в присутствии или без ионов эрбия, было определено содержание серебра и щелочных металлов, мас. %: (0.37–0.49) Na_2O, (0.59–0.76) K_2O, (0.86–0.95) Ag_2O методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE of 3000 Series. Содержание других элементов в композитах методами аналитической химии не определяли. Серия образцов КМ была подвергнута термической обработке на воздухе при температурах от 120 до 870 °С с изотермическими выдержками в течение 15–160 мин. Отклонение температуры изотермической выдержки от среднего значения составляло не более ± 10 °С, что обусловлено инерционностью печи. В работе исследованы композиты в зависимости от их состава и от температуры тепловой обработки (Т = 120–870 °С) в сравнении с базовыми стеклами (ПС-НФФ-120, КС-НФФ-120) методом ИК спектроскопии в областях частот 11000–

4000 и 1100–400 см$^{-1}$. ИК спектры пропускания базовых стекол в областях частот 7500–4000 и 1100–400 см$^{-1}$ опубликованы в [5, 9]. Инфракрасные спектры пропускания были получены на спектрофотометре SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) в области частот **1100–400 см$^{-1}$** со спектральным разрешением 4 см$^{-1}$. Измерения проводили при комнатной температуре на образцах в виде таблеток диаметром 13 мм, спрессованных из смеси порошков базовых стекол (ПС-НФФ-120, КС-НФФ-120) или КМ с KBr. Для изготовления таблеток была использована пресс-форма ПФ-13 в условиях вакуумной откачки (давление в вакуумной системе не более 20 мм. рт. ст.). Исследования серебросодержащих КМ методом ближней ИК спектроскопии проведены при комнатной температуре с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 в спектральном диапазоне **11000–4000 см$^{-1}$** со спектральным разрешением 2 см$^{-1}$. Абсолютная погрешность шкалы волновых чисел составляла не более ± 0.1 см$^{-1}$. Измерения проводили на исходных образцах, то есть плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм. В качестве образцов сравнения в данных исследованиях были использованы базовые стекла (ПС-НФФ-120, КС-НФФ-120). Идентификация структурных групп проведена на основании литературных данных [10–15].

Согласно данным ближней ИК спектроскопии (7500–4000 см$^{-1}$) у ПС-НФФ-120 обнаружены полосы при 7315, 7139, 5269, 4532 см$^{-1}$; у КС-НФФ-120 – полосы при 7176, 4663, 4520, 4182 см$^{-1}$ [5]. Полоса при **7315 см$^{-1}$** (обертон валентного колебания (ν) ОН групп (ν(ОН)) и Si–ОН групп (ν(Si–ОН))); полосы при **7176, 7139, 5269 см$^{-1}$** (поглощение ОН групп и молекул воды); полоса при **4663 см$^{-1}$** (ν(B–ОН), где бор находится в тройной координации); полосы при **4532 и 4520 см$^{-1}$** (деформационные колебания (δ) Si–ОН групп (δ(Si–ОН)) и колебания ν(ОН) и ν(Na–ОН) групп); полоса при **4182 см$^{-1}$** (колебания ν(ОН) групп с низкой частой вибрацией решетки) (см. обзор в [5]). Установлено, что для ПС-НФФ-120 и КС-НФФ-120 характерны ИК полосы поглощения при 964, 864, 736, 640, 592 см$^{-1}$ и 952, 864, 720, 640, 604 см$^{-1}$, соответственно [9]. Полосы при **964, 952, 864 см$^{-1}$** (колебания ν (Si–ОН) групп, ν [SiO_4] тетраэдров и ν (Si–O) связей, асимметричные валентные колебания ν_{as} (Si–O–Si) связей); полосы при **736, 720, 640, 604, 592 см$^{-1}$** (симметричные валентные колебания ν_s (Si–O–Si) и ν_s (Si–O) связей). ИК спектры пропускания (в области частот **1100– 400 см$^{-1}$**) композиционных материалов в зависимости от их состава и от температуры тепловой обработки (T = 120–870 °C) представлены на рисунке 1 (на примере двух серий КМ). Полосы поглощения при **952–940, 872–856, 744, 724–712, 648–620 см$^{-1}$** обнаружены у всех серий КМ вне зависимости от условий синтеза (колебания ν (Si–ОН) групп, ν_s (Si–O–Si) и ν_s (Si–O) связей, ν [SiO_4] тетраэдров) (см. обзор в [9]). Полосы поглощения при **756 см$^{-1}$**

(колебания Ag–O–Si связей); **664–660** и **544 см$^{-1}$** (Ag_2O); **612–604** и **576–552 см$^{-1}$** (колебание Ag–O связей); **456 см$^{-1}$** (колебание Ag–O–Ag связей); **564** и **440 см$^{-1}$** (колебание Er–O связей, Er_2O_3) [10–14].

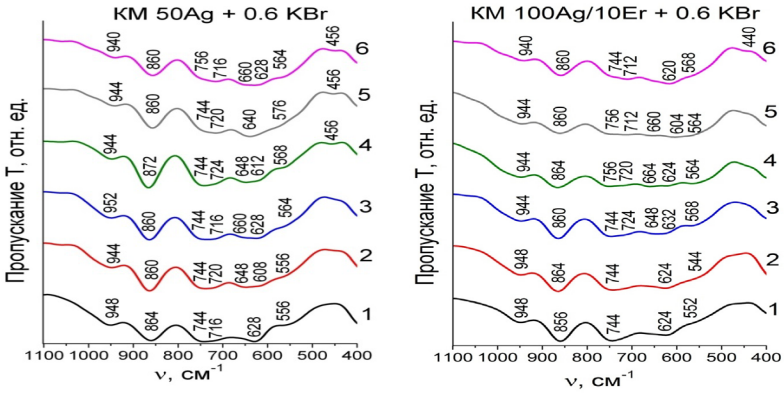


Рисунок 1. ИК спектры пропускания (1100–400 см$^{-1}$) композиционных материалов в зависимости от их состава и температуры тепловой обработки (°С): 1 – 120, 2 – 400, 3 – 500, 4 – 600, 5 – 750, 6 – 870.

На рисунке 2 показаны ИК спектры пропускания КМ (на примере нескольких серий синтезированных образцов) в зависимости от их состава и от температуры тепловой обработки (Т = 120–500 °С) в диапазоне частот 11000–4000 см$^{-1}$. Обнаруженные полосы поглощения при **7332–7330 см$^{-1}$** (ν (OH) групп и ν (Si–OH) групп), **7197–7149** и **5277–5271 см$^{-1}$** (поглощение ОН групп и молекул воды), **4673–4665 см$^{-1}$** (ν(B–OH)), **4530–4522 см$^{-1}$** (δ(Si–OH), ν(OH) и ν(Na–OH) групп), **4194–4182 см$^{-1}$** (колебания ν(OH) групп) (см. обзор в [5]). Следует отметить, что полосы поглощения в области частот ~ 6583–6515 см$^{-1}$ (1519–1535 нм), характерные для ионов эрбия [1], не были обнаружены. Видно, что в области частот 11000–9000 см$^{-1}$ ПС-матрицы обладают высоким пропусканием, а представленные на рисунке 2 КМ – напротив, низким пропусканием. Следует отметить, что с ростом температуры тепловой обработки светопропускание композитов растет. Полос поглощения в указанном диапазоне частот у КМ не обнаружено, а у ПС-НФ-120 установлено наличие одной слабой полосы поглощения при **10480 см$^{-1}$** (~ 954 нм), которая является характерной для валентных колебаний ОН групп [15].

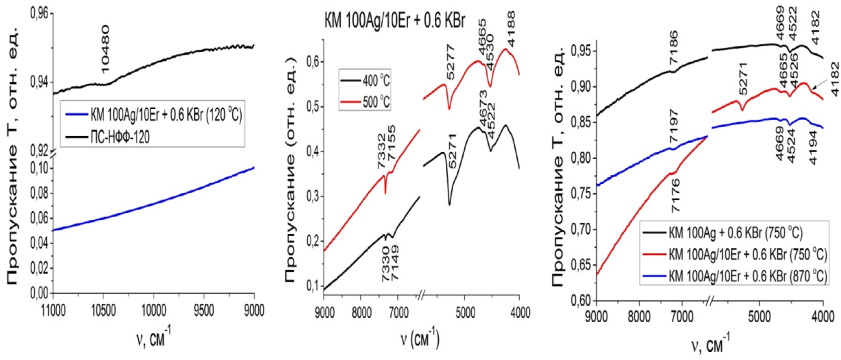


Рисунок 2. ИК спектры пропускания (в диапазоне частот 11000–4000 см$^{-1}$) композиционных материалов в зависимости от их состава и температуры тепловой обработки (T = 120–870 °C).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Гос. регистрация № АААА-А19-119022290087-1).

Список литературы

1. *Moustafa S.Y., Sahar M.R., Ghoshal S.K.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 712. P. 781–794.
2. *Kindrat I.I., Padlyak B.V., Lisiecki R., Adamiv V.T., Teslyuk I.M.* // Opt. Mater. 2018. V. 85. P. 238–245.
3. *Girsova M.A., Antropova T.V., Golovina G.F., Anfimova I.N., Kurilenko L.N., Arsent'ev M.Yu.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 704, article 012004.
4. *Гирсова М.А., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Арсентьев М.Ю., Дикая Л.Ф., Семенова Е.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 5. С. 920–925.
5. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф.* // Физ. хим. стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 599–606.
6. *Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н., Дикая Л.Ф.* // Физ. хим. стекла. 2019. Т. 45. № 6. С. 590–595.
7. *Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф.* // Физ. хим. стекла. 2009. Т. 35. № 6. С. 755–766.
8. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.* // Физ. хим. стекла. 2018. Т. 44. № 5. С. 464–472.
9. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н.* // Физ. хим. стекла. 2020. Т. 46. № 2. С. 164–173.
10. *Ananthamohan C., Hogarth C.A., Theocharis C.R., Yeates D.* // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. P. 3956–3959.

11. *Karthikeyan B.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 114313/1–114313/5.
12. *McDevitt N.T., Baun W.L.* // Spectrochim. Acta. 1964. V. 20. P. 799–808.
13. *Coelho J., Freire C., Hussain N.S.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2012. V. 86. P. 392–398.
14. *Moafi H.F., Ansari R., Ostovar F.* // J. Mater. Environ. Sci. 2016. V. 7. N 6. P. 2051–2068.
15. *Barba M.I., Larrechi M.S., Coronas A.* // Anal. Chim. Acta. 2016. V. 919. P. 20–27.

УДК 666.189.24: 535.37: 543.42

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ХЛОРИДАМИ СЕРЕБРА И МЕДИ, НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

М.А. Гирсова*, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко, И.Н. Анфимова, Т.В. Антропова

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия
**e-mail: girsovama@yandex.ru*

Серебросодержащие стекла, легированные медью, обладают уникальными спектрально-люминесцентными свойствами благодаря формированию различных Ag-Cu биметаллических нанокластеров в зависимости от соотношения серебра и меди в материале [1–3].

В данной работе рассматриваются композиционные материалы (КМ), легированные хлоридами серебра и меди, синтез которых был выполнен путем двухстадийной пропитки матриц из пористых стекол (далее ПС-8В-НТ), использованных нами ранее при синтезе серебросодержащих композитов со смешанными галогенидами в [4, 5]. Базовое двухфазное стекло 8В-НТ состава (по анализу, мас. %): 6.74 Na_2O, 20.52 B_2O_3, 72.59 SiO_2, 0.15 Al_2O_3 [4, 5] было изготовлено в заводских условиях по технологии варки оптических стекол с последующей термообработкой при 550 ^oC для фазового разделения. Образцы ПС-8В-НТ были получены путем сквозного химического травления (выщелачивания) заготовок двухфазного стекла 8В-НТ (в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером 5–25 х 5–15 х 1.5 ± 0.15 мм) в водном 3М растворе HNO_3 при кипячении. Затем ПС-8В-НТ промывали в дистиллированной воде, подвергали сушке на воздухе и в сушильном шкафу при 120 °С в течение 1 ч (ПС-8В-НТ-120). В результате были получены матрицы ПС-8В-НТ-120 со следующими параметрами

пор: пористость W ~ 30 %, удельная поверхность пор $S_{уд.}$ ~ 200 м^2/г, средний диаметр пор D = 3–5 нм [5]. Значение W определено весовым методом, $S_{уд}$ – методом БЭТ по тепловой десорбции азота при 77 K, значение D рассчитано в соответствии с процедурой [6]. По данным химического анализа исходные ПС-8В-НТ-120 стекла содержат, мас. %: 0.30 Na_2O, 3.14 B_2O_3, 96.45 SiO_2, 0.11 Al_2O_3 [5]. Исследование химического состава синтезированных стекол проводили по стандартным химико-аналитическим методикам. Синтез КМ был выполнен путем двухстадийной пропитки ПС-матриц в водно-солевых растворах. Сначала образцы ПС-8В-НТ-120 пропитывали в водных растворах (50 или 100 мг/мл) $AgNO_3$ в присутствии ионов меди (7.5 или 10 мг/мл $Cu(NO_3)_2$); затем в водном 6 М растворе NH_4Cl. Образцы КМ были высушены при 120 °С. При приготовлении растворов для синтеза КМ использовали реактивы: серебро азотнокислое $AgNO_3$ (хч, 99.9 %), медь (II) азотнокислая 3-водная $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (ч, 98 %), аммоний хлористый NH_4Cl (ч, 98 %). Принято следующее обозначение синтезированных образцов: **50Ag/7.5Cu, 100Ag/10Cu** – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов, содержащих серебро и медь. Во всех синтезированных КМ содержание серебра, меди и щелочных металлов составляло, мас. %: (0.15–0.17) Na_2O, (0.01–0.02) K_2O, (0.18–0.30) Ag_2O, (0.01–0.02) CuO (определено методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE of 3000 Series). Содержание других элементов в композитах не определяли. Образцы КМ были подвергнуты тепловой обработке в электрической печи на воздухе при температурах в интервале от 120 до 600 °С с изотермическими выдержками в течение 15–160 мин при различных температурах. Отклонение температуры изотермической выдержки от среднего значения, обусловленного инерционностью печи, не превышало ± 10 °С. Синтезированные композиты были исследованы методом ИК спектроскопии в области частот 11000–4000 см$^{-1}$ в зависимости от их состава и от температуры тепловой обработки ($T_{то}$ = 120–600 °С) в сравнении с исходными стеклами (ПС-8В-НТ-120), включая область частот 7500–4000 см$^{-1}$ (по данным [7]). Исследования проведены при комнатной температуре с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 со спектральным разрешением 2 см$^{-1}$. Абсолютная погрешность шкалы волновых чисел составляла не более ± 0.1 см$^{-1}$. Идентификация структурных групп проведена на основании литературных данных (см. обзор в [7, 8]), [9–13]. Согласно данным ближней ИК спектроскопии (7500–4000 см$^{-1}$) у ПС-8В-НТ-120 обнаружены полосы при 7319, 7130, 6863, 5271, 4541 см$^{-1}$ [7]. На рисунке 1 приведены ИК спектры пропускания синтезированных КМ в зависимости от их состава ($T_{то}$ = 120 °С) в указанном диапазоне частот. Обнаружены полосы поглощения: при **7321–7317 см$^{-1}$** (обертон валентного колебания (ν) ОН групп (ν(ОН)) и Si–ОН групп (ν(Si–ОН))); при **7130,**

7105, 7099, 5271, 5254, 5246 см$^{-1}$ (поглощение ОН групп и адсорбированных на поверхности молекул воды); при **6863, 6842 см$^{-1}$** (поглощение капиллярно-конденсированных молекул воды); при **6373– 6371 см$^{-1}$** (колебания ($\nu_s + \nu_{as}$) ОН); при **5576, 5271, 5254, 5246, 5147см$^{-1}$** (сочетание деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O); при **4572, 4541, 4528 см$^{-1}$** (колебания δ(Si–OH), ν(OH) и ν(Na–OH) групп, ($\delta + \nu$) Si–OH групп); при **10741 см$^{-1}$** (~ 931 нм; колебания ν(OH) групп и поглощение Cu^{2+} ионов).

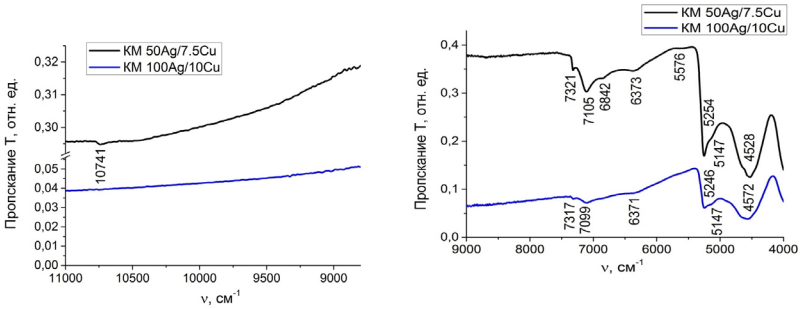


Рисунок 1. ИК спектры пропускания (в диапазоне частот 11000–8800 и 9000–4000 см$^{-1}$) синтезированных композиционных материалов в зависимости от их состава ($T_{то}$ = 120 °С).

Исследования КМ в области длин волн λ = 390–900 нм проводили на спектрофотометре СФ-2000 с шагом съемки 1 нм. Наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм, предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки для спектрального диапазона 190–390 нм составлял ± 0.4 нм, для 390–1100 нм – ± 0.8 нм. При работе в спектральном диапазоне 190–390 нм источником излучения служила дейтериевая лампа, в диапазоне 390–1100 нм – галогенная лампа. Измерения проводили при комнатной температуре. На рисунке 2 приведены спектры оптической плотности КМ в зависимости от их состава и от температуры тепловой обработки ($T_{то}$ = 120–400 °С). У ПС-8В-НТ-120 ранее была обнаружена УФ фундаментальная полоса поглощения (край полосы при 240 нм), характерная для диэлектриков [7]. Обнаружены следующие полосы поглощения: при **407 нм** (плазмонная полоса нанокластеров серебра); при **475, 482, 487 нм** (поглощение молекулярных кластеров серебра); при **558, 564 нм** (плазмонная полоса нанокластеров меди); **704, 708, 733, 762 нм** (поглощение кластеров серебра) [1–3, 14, 15].

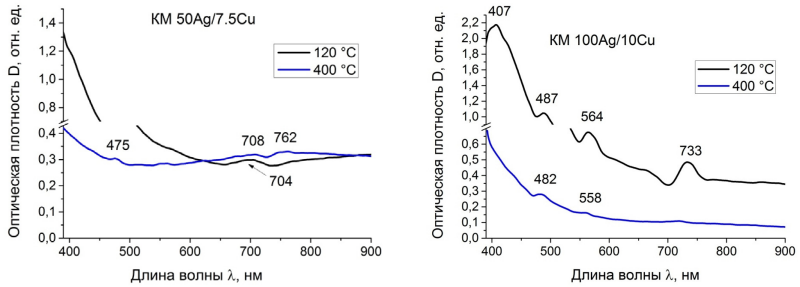


Рисунок 2. Спектры оптической плотности (λ = 390–900 нм) синтезированных композиционных материалов в зависимости от их состава и температуры тепловой обработки.

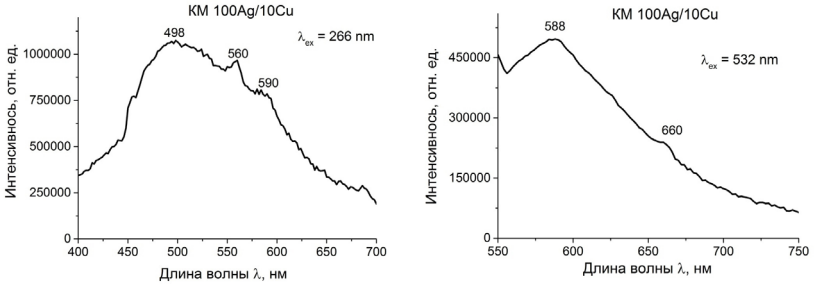


Рисунок 3. Спектры люминесценции синтезированных композиционных материалов в зависимости от длины волны возбуждения λ_{ex} ($T_{то}$ = 120 °C).

Установлено, что НКМ 100Ag/10Cu (см. рисунок 3) обладают сине-зеленой, желто-оранжевой и красной люминесценцией, которая связана с Ag_2, Ag_3, Ag_4 кластерами, Cu^+ ионами и молекулярными кластерами Ag_3Cu_1 (длина волны люминесценции λ_{em} = **498 нм**); с Cu^+ ионами и молекулярными кластерами Ag_3 (λ_{em} = **560 нм**); с присутствием заряженных кластеров серебра: Ag_2^+, Ag_2^{2+}, Ag_3^+, Ag_3^{2+} и Cu^+ ионов (λ_{em} = **588–590 нм**); с наночастицами серебра и Cu^+ ионами (λ_{em} = **660 нм**) [16–20].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-03-01206. Образцы двухфазных и пористых стекол изготовлены в рамках государственного задания ИХС РАН (Гос. регистрация № АААА-А19-119022290087-1).

Список литературы

1. *Inwati G.K., Kumar P., Roos W.D., Swart H.C., Singh M.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 823, article 153820.

2. *Jiménez J.A.* // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 205. P. 518–521.
3. *Kumar P., Mathpal M.C., Prakash J., Jagannath G., Roos W.D., Swart H.C.* // Mater. Res. Bull. 2020. V. 125, article 110799.
4. *Antropova* T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N. // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 401. P. 139–141.
5. *Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A.* // J. Lumin. 2018. V. 193. P. 29–33.
6. *Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф.* // Физ. хим. стекла. 2009. Т. 35. № 6. С. 755–766.
7. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.* // Физ. хим. стекла. 2018. Т. 44. № 5. С. 464–472.
8. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф.* // Физ. хим. стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 599–606.
9. *Acocella J., Tomozawa M., Watson E.B.* // J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 65. P. 355–372.
10. *Kloprogge J.T., Schuiling R.D., Ding Z., Hickey L., Wharton D., Frost R. L.* // Vib. Spectrosc. 2002. V. 28. P. 209–221.
11. *Davis K.M., Tomozawa M.* // J. Non-Cryst. Solids. 1996. V. 201. P. 177–198.
12. *Barba M.I., Larrechi M.S., Coronas A.* // Anal. Chim. Acta. 2016. V. 919. P. 20–27.
13. *Bae B.-S., Weinberg M.C.* // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 168. P. 223–231.
14. *Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г.* // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 308–314.
15. *Girsova M.A., Antropova T.V., Golovina G.F., Anfimova I.N., Kurilenko L.N., Arsent'ev M.Yu.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 704, article 012004.
16. *Sidorov A.I., Prosnikov M.A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2016. V. 372. P. 44–49.
17. *Klyukin D.A., Dubrovin V.D., Pshenova A.S., Putilin S.E., Shakhverdov T.A., Tsypkin A.N., Nikonorov N.V., Sidorov A.I.* // Opt. Eng. 2016. V. 55, article 067101.
18. *Podlipensky A.V., Grebenev V., Seifert G., Graener H.* // J. Lumin. 2004. V. 109. P. 135–142.
19. *Yasumori A., Tada F., Yanagida S., Kishi T.* // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. P. J143–J147.
20. *Hamzaoui H.El., Ouerdane Y., Bigot L., Bouwmans G., Capoen B., Boukenter A., Girard S., Bouazaoui M.* // Opt. Express. 2012. V. 20. P. 29751–29760.

УДК 546.03



УДК 544.225.23

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $SrScCuS_3$

М.В. Григорьев[1], В.А. Чернышев[2], Н.П. Шестаков[3], А.В. Русейкина[1*]

[1]*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
[3]*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия*
**e-mail: adeschina@mail.ru*

Инфракрасный спектр поглощения соединения $SrScCuS_3$ (рис.1) регистрировали в диапазоне 680–85 см $^{-1}$ с использованием спектрометра FTIR VERTEX 80V (BRUKER OPTIK GMBH), оснащенного ИК-датчиком RT-DTGS. Порошок исследуемого сульфида измельчали в агатовой ступке, а затем смешивали с полиэтиленом сверхвысокой молекулярной массы в соотношении 1:10 и прессовали в гранулы толщиной 0.26 мм.

Проведен *ab initio* расчет кристаллической структуры и фононного спектра $SrScCuS_3$ в рамках МО ЛКАО подхода, теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP. Определены частоты и типы фундаментальных мод, из анализа векторов смещений, определена степень участия ионов в ИК модах (табл. 1).

Таблица 1. Вычисленные значения частот колебаний и интенсивностей ИК спектра.

Тип колеб.	$\nu_{расч.}$, $см^{-1}$	$I_{расч.}$, км/моль	Ионы-участники
B_{1u}	69	66	Sr^S, Cu^S, Sc^S, $S1^S$, S2
B_{2u}	119	3	Sr^W, Cu^S, Sc^S, $S1^S$, S2
B_{2u}	127	4	Sr^S, Cu, Sc^S, S1, $S2^W$
B_{3u}	135	167	Sr^S, Cu^S, Sc, S1, $S2^W$
B_{1u}	136	139	Sr, Cu, Sc^S, $S1^S$, S2
B_{1u}	154	150	Sr^W, Cu^S, Sc^S, S1, $S2^S$
B_{3u}	161	361	Sr^S, Cu, Sc^S, $S1^S$, $S2^W$
B_{2u}	212	2097	Sr^W, Cu^W, Sc^S, $S1^S$, $S2^W$
B_{3u}	228	1	Cu^W, Sc^S, S1,S2
B_{1u}	235	1771	Cu^W, Sc^S, S1, $S2^S$
B_{1u}	280	13	Cu^W, Sc^S, S1, $S2^S$
B_{3u}	302	120	Cu^W, Sc^W, S1, $S2^S$
B_{2u}	311	176	Sr^W, Cu, $S1^W$, $S2^S$
B_{3u}	316	670	Sr^W, Cu^W, Sc^S, S1, $S2^W$

Тип колеб.	$v_{расч,}$ $см^{-1}$	$I_{расч,}$км/моль	Ионы-участники
B_{1u}	319	10	Cu, Sc, $S1^S$, S2
B_{3u}	343	0,1	Cu^W, Sc, $S1^S$, S2

Обозначения: «s» означает сильное, а «w» - слабое смещение ионов в моде.

Экспериментальный спектр ИК поглощения хорошо согласуется с расчетным (рис. 1). В низкочастотных ИК модах участвуют все ионы – Sr, Sc, Cu, S.

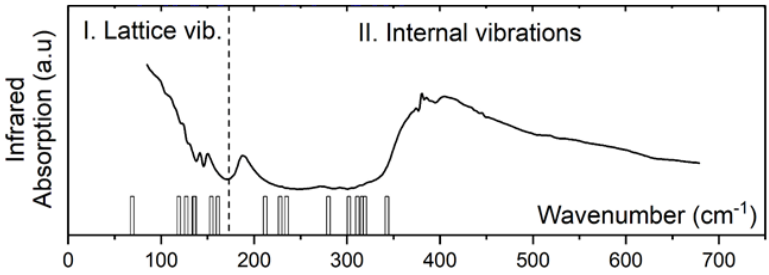


Рисунок 1. ИК спектр $SrScCuS_3$.

Пропускание ИК-излучения в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ исследовали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Для изучения пропускания в ИК-области спектра образец соединения $SrScCuS_3$ измельчался, перемешивался в агатовой ступке с порошком KBr до однородной массы и формовался (метод таблетирования). Смесь помещалась в пресс-форму ПФ13 и прессовалась в таблетку с помощью гидравлического пресса ПГР-400 с усилием 21,3 МПа. На ИК-Фурье-спектре в области волновых чисел 3000–1800 $см^{-1}$ образец соединения является прозрачным для ИК-излучения, что подтверждается отсутствием полос поглощения излучения в этом диапазоне волновых чисел; в интервалах 3800–3000 и 1650–1400 $см^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями гидроксильных групп. Присутствие следовых количеств воды связано с тем, что соединение гигроскопично и в ходе приготовления таблетки имеет контакт с атмосферой.

Научное исследование выполнено при поддержке программы «УМНИК» в рамках научного проекта № 14977ГУ / 2019.

УДК 546.03

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $AScCuS_3$ (A=Eu, Sr)

М.В. Григорьев[1], Д.А. Великанов[2], А.А. Гармонов[1], А.В. Русейкина[1*]

[1]Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
[2]Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия
**e-mail: adeschina@mail.ru*

Низкотемпературная намагниченность соединения $EuScCuS_3$ исследовалась при помощи СКВИД-магнитометра [1] в магнитном поле 10 Э. Измерения проводились для образца, охлаждённого в нулевом поле (ZFC), и охлаждённого в поле 10 Э (FC). Перед измерением образец прессовался в пресс-форме круглого сечения на автоматическом гидравлическом прессе Specac Atlas (давление 1 ГПа, 2 минуты). Масса образца составила 0,062 г. Магнитные свойства $SrScCuS_3$ изучались на вибрационном магнитометре с электромагнитом конструкции Пузея [2]. Перед измерением порошкообразный образец утрамбовывали в цилиндрический контейнер из поливинилхлорида (внешний диаметр 4,2 мм и высота 5,8 мм) с крышкой. Магнитное поле изменяли с шагом 1,59-7,96 кА/м. Сигнал магнитометра от контейнера и крышки измеряли отдельно и вычитали из полного сигнала. Масса образца составила 0,058 г.

На рисунке показаны температурные зависимости массовой намагниченности образца $EuScCuS_3$, измеренной в слабом магнитном поле, и обратной магнитной восприимчивости, рассчитанной из полученных данных.

Линейный рост обратной восприимчивости при температурах выше 10 К соответствует закону Кюри-Вейсса:

$$x^{-1} = C^{-1}\,(T - \theta_W)\,.$$

Аппроксимация этого графика даёт значения 10,2 кмоль·м$^{-3}$·К$^{-1}$ для C^{-1} и 6,38 К для θ_W. Из этого значения C^{-1} можно рассчитать эффективный магнитный момент $\mu_{eff} = 7{,}91\mu_B$. Это близко к теоретическим $7{,}94\mu_B$ для иона Eu^{2+}. Графики на рисунке 1 демонстрируют ферромагнитное поведение образца $EuScCuS_3$, вызванное взаимодействием ионов Eu^{2+}. Температура Кюри – примерно 6,4 К. Сходное поведение и параметры ранее обнаружены и рассчитаны в [3] для $EuLaCuS_3$ и $EuSmCuS_3$. Причина этого сходства заключается в том, что La^{3+} и Sc^{3+} имеют нулевые магнитные моменты, а момент Sm^{3+} почти в десять раз меньше, чем у Eu^{2+}. Сравнение данных представлено в таблице 1.

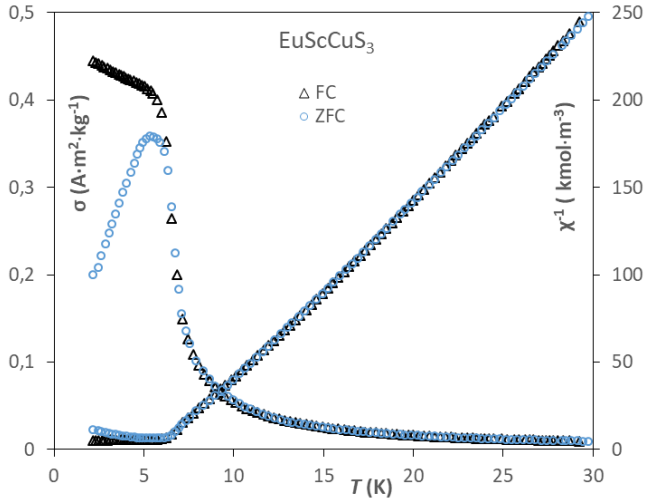


Рисунок. Массовая намагниченность (слева) и обратная магнитная восприимчивость (справа) в зависимости от температуры. Внешнее магнитное поле H = 10 А/м.

Таблица 1. Магнитные параметры соединений $EuBCuS_3$ (B = Sc, La[3], Sm[3]).

Compound	C, K м^3/кмоль		μ_{eff}, μ_B		θ_W, K
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
$EuLaCuS_3$ [3]	0.099	0.099	7.89	7.94	3.6
$EuSmCuS_3$ [3]	0.099	0.100	7.95	7.98	5.3
$EuScCuS_3$	0.098	0.099	7.91	7.94	6.4

В составе $SrScCuS_3$ нет ионов с ненулевым магнитным моментом, поэтому его магнитные свойства определяются соотношением диамагнетизма ионных остовов и парамагнетизма валентных электронов. В эксперименте при комнатной температуре обнаружен результирующий диамагнетизм: $\chi \sim -1 \cdot 10^9$ м^3/моль.

Список литературы

1. *Великанов Д.А.* Пат. 2481591 (Россия). 2013.
2. *Великанов Д.А.* Пат. 2341810 (Россия). 2008.
3. *Русейкина А.В., Великанов Д.А., Гармонов А.А., Григорьев М.В., Пинигина А.Е., Балашов В.В.* // Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам: Тез. докл. III Всеросс. конф. с междунар. участием, посв. 75-летию Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: Новосибирск: ИПЦ НГУ. 2019. С. 269.

УДК 544.463+669.017.165+546.96+546.681+54-386

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СИСТЕМЕ Ga–Ru

Т.Ф. Григорьева[1*], Е.А. Павлов[2], П.А. Витязь[3], Н.З.Ляхов[1]

[1]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*АО Зеленый город, Красноярск, Россия*
[3]*Объединенный институт машиностроения НАНБ, Минск, Беларусь*
**e-mail: grig@solid.nsc.ru*

Рутений – один из самых востребованных металлов в различных отраслях промышленности, он используется в качестве легирующей добавки в сплавах для турбинных лопастей реактивных двигателей и высокотемпературных деталей ракет, и как катализатор для водоочистки космических аппаратов и др.

Рутений химически чрезвычайно инертен, практически не окисляется на воздухе и не взаимодействует с концентрированными кислотами. Традиционный трудоемкий и экологически опасный метод получения ультрадисперсного высокочистого металлического рутения состоит в растворении в кипящей царской водке с последующим образованием аммонийных солей и восстановлением. Известно, что интерметаллические соединения (ИМС) и сплавы растворяются быстрее, чем входящие в их состав инертные металлы, особенно при наличии большой межфазной и межзеренной поверхности [1, 2]. Переход инертного металла в растворимую форму становится возможным в случае, когда одна из компонент ИМС (сплава) хорошо растворяется. Механохимический синтез является эффективным методом формирования ультрадисперсных ИМС, высокие скорости синтеза обеспечиваются при взаимодействии твердого металла с жидким.

Жидкие металлы являются чрезвычайно эффективными поверхностно–активными веществами, способными проникать по межзеренным границам поликристаллического металла, снижая его прочностные характеристики, то работа разрушения твердого металла при контакте с расплавом снижается в сотни раз. Соответственно, при механической активации твердого металла в присутствии жидкого очень быстро идет процесс диспергирования и формирования «свежей» поверхности, а хорошая смачиваемость и растекание для химически взаимодействующей системы ведут к быстрому формированию интерметаллических соединений, то есть вся поверхность твердофазной компоненты становится контактной. Параллельно с диспергированием и образованием интерметаллических соединений идет второй процесс удаления продукта химического взаимодействия твердого металла с жидким за счет трения шаров с образовавшимся интерметаллическим соединением, создавая

тем самым свежую поверхность для последующего взаимодействия ее с жидким металлом. При некотором критическом размере кристаллитов твердого металла скорости диспергирования и трения сравниваются, а затем последняя начинает превалировать, и этот процесс синтеза продолжается до полного расходования жидкого металла.

Этот процесс открывает огромные возможности по замене традиционной, многостадийной, экологически небезопасной «мокрой» химии, обычно сопровождаемой кислыми стоками тяжелых металлов.

Возможности использования механохимического взаимодействия твердого металла с жидким оказались актуальными при переводе химически инертного рутения в растворимую форму.

Целью работы является изучение процесса механохимического синтеза интерметаллических соединений и композитов в системе Ga−Ru, а также кислотного отделения галлия из синтезированных ИМС с целью перевода рутения в растворимую форму.

Механохимический синтез интерметаллических соединений в системе инертный твердый металл (рутений) – активный жидкий металл (галлий) осуществляли в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице.

Для определения степени растворения исходных галлия и рутения, механохимически синтезированных интерметаллических соединений Ga_xRu_y и композитов Ga_xRu_y/Ru проводили их обработку смесью концентрированных кислот (60 мл HCl + 20 мл HNO_3), в течение трех часов, при температуре 75°C. Растворы и нерастворимые осадки соединений исследовали химико-аналитическим методом и методом рентгеноспектрального анализа, соответственно.

Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре XPERT-PRO с использованием излучения CuK_α (длина волны = 1.54051 Å), в диапазоне углов 2θ от 3.0131° до 90.91°, с минимальным шагом 2θ=0.001°.

Морфологические характеристики и элементный состав исходного порошка рутения, а также механохимически синтезированных интерметаллидов Ga_xRu_y и композитов Ga_xRu_y/Ru в системе Ga−Ru до и после обработки смесью концентрированных кислот, были получены на растровом электронном микроскопе JEOL 6601 LV (ускоряющее напряжение 20 кВ, увеличение до ×10000) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭДРМ). Погрешность элементного анализа на ЭДРМ составляла 0.2-0.3 масс. %.

По результатам ЭДРМ содержание Ru составляет 100%.

Расчеты по методу Миедемы показали, что энтальпия смешения в системе Ga−Ru отрицательная и составляет около −8 кДж/моль [3−5]. Согласно [6, 7], для взаимодействующих металлов на контактной поверхности в первую очередь образуется интерметаллическое соединение

с наибольшим содержанием легкоплавкого металла. Соответственно, во взаимодействующей системе Ga−Ru сначала должны образоваться соединения с наибольшим содержанием галлия, и после того, как весь галлий будет израсходован на их формирование, начнется механохимическое взаимодействие ИМС с Ru с образованием интерметаллидов с меньшим содержанием галлия (GaRu) [8].

Результаты рентгенографического исследования образцов, полученных при механической активации смеси галлия и рутения, взятых в расчете на формирование интерметаллида GaRu, представлены на рис. 1. Химическое взаимодействие рутения с галлием начинается уже с 2 мин механоактивации, о чем свидетельствует появление на дифрактограмме слабого дифракционного отражения (311) интерметаллида Ga_2Ru (рис. 1, кривая 1). Заметное количество этой фазы формируется в смеси при активации в течение 14 мин (рис. 1, кривая 2), одновременно на дифрактограмме появляется слабое отражение, которое может быть обусловлено образованием GaRu в результате взаимодействия Ga2Ru с рутением. С увеличением времени активации до 20, 34 и 62 мин вновь образующийся Ga_2Ru расходуется на формирование GaRu, в результате чего интенсивности отражений второй фазы растут (рис. 1, кривые 3-5).

Электронно-микроскопические исследования показали, что после 34 мин МА наблюдается мелкие частицы ~0.2−0.5 мкм, присутствуют агломераты с большим разбросом по размерам: от ~0.5 до 5 мкм.

По данным ЭДРМ в зависимости от времени механической активации в образцах увеличивается содержание железа от 0.5−0.7 до 6−8 масс. % за счет натира с шаров и стенок барабанов.

Предварительные эксперименты по растворению исходных галлия и рутения в смеси концентрированных кислот показали, что галлий растворяется полностью в течение 40 минут. Высокодисперсный порошок рутения не растворяется в вышеуказанных условиях.

По данным ЭДРМ элементное содержание рутения в нерастворимом осадке составило 100 вес. %.

Учитывая, что галлий хорошо растворяется в кислых растворах [9], а рутений после извлечения Ga из интерметаллидов Ga_xRu_y может существенно активнее переходить в растворимую форму [1], было проведено исследование процесса растворения продуктов механохимического взаимодействия рутения и галлия. При переходе из ИМС в кислый раствор рутений окисляется с образованием комплексной кислоты H_xRuCl_y.

Нерастворимый осадок после 34 мин механической активации представляет собой ультрадисперсный порошок со средним размером частиц менее 500−600 нм.

Для металлической системы Ga−Ru показано, что задача перевода химически инертного рутения в растворимую форму может быть решена за счет механохимического синтеза интерметаллических соединений Ru

с жидким Ga и последующего извлечения галлия из них в кислые растворы.

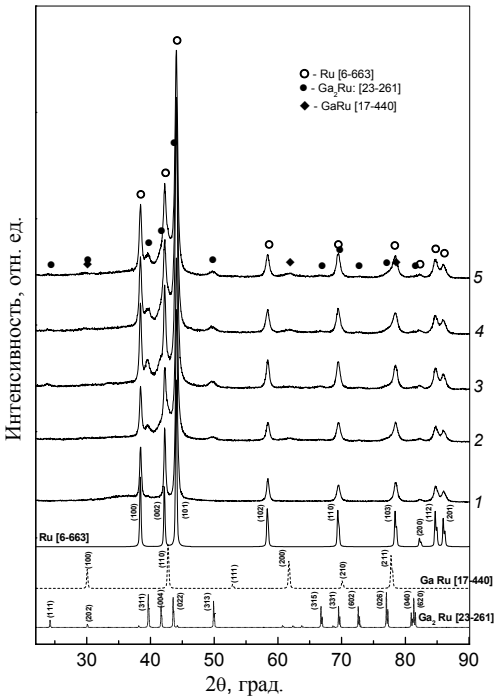


Рисунок 1. Дифрактограммы продуктов механохимического взаимодействия рутения с галлием в зависимости от времени механической активации (мин): 2 (1), 14 (2), 20(3), 34(4), 62 (5).

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХТТМ СО РАН (проект № АААА-А17-117030310277-6).

Список литературы

1. *Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К.* Аналитическая химия платиновых металлов / Под ред. акад. Алимарина И.П. М.: Наука, 1972.
2. *Каковский И.К., Поташников Ю.М.* Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975.
3. *Miedema A.R.* // J. Less-Common Met. 1976. V. 46, No. 1. P. 67−83.
4. *Miedema A.R., de Chatel P.F., de Boer F.R.* // Physica. 1980. V. B 100. P. 1−28.
5. *Bakker H.* // Mater. Sci. Briefings. 1988. V. 1. P. 1−80.

6. *Савицкий А.П.* Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1991.
7. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М: Химия, 1976.
8. *Яценко С.П.* Галлий. Взаимодействие с металлами. М.: Наука, 1974.
9. *Иванова Р.В.* Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973.

УДК 544.6.018.4

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ЦИНКОМ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $LaAlO_3$

А.В. Егорова[1,2*], К.Г. Белова[1,2], И.Е. Анимица[1]

[1]Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: anastasia.obrubova@urfu.ru*

Одной из задач современного неорганического материаловедения является создание новых функциональных материалов для дальнейшего их применения в электрохимических устройствах. Важнейшие требования для таких материалов – это высокая ионная проводимость и химическая стойкость в широком интервале pO_2, pH_2O, pCO_2. В этом отношении хорошо изучены вещества со структурой перовскита.

Так как химическую нестойкость перовскитов по отношению к кислотным газам связывают с присутствием щелочноземельного компонента, перовскиты состава $A^{3+}B^{3+}O_3$ являются перспективными объектами для исследований. Несмотря на то, что наибольшие значения кислород-ионной проводимости достигнуты в системах на основе галлатов, разработка новых соединений на основе алюмината $LaAlO_3$ представляется не менее важной. Алюминат лантана обладает рядом преимуществ: это недорогое сырье с более высокой термодинамической устойчивостью относительно всех перовскитов $A^{3+}B^{3+}O_3$ из-за прочности связи Al-O; а также более широкая $T\text{-}pO_2$ – область ионной проводимости.

Оптимизация транспортных характеристик в перовскитах, как правило, осуществляется за счет акцепторного замещения катионов в A- и/или B- подрешетках. В качестве допанта в настоящей работе используется цинк. Введение цинка в B-подрешетку $LaAlO_3$ будет приводить к образованию вакансий кислорода, так как заряд акцепторной примеси Zn'_{Al} будет компенсироваться появлением соответствующего числа вакансий кислорода $V^{\bullet\bullet}_o$. Кроме того, введение цинка улучшит спекаемость образцов и позволит получить более плотную керамику;

также присутствие цинка, в противоположность щелочноземельным элементам, не приводит к карбонизации керамики, соответственно, позволит увеличить химическую устойчивость.

Поэтому целью данной работы является аттестация физико-химических свойств твердых растворов $LaAl_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$.

Синтез образцов $LaAl_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$ (x=0.0-1.0), проводился по стандартной керамической технологии. Предварительно прокаленные исходные оксиды были смешаны в стехиометрических количествах. Температурный режим синтеза – от 700°С до 1200°С. После каждой стадии термообработки образцы тщательно перетирались в шаровой мельнице в среде этилового спирта в течение 2 ч. Для аттестации структуры использовали метод порошковой рентгеновской дифракции. Рентгенограммы были получены при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuKα – излучении (напряжение 40 кВ, ток 40 мА), съемку проводили в интервале углов 2θ = 10°– 80° с шагом 0.05°θ. Для уточнения кристаллической структуры фаз использовали метод полнопрофильного анализа Ритвельда с применением компьютерной программы FULLPROF и графического инструментария к ней – WinPLOTR. Установлено, что область гомогенности в системе $LaAl_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$ небольшая и ограничивается составом в 10 мол.%. Структурные характеристики твердых растворов приведены в таблице.

Таблица. Структурные параметры твердых растворов $LaAl_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$.

$LaAl_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$	Сингония	Пр. гр.	a, Å
$LaAlO_3$	кубическая	*Pm3m*	3.791
$LaAl_{0.95}Zn_{0.05}O_{2.975}$			3.785(2)
$LaAl_{0.9}Zn_{0.1}O_{2.95}$			3.779(9)

Твердые растворы на основе алюмината лантана имеют кубическую структуру подобную исходной матрице.

Методом гидростатического взвешивания была определена относительная плотность исследуемых образцов. Установлено, что цинксодержащие алюминаты лантана обладают относительной плотностью в 95-99%.

Для исследований электрических свойств образцы были компактированы в виде таблеток. Электропроводность образцов была изучена методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне от 500 Гц до 1 МГц с использованием измерителя параметров импеданса Elins Impedancemeter Z-1000P. Измерение электропроводности проводили в интервале температур 200–1000°С при варьировании параметров в условиях равновесия с T, pO_2, pH_2O.

Спектры импеданса однофазных образцов, приведенные на рисунке 1, состоят из одной полуокружности, исходящей из начала координат, которую можно отнести к объемным свойствам образца, о чём подтверждают небольшие значения объемной емкости $C_{об}$~10^{-11} Ф.

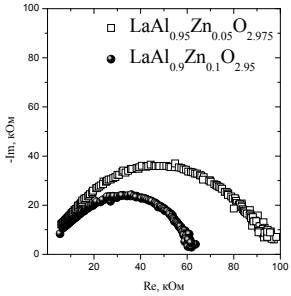


Рисунок 1. Годографы импеданса $LaAl_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$ (x=0.05, 0.1), полученные в сухой атмосфере.

Годографы импеданса были обработаны с использованием компьютерных программ ZView2 и EQUIVCRT. По результатам обработки были построены температурные зависимости электропроводности исследуемых образцов. На рисунке 2 приведены политермы проводимости твердых растворов в сравнении с алюминатом лантана, полученным в рамках настоящей работы, и $LaAlO_3$, исследованных в литературных источниках [1-5].

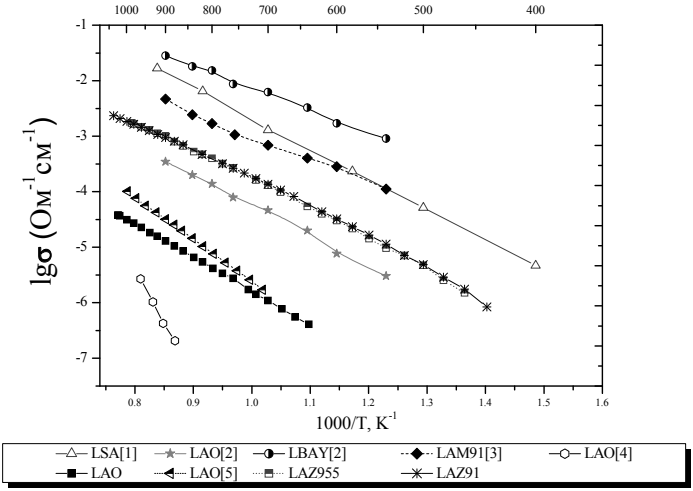


Рисунок 2. Сравнение температурных зависимостей общей электропроводности $LaAl_{0.95}Zn_{0.05}O_{2.975}$, $LaAl_{0.9}Zn_{0.1}O_{2.95}$ и $LaAlO_3$ в сухой атмосфере.

Максимум проводимости наблюдается у образца $LaAl_{0.9}Zn_{0.1}O_{2.95}$. Электрические свойства также были исследованы при варьировании парциального давления паров воды в системе. Обнаружено, что значимого протонного переноса в полученных соединениях не реализуется.

Для разделения общей проводимости на парциальные вклады (ионный и электронный), исследовали электропроводность образца $LaAl_{0.9}Zn_{0.1}O_{2.95}$ при варьировании парциального давления кислорода в интервале температур 500-900^{o}C. Фаза проявляет кислород-ионный тип проводимости с некоторой долей электронного вклада (p-типа), который незначительно увеличивается с увеличением температуры, за счет появления дырочных дефектов в структуре.

Проводили оценку химической устойчивости твердых растворов по отношению к CO_2 и парам H_2O. После длительных измерений во атмосфере с поввышенным парциальным давлением паров воды, образец с x=0.1 был аттестован методом РФА. Установлено, что гидролизного разложения образца не происходит. По РФА предварительно обработанных в потоке газа CO_2 (в соотношении с воздухом (1:1) в течение 18ч.) образцов оценивали химическую устойчивость соединений к воздействию углекислого газа.

Таким образом, в настоящей работе были получены новые фазы $LaAl_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$, область гомогенности ограничена составом с x=0.1. Введение цинка увеличивает общее значение проводимости. Твердые растворы $LaAl_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$ характеризуются высокой относительной плотностью. Кроме того, допирование повышает устойчивость керамики к углекислому газу. Таким образом, допирование цинком может быть альтернативой для акцепторного допирования.

Список литературы

1. *Fu Q.X. et al.* // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1059–1069.
2. *Fung K.-Z., Chen T.-Y.*// Solid State Ionics. 2011. V. 188. P. 64–68.
3. *Chen T.-Y., Fung K.-Z.* // J. of Power Sources. 2004. V.132. P. 1–10.
4. *Silva C.A., Miranda P.E.V.* // J. of Hydrogen energy. 2015. V. 40. P. 10002–10015.
5. *Fabiana M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 5298.

УДК 541.13

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Nd_2NiO_{4+\delta}$ МЕТОДОМ БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ И ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА НА ИХ СТРУКТУРУ

Н.С. Ермолов[1*], С.В. Наумов[2], Е.С. Тропин[2], Д.М. Солодянкина[2], М.И. Власов[2], А.С. Фарленков[2], М.В. Ананьев[2]

[1]*Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: nik.ermolov.1998@gmail.com*

Соединение $Nd_2NiO_{4+\delta}$, при умеренно высоких температурах (500–800°C) является смешанным электронно-ионным проводником. Данный материал обладает хорошей термохимической стойкостью, высокой долей электронной проводимости и, благодаря кислородной сверхстехиометрии, демонстрирует высокие значения кислород-ионной проводимости. Это делает его перспективным материалом для применения в среднетемпературных электрохимических устройствах, в первую очередь в качестве катодного материала в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) [1].

Nd_2NiO_4 – сложный оксид, относящийся к структурному типу K_2NiF_4. Это соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пр. гр. *I*4/*mmm* и параметрами элементарной ячейки a = b ≈ 4.013Å, c ≈ 13.088Å.

В работе [2] различают 3 структурные области в зависимости от содержания избыточного кислорода: $0.067 \leq \delta \leq 0.10$ – квазитетрагональная; $0.10 \leq \delta \leq 0.15$ – диапазон сосуществования квазитетрагональной и орторомбической модификаций; $0.15 \leq \delta \leq 0.224$ – орторомбическая.

Измерения физико-химических свойств сложных оксидов, в основном, производятся на поликристаллических образцах. Свойства, которыми обладают сложные оксиды $Nd_2NiO_{4+\delta}$, носят анизотропный характер, поэтому их исследование желательно производить на соответствующих монокристаллах.

Данная работа посвящена методу бестигельной зонной плавки, который имеет ряд преимуществ перед другими способами синтеза монокристаллов [3]: отсутствие контакта между расплавом и тиглем, возможность управлять кристаллографической ориентацией готового кристалла.

Целью работы является исследование влияния условий роста на кристаллическую структуру монокристаллов $Nd_2NiO_{4+\delta}$.

Синтез поликристаллического образца $Nd_2NiO_{4+\delta}$ был произведен методом Печини. Выращивание монокристаллов проводили на установке бестигельной зонной плавки УРН-2-3П с радиационным (световым) нагревом (МЭИ, Россия). Определение фазового состава было выполнено мето-

дом рентгенографии. Съемку проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-2.0 (в $Cr_{K\alpha}$ излучении хрома). Микроскопические исследования выполнены на растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Определение абсолютной кислородной нестехиометрии проводили методом прямого восстановления образца в водороде с помощью генератора водорода Спектр – 6 (Спектр, Россия). Восстановленный образец подвергался РФА на предмет фазового состава.

В ходе пяти экспериментов было определено, что выращивание на воздухе приводит к появлению вторых фаз в виде оксида никеля и оксида неодима. Высококачественный монокристалл был получен при выращивании в атмосфере кислорода (4 атм). Также было отмечено, что с уменьшением скорости роста происходит уменьшение количества примесных фаз.

Направление роста монокристалла определено путем индицирования дифрактограмм, снятых с плоскостей, перпендикулярной и параллельной направлению роста. На рисунке 1 изображены микрофотографии плоскостей вдоль и поперек роста, на рисунке 2 представлены дифрактограммы, снятые с этих плоскостей. Анализ данных показал, что ось [110] совпадает с направлением роста. Ось [001] перпендикулярна направлению роста.

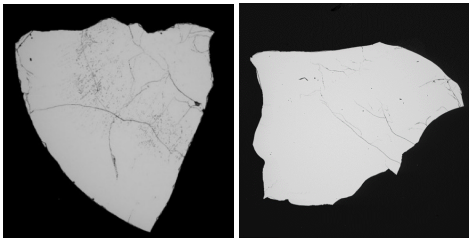


Рисунок 1. Изображение поверхности излома монокристалла $Nd_2NiO_{4+\delta}$ вдоль (слева) и поперек (справа) роста.

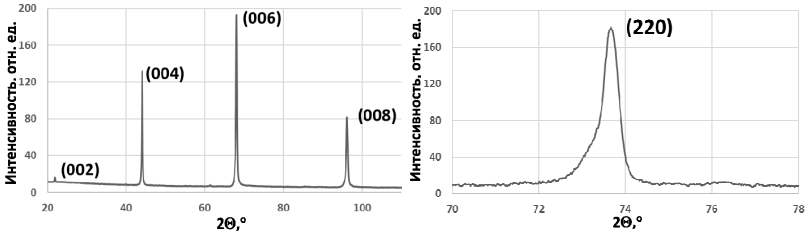


Рисунок 2. Рентгенография поверхности монокристалла $Nd_2NiO_{4+\delta}$ вдоль (слева) и поперек (справа) роста.

Структурные характеристики монокристаллов $Nd_2NiO_{4+\delta}$ представлены в таблице 1. Количественный состав исследуемого образца был

определен усреднением по нескольким точкам. Полученные данные после обработки позволили рассчитать химическую формулу соединения. В качестве условия расчета индексов элементов из их концентраций было принято равенство двум индексам при неодиме. Результаты рентгеноспектрального микроанализа приведены в таблице 2. Поскольку для легких элементов рентгеноспектральный микроанализ дает заниженные результаты, нестехиометрия по кислороду была определена методом восстановления в водороде. Величина δ составила 0.16 для исходного поликристалла и 0.06 для монокристалла номер 5 (таблица 1).

Таблица 1. Кристаллографические характеристики монокристаллов $Nd_2NiO_{4+\delta}$*

№	Фрагмент	Фазы**	Содержание основной фазы, мас.%	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å			Объем элементарной ячейки, Å^3
					a	b	c	
1	Начало	*O*	100	Fmmm	5.443	5.380	12.321	360.888
	Конец	*O*	77.4	Fmmm	5.456	5.383	12.336	360.942
		T	22.6	I4/m2/m2/m	5.453	5.453	12.218	363.414
2	Начало	*O*+Nd_2O_3 – 6%	94	Fmmm	5.460	5.377	12.310	361.425
	Середина	*O*	100	Fmmm	5.463	5.377	12.316	361.784
	Конец	*O*+NiO – 7%	93	Fmmm	5.446	5.382	12.328	361.364
3	Середина	*O*	80	Fmmm	5.373	5.321	12.217	349.339
		T	20	I4/m2/m2/m	5.460	5.460	12.206	363.898
4	Начало	*O*+Nd_2O_3 – 3%	97	Fmmm	5.451	5.389	12.338	362.520
	Конец	*O*	100	Fmmm	5.451	5.387	12.343	362.510
5	Середина	O	100	Fmmm	5.444	5.381	12.342	361.565

*Точность определения параметров составила ± 0.001 Å.
***O* – орторомбическая модификация, *T* – тетрагональная модификация.

Таблица 2. Результаты рентгеноспектрального микроанализа*

Название спектра	Суммарный спектр картины, ат.%	Индекс
Nd	29.43	2.00
Ni	13.41	0.91

*Общая аналитическая точность определения элементов составила ±2%.

Полученные данные позволили рассчитать формулу соединения. Поликристалл соответствует составу $Nd_2NiO_{4.16}$, а монокристалл – $Nd_2Ni_{0.9}O_{4.06}$.

Проанализировано влияние никель-кислородной нестехиометрии на структуру монокристалла $Nd_2Ni_{0.9}O_{4.06}$. Для этого было проведено сравнение зависимости параметров элементарной ячейки от величины δ, полученной в данной работе, с подобной зависимостью из работы [2]. Выращенный монокристалл имеет дефицит никеля. При сравнении поликристалла и монокристалла с разным содержанием никеля и кислорода учитывали среднюю степень окисления никеля в образцах. Средняя степень окисления никеля составила 2.32+ для поликристалла,

$$Nd_2^{3+}(Ni_{0.68}^{2+}Ni_{0.32}^{3+})^{2.32+}O_{4.16}^{2-}, \quad (1)$$

и 2.36+ для монокристалла,

$$Nd_2^{3+}(Ni_{0.64}^{2+}Ni_{0.36}^{3+})_{0.9}^{2.36+}O_{4.06}^{2-}. \quad (2)$$

Величина параметров элементарной ячейки для поликристалла хорошо согласуется с экспериментальными данными работы [2] (рисунок 3). Для монокристалла с дефицитом никеля, параметры элементарной ячейки не соответствуют количеству избыточного кислорода образца без Ni вакансий. В то же время, если анализировать структуру монокристалла по средней степени окисления Ni и доли Ni^{3+}, видно, что значения параметров элементарной ячейки хорошо соответствуют структурной диаграмме на рисунке 3.

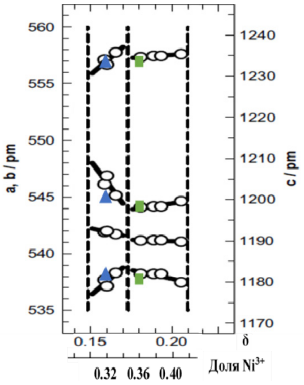


Рисунок 3. Сравнительный анализ зависимостей параметров элементарной ячейки от доли Ni^{3+}: треугольник – поликристалл $Nd_2NiO_{4.16}$; квадрат – монокристалл $Nd_2Ni_{0.9}O_{4.06}$. Фрагмент зависимостей параметров a, b, c от δ цитируется из работы [2].

Следовательно, в процессе роста формируется никель-дефицитный монокристалл, что, по-видимому, связано с выходом Ni из расплава в процессе выращивания $Nd_2Ni_{0.9}O_{4.06}$. Вакансии по никелю в размере 10% существенно не искажают параметры элементарной ячейки, значения параметров близки к стехиометрическому по никелю образцу при близких значениях средней степени окисления Ni.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема “Спин” № АААА-А18-118020290104-2) и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70003.

Список литературы

1. *Pikalov S.M., Vedmid L.B., Filonova E.A., Pikalova E.Yu., Lyagaeva J.G., Danilov N.A., Murashkina A.A.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 801. P. 558–567.
2. *Ishikawa K., Metoki K., Miyamoto H.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2096–2103.
3. *Dhanaraj G.* Springer handbook of crystal growth. Berlin: Springer Heidelberg, 2010.

УДК 544.034:544.032

УЛУЧШЕННЫЕ ЛИТИЙ-ИОННЫЕ БАТАРЕИ И ИХ СВЯЗЬ С ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКОЙ

К.А. Иваничкина[1,*], А.Е. Галашев[1,2] О.Р. Рахманова[1,2], А.С. Воробьёв[1]

[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

[2]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

**e-mail: ksjushajan@gmail.com*

В пересчете на электрическую энергию сжигание 1 дм^3 водорода (при P = 0.1 МПа) дает ~ 3 Вт·ч. Поскольку водородная энергетика – одна из самых перспективных отраслей энергетики, представляет интерес сопоставить с ней эффективность вновь разрабатываемых литий-ионных батарей (ЛИБ), включающих силиценовый анод. Будем исходить из теоретического значения зарядовой емкости силиценового анода (4200 мА· ч/г). Обычное рабочее напряжение ЛИБ составляет 1.5 В. Следовательно, удельная вырабатываемая ею электроэнергия определяется как 6.3 Вт·ч/г. При сгорании чистого водорода может быть получена удельная электроэнергия 67.2 Вт·ч/г (без учета затрат на получение водорода и его доставку). Так как силицен образован атомами Si, то для корректности сравнения будем рассматривать Si_{60} фуллерены в качестве контейнеров для доставки водорода. Наибольшее количество атомов H, которые способен удержать Si_{60} фуллерен составляет 120, т.е. на один атом Si приходится 2 атома H [1]. Тогда с учетом кремниевых контейнеров, доставляющих водород, удельная электроэнергия, получаемая от полного сгорания запасенного H, составит 6.7 Вт ч/г, т.е. приблизительно такую же величину, какую теоретически может создать ЛИБ с силиценовым анодом. Однако, чтобы весь доставленный водород сгорел, необходимо его десорбировать, на что уходит 35.7% высвобождаемой при горении энергии. В итоге, в результате сжигания водорода, доступное для использования количество удельной электроэнергии составит 4.3 Вт ч/г. Опять же без учета затрат на производство самого водорода. Современная станция по производству водорода имеет эффективность 97.3 Вт·ч/г. В итоге, общий КПД локального использования водорода может составить всего 4.4%. В свою очередь, расчеты показывают, что механическая прочность двухслойного силицена ограничивает его теоретическую зарядовую емкость до 33% [2]. Таким образом, при относительно небольших объемах потребляемой электроэнергии использовать ЛИБ даже более выгодно, чем сжигать водород. Настоящее исследование посвящено дальнейшему усовершенствованию анода ЛИБ.

Одной из основных проблем при конструировании ЛИБ высокой мощности является поиск материала анода, который мог бы удовлетворять требованиям высокой емкости и механической прочности в процессе эксплуатации. Главным кандидатом на эту роль выступает кремний. Однако, применение объемного кремния сопряжено с проблемой неустойчивости кристаллического и аморфного кремния к процессу циклирования, выводящему анод из строя. Решением данной проблемы может стать использование композиционного анода, выполненного на основе двухмерного кремния (силицена). Препятствием к этому служит быстрая деградация материала в атмосфере и невозможность использования силицена в отсутствии подложки. Положительным моментом применения металлических подложек является улучшение электронной проводимости силицена вследствие контакта с такой подложкой. Однако, высокая адгезия кремния к большинству металлов отрицательно сказывается на прочности силиценовых листов, а опасность контакта лития с металлической подложкой приводит к усложнению конструкции анода. Выходом может стать облучение композиционных образцов (силицен + подложка) в исследовательском реакторе, то есть выполнение так называемой процедуры нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ). Включение фосфора в кремниевую матрицу может привести к увеличению механической устойчивости, а также улучшить *n*-проводимость материала [3]. Так, при облучении образца тепловыми нейтронами, исходящими из реактора, можно добиться равномерно распределенной по образцу легирующей добавки, по следующему механизму:

$$Si_{14}^{30} + n \rightarrow Si_{14}^{31} - \beta^{-} \rightarrow P_{15}^{31} \quad , \qquad (1)$$

где n – нейтрон, $Si^{31}{}_{14}$ – изотоп кремния, β^{-} – электрон, испускаемый в результате β – распада.

В качестве подложки для двухслойного силицена использованы три слоя никеля ориентации (111). Подложка Ni(111) представляет значительный интерес, т.к. именно на этой подложке достигнута наибольшая среди других используемых металлических подложек (Ag, Al, Cu) заполняемость нелегированного силиценового канала литием. Кроме того, на подложке Ni(111) путем выхода на поверхность избыточного углерода при снижении температуры получают графен – углеродный аналог силицена [4]. Можно предположить, что при использовании НТЛ процедуры будет получена медь из никеля. Однако, в действительности меди можно получить больше, чем по реакции (1), в которой произведена замена Si→P, Ni→Cu. Предположительно это связано с образованием изотопов никеля вплоть до Ni^{62}. Таким образом в никелевой матрице формируется равномерно распределенная легирующая добавка меди.

Моделирование процесса интеркаляции лития в плоский силиценовый канал выполнялось методом классической молекулярной динамики (МД). Степень легирования силицена фосфором в модели составляла 3%, 6% и 9%, в то время как легирование подложки медью всегда соответствовало значению 5.5%. На рисунке 1 представлена полностью литированная система, включающая 3% легирующей P примеси в силиценовых листах и 5.5% созданной Cu примеси в никелевой подложке. Целью моделирования было определение влияния степени легирования на диффузионные свойства лития, интеркалированного в силиценовый канал, а также, определение объемного изменения канала в процессе литизации и механической прочности соответствующих композиционных анодных материалов. Изучение интеркаляции лития показало, что максимальное заполнение силиценового канала литием при его 3%, 6%, 9% легировании фосфором составило: 152, 151 и 116, соответственно. В последнем случае высокая степень содержания P приводила к его смещению внутрь канала и кластеризации. Вследствие этого листы силицена сильно деформировались, что затрудняло продвижение лития вглубь силиценового канала и отрицательно сказывалось на равномерности распределения лития в канале.

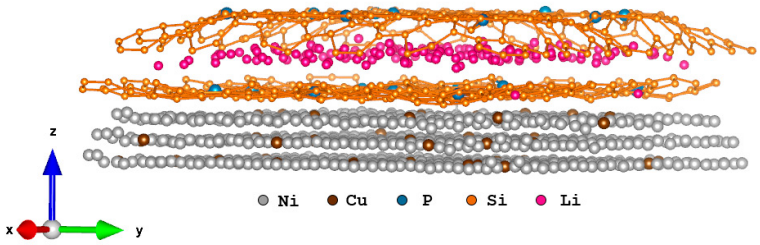


Рисунок 1. Предельно литированная система, включающая 3% легирующей примеси P в силицене и 5.5% меди в никеле, в момент времени 0.456 ns. Число атомов Li в системе составляет 152 атома.

Зависимости коэффициента диффузии $D(N_{Li})$ от заполнения силиценового канала литием представлены на рисунке 2, где также показаны соответствующие зависимости для незатронутых легированием систем «силицен-никель» с аналогичными вакансионными дефектами в силицене. Коэффициенты диффузии лития в допированном силиценовом канале заметно выше, чем в канале из нелегированного силицена. В таблице 1 приведены средние коэффициенты диффузии лития, а также изменение объема силиценового канала, подвергнутого НТЛ и при отсутствии примесей. Отрицательное изменение объема обозначает сжатие силиценового канала.

Таблица 1. Рассчитанные средние значения коэффициента самодифузии лития и изменение объема силиценовых каналов при их предельном заполнении литием

недопированная система				допированная система			
тип дефектов	моно вакансии	бива-кансии	три-вакансии	степень легирования	3 %	6 %	9 %
$\langle D_{Li} \rangle$ (10^{-5} см^2/с)	1.523	1.681	1.791	$\langle D_{Li} \rangle$ (10^{-5} см^2/с)	3.791	5.322	2.731
ΔV (%)	-29.8	-25.4	-17.5	ΔV (%)	+79.7	+68.5	+20.2

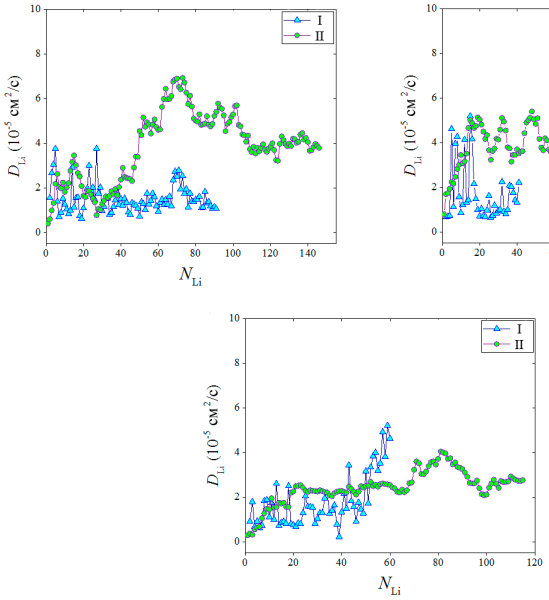


Рисунок 2. Зависимость коэффициента самодиффузии лития от количества Li в силиценовом канале: (а) в присутствии моновакансий и при 3% содержании P; (б) – при наличии би-вакансий и 6% легировании; (в) – с три-вакансиями и 9% допировании фосфором. I – кривая соответствует нелегированной системе, II – кривая соответствует легированной системе.

Обычно локализация допанта в материале происходит преимущественно в местах наличия дефектов. Введенная в силицен легирующая

добавка (фосфор) не остается в пределах силиценового листа, а смещается внутрь канала, не теряя связь с силиценом. При этом наблюдается затягивание дефектов, что позволяет увеличить механическую прочность материала. Кроме того, при допировании силицена фосфором увеличивается емкость сконструированного на его основе анода. Выполненная модификация материала анода улучшает общую емкость и повышает мощность батареи.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда [грант № 16-13-00061].

Список литературы

1. *Galashev A. Y.* // Mol. Phys. 2009. V. 107. P. 2555–2568.
2. *Galashev A. Y., Ivanichkina K. A.* // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 050510.
3. *Shchukin V., Sharafutdinov R.G., Konstantinov V.O.* // Semiconductors. 2019. V. 53. P. 127–131.
4. *Fogarassy Z., Rümmeli M. H., Gorantla S., Bachmatiuk A., Dobrik G., Kamaras K., Biro L. P., Havancsak K., Labar J. L.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 314. P. 490–499.

УДК 538.913; 538.915

КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ УГЛЕРОДНО-АЗОТНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ: ГИПЕРДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

К.П. Катин[1,2*], В.Б. Меринов[1,2], М.А. Гимальдинова[1,2], М.М. Маслов[1,2]

[1]*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия*
[2]*НИИ Проблем развития научно-образовательного потенциала молодёжи, Москва, Россия*
**e-mail: KPKatin@yandex.ru*

Углеродные фуллерены представляют собой полые шарообразные кластеры, образованные sp^2-гибридизованными атомами. Они устойчивы при нормальных условиях и успешно синтезируются уже несколько десятилетий. Аналогичные азотные структуры, содержащие только одинарные N–N связи, теоретически могли бы использоваться как экологически чистые источники энергии, поскольку их превращение в молекулярный азот сопровождается выделением большого количества энергии. Однако азотные фуллерены до сих пор не синтезированы из-за их крайне низкой кинетической устойчивости; некоторые из них нестабильны

даже при нулевой температуре. В то же время углеродно-азотные фуллерены демонстрируют высокую устойчивость и могут быть получены путем распыления графита в атмосфере азотосодержащих газов. Чем ниже процентное содержание азота в таких структурах, нем они устойчивее.

Настоящее исследование направлено на выявление механизма устойчивости и пиролиза фуллеренов с разным содержанием азота. Расчеты проводились при помощи гипердинамического алгоритма [1] в рамках неортогональной модели сильной связи NTBM [2]. В отличии от традиционной молекулярной динамики, гипердинамический подход позволяет достичь макроскопических времен моделирования (1 с. и более) за счет модификации потенциала межатомного взаимодействия. Понижение энергетического барьера между двумя состояниями системы (например, фуллерена и продуктов его распада) приводит к экспоненциальному увеличению скорости перехода между этими состояниями. При этом алгоритм [1] предусматривает сопоставление физического и гипердинамического времени исходя из частоты флуктуаций потенциальной энергии системы.

Как известно, термический распад углеродных фуллеренов начинается с образования дефектов Стоуна-Уэльса [3], сопровождающихся разрывом двух углерод-углеродных связей и последующим образованием двух новых связей. Наши расчеты показали, что аналогичный механизм действует и в случае допированных азотом фуллеренов $C_{k-q}N_q$ ($C = 20 \div 120$; $q = 1 \div 4$), причем дефект формируется путем разрыва и образования преимущественно C–N связей. Таким образом, пониженная устойчивость углеродно-азотного фуллерена объясняется меньшей прочностью углеродно-азотных связей, при этом пиролиз допированных фуллеренов связан с формированием дефектов Стоуна-Уэльса, как и для случая недопированных фуллеренов. Устойчивость углеродно-азотного каркаса определяется взаимным расположением C-N связей: если дефект Стоуна-Уэльса захватывает одновременно две расположенные рядом C–N связи, структура оказывается менее устойчивой; если же C–N связи пространственно разнесены, структура может существовать при нормальных условиях.

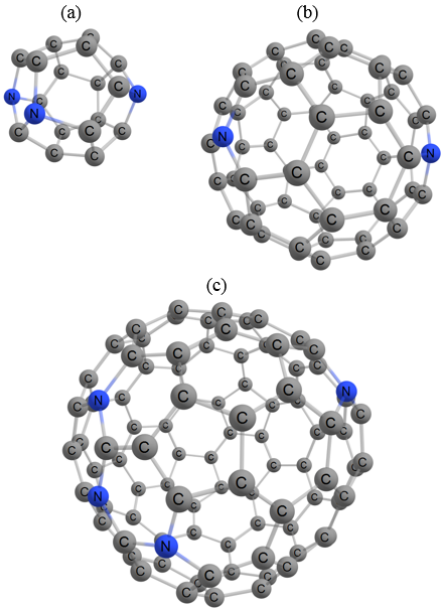


Рисунок 1. Примеры рассматриваемых углеродно-азотных фуллеренов: $C_{17}N_3$ (a), $C_{58}N_2$ (b) и $C_{92}N_4$ (c). Серые и синие шары изображают соответственно атомы углерода и азота.

Полученные результаты позволили объяснить связь между структурой и устойчивостью различных изомеров допированных азотом фуллеренов $C_{k-q}N_q$ и могут быть полезны при химическом дизайне новых углеродно-азотных каркасов с высоким содержанием азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-32-20139 мол_а_вед).

Список литературы

1. *Katin K.P., Grishakov K.S., Podlivaev A.I., Maslov M.M.* // J. Chem. Theory Comput. 2020. V. 16(4). P. 2065–2070.
2. *Maslov M.M., Podlivaev A.I., Katin K.P.* // Mol. Simulat. 2016. V. 42(4). P. 305–311.
3. *Stone A.J., Wales D.J.* // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 128(5-6). P. 501–503.

УДК 544.228

ОДНОСТАДИЙНЫЙ ГИДРОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ

А.В. Кешин, М.Ю. Мацюсь, А.А. Черник

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь.
e-mail: keshin@belstu.by, AlexAChernik@belstu.by

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) считаются очень перспективным материалом для промышленного применения, поскольку они сочетают в себе черты классических наполнителей на основе гидроксида металла, такие как гидроксид магния, такие как монтмориллонит. Другой важной областью спроса в этом контексте является вклад материалов СДГ в качестве потенциальных негалогенированных, нетоксичных антипиренов для полимерных матриц.

СДГ обладают высокой анионообменной емкостью и большой площадью поверхности из-за их структурной конфигурации, что позволяет использовать их в качестве анионных обменников. Эти свойства являются причиной того, что эти материалы очень полезны в качестве адсорбентов для эколого-тревожных анионов, которые развиваются из разбавленных водных потоков отходов.

СДГ образуют типичный класс слоистых материалов, которые часто называют анионными глинистыми минералами. Это широкий класс неорганических слоистых соединений с основным характером и высокой способностью к интеркаляции анионов.

Общая химическая формула для СДГ представляет собой

$$[M_{1-x}^{II}M^{III}(OH)_2]^{x+}(An^-)_{x/n}\cdot yH_2O$$

где M^{II} представляет собой ион двухвалентного металла, например Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+} и т.д .; M^{III} - ион трехвалентного металла, например Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, и т.д.; An^- – анион, например, Cl^-, CO_3^{2-}, NO_3^- и т. д. Анионы остаются в межслойной области.

Важной особенностью СДГ является отсутствие сшивания между катионными слоями, что позволяет межслоевому интервалу расширяться или сжиматься для размещения широкого диапазона межслойных анионов. Следовательно, An^- может представлять собой любой компенсирующий заряд анион (органический или неорганический), например, галогениды (фториды, хлориды и т. д.), оксо-анионы (карбонаты, нитраты и т. д.), оксо- и полиоксометаллаты (дихроматы, $(Mo_7O_{24})^{6-}$, $(V_{10}O_{28})^{6-}$ и т. д.) [1]. Согласно вышеупомянутой формуле (1) СДГ, у представляет

собой количество молекул воды, занимающих участки в межламеллярной области, где нет анионов [2]. Таким образом, различные соединения СДГ могут быть получены путем изменения катионов, их соотношений и межламеллярных анионов.

СДГ могут быть получены из природных источников или могут быть синтезированы как в исследовательских целях, так и в коммерческих целях. В литературе описано несколько методов синтеза СДГ-материалов.

Существует большое разнообразие способов синтеза СДГ, таких как совместное осаждение, золь-гель-метод, метод гидролиза мочевины и гидротермический синтез.

Соосаждение СДГ можно рассматривать как одновременное осаждение $M(OH)_2$ и $M(OH)_3$, где в качестве прекурсоров используются соли металлов. В качестве осаждающих агентов могут быть использованы различные соединения: смесь щелочи и соответствующего карбоната металла, сама щелочь или аммиак [3]. Использование щелочей или аммиака в качестве осадителя требует наличия соответствующего карбоната металла (Na_2CO_3, K_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$) с получением карбонатной формы слоистого двойного гидроксида. Осаждение нитратов металлов щелочью приводит к образованию как нитратных, так и карбонатных форм СДГ из-за высокой селективности карбонатных анионов к межламеллярным доменам СДГ [4]. Трудно исключить присутствие CO_2 в воздухе и получить чистую нитратную форму СДГ. Один из способов интеркалирования данного аниона, за исключением карбоната, – работать в условиях отсутствия CO_2 [5]. Для получения хорошо кристаллизованного гидроталькита параметры осаждения должны быть оптимизированы для каждого соединения.

Для получения более структурированных СДГ применяются другие методы методы. Например – гидротермическая кристаллизация, в ходе которой протекает кристаллизация промежуточного аморфного оксида трехвалентного металла ($M_2^{III}O_3$) в присутствии заданного оксида двухвалентного металла ($M^{II}O$), создающего комбинацию двух разных типов валентности среди оксидов. Роль $M^{II}O$ заключается в качестве кристаллизатора, относительно которого протекает процесс. Промежуточный оксид $M_2^{III}O_3$ представляет собой аморфный гидратированный оксид соответствующего компонента трехвалентного металла СДГ, тогда как кристаллизатор $M^{II}O$ действует как реактивный и основной оксид соответствующего двухвалентного металлического компонента. С практической точки зрения синтез фактически представляет собой гидротермическую обработку водной суспензии двух оксидов металлов, замкнутом сосуде при высокой температуре в течение нескольких дней.

Однако несмотря на ряд преимуществ этих методов (высокая кристалличность, точное молярное соотношение компонентов в составе

СДГ и т.д.) они трудозатратны. В следствии чего их применение в промышленности, для получения смешанных двойных гидроксидов в качестве защитных покрытий становится нецелесообразным.

Исходя из этих предпосылок был предложен одностадийный метод синтеза СДГ непосредственно на поверхности металла. Суть данного метода заключается в том, что источником катионов трехвалентного металла является поверхность, на которую осуществляется нанесение покрытия, а гидротермическая обработка проводится в реакционной среде, содержащей катионы двухвалентного металла.

Так предварительно подготовленный образец, выполненный из алюминия или его сплава, помещался в реактор содержащий водный раствор соли двух валентного металла в виде нитрата или карбоната этого металла. Далее реакционная смесь нагревается до 60–80°С с последующим доведением значения pH до 7-7,5 раствором аммиака, избегая образования нерастворимого осадка.

Продолжительность гидротермического синтеза зависит от скорости осаждения на поверхности СДГ, значения pH и температуры. Как показала серия опытов по синтезу Ni-Al-СДГ, при температуре 80°С и значении pH = 7, в растворе содержащем анионы NO_3^-, на сплаве АД1. На поверхности металла образуется не растворимый окрашенный осадок, обладающий низкой кристалличностью. Положительность синтеза варьировалась в промежутке от 1 до 12 часов, однако увеличение времени обработки свыше 4 часов не показало повышения толщин конечного покрытия, но было отмечен рост кристалличности и возникновение внутренних напряжений в объеме СДГ.

Рассматривая влияние покрытия Ni-Al-СДГ на коррозионную устойчивость сплава АД1 в хлоридсодержащих коррозионных средах, был отмечен существенный рост коррозионной стойкости. Эта тенденция выражалась в значениях мгновенных токов коррозии и скорости коррозии, полученных методом EFM и FRA анализа.

Список литературы

1. *Peng D. et al.* // Progress in Natural Science. – 2006. – Vol. 1, № 6. – P. 573–579.
2. *Galejova K. et al.* // Chemical Papers-Chemicke Zvesti. – 2009. – Vol. 4, №3. – P. 172-179.
3. *Tiyaga B. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. – 2008.– Vol. 47, № 9. – P. 9588–9595.
4. *Miyata S. et al*. // Clays Clay Miner. – 2003. – Vol. 31, № 5. – P. 305–311.
5. *Tamura H.* // Solid State Ion.– 2004. – V. 172, № 3. – P. 607–609.

УДК 541.13

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИК

А.Л. Козловский[1*], Д.И. Шлимас[1]

[1]Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
**e-mail: p.p.petrov@ihte.uran.ru*

На сегодняшний день применение термоядерных реакций ограничено не только сложностями, связанными с конструкцией термоядерных реакторов, но количеством трития, содержание которого на данный момент составляет не более двадцати килограмм [1-3]. В свою очередь применение литийсодержащих керамик, таких как Li_2TiO_3, Li_4SiO_4, Li_2ZrO_3 в качестве умножителей трития в процессе термоядерных реакций является одним из решений данной проблемы. При этом использование литийсодержащих керамик с большой концентрацией лития позволяет размножать тритий практически бесконечно, а также высвобождать тритий с минимальными рисками для деструкции реактора. Однако образование гелия в структуре в виду его низкой растворимости и большой активности может привести к его накоплению и формированию устойчивых гелиевых включений, которые способны привести к существенному снижению производительности высвобождения трития из структуры керамик. На основании вышесказанного целью данной работы было проведение исследования синтеза литийсодержащих керамик типа Li_2TiO_3, а также изучение их устойчивости к гелиевому распуханию после облучения с дозами 1-5x10^{17} ион/см^2, которые характерны для процессов блистерообразования и свеллинга.

Синтез Li_2TiO_3 керамик проводился с применением метода твердофазного синтеза совмещенного с термической обработкой и последующим прессованием образцов. В качестве исходных компонент использовались TiO_2, $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ (99.99 % Sigma Aldrich) в равных стехиометрических соотношениях. После интенсивного перетирания исходных компонент в агатовой ступке полученная смесь отжигалась в муфельной печи при температуре 800°C в течение 5 часов, остывание образцов происходило вместе с печью в течение 24 часов. После обжига полученные образцы прессовались в таблетки диаметром 7 мм и толщиной 1 мм.

Облучение образцов производилось на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (г. Нур-Султан, Казахстан) ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ и флюенсами облучения 1-5x10^{17} ион/см^2. Облучение производилось в вакууме с использованием водоохлаждаемой мишени, температура которой поддерживалась в пределах 25-30°C.

На рисунке 1а-в представлены данные изменения морфологии приповерхностного слоя керамик в процессе облучения. В случае облучения дозой $1x10^{17}$ ион/см^2 не наблюдается каких-либо существенных изменений морфологии поверхности керамик, что свидетельствует о стойкости к облучению при таких флюенсах. Однако увеличение флюенса до $3x10^{17}$ ион/см^2 приводит к частичному дроблению зерен и образованию аморфноподобных включений, наличие которых может быть вызвано процессами плавления или деградации приповерхностного слоя в результате накопления гелия в структуре керамик. Дальнейшее увеличение дозы облучения приводит к образованию больших оплавленных областей, которые окружены мелкими дендритоподобными образованиями. Согласно расчетным данным длины пробега ионов гелия в структуре керамик с использованием программного кода SRIM Pro 2013, максимальная длина пробега ионов составила 330-350 нм, что соответствует приповерхностному слою, который наиболее подвержен воздействию внешних факторов.

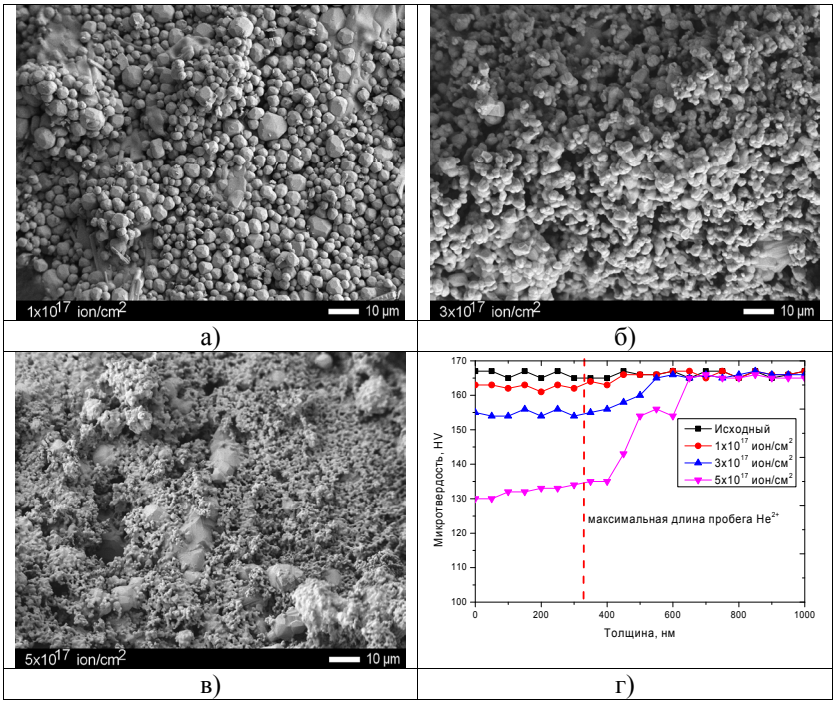


Рисунок 1. РЭМ изображения морфологии поверхности Li_2TiO_3 керамик после облучения: а) $1x10^{17}$ ион/см^2; б) $3x10^{17}$ ион/см^2; в) $5x10^{17}$ ион/см^2; г) График изменения твердости приповерхностного Li_2TiO_3 керамик в зависимости от дозы облучения

Формирование большого количества дефектов в структуре приповерхностного слоя за счет накопления гелия в структуре керамик приводит к его деградации, обусловленной большими энергетическими потерями гелия способных образовать большое количество вторичных дефектов, дальнейшая эволюция которых заключается в трансформации кинетической энергии в тепловую энергию, способную инициировать процессы перекристаллизации структуры, а также дробление зерен в результате накопления дефектов на границах зерен. Все эти факторы оказывают существенное влияние на прочностные свойства керамик, динамика изменения которых представлена на рисунке 1г. Измерение твердости приповерхностного слоя проводилась с применением метода наноиндентирования, в качестве интендентера использовалась пирамида Виккерса при переменной нагрузке.

Как видно из представленных данных наибольшее падение твердости приповерхностного слоя происходит при дозе облучения $5x10^{17}$ ион/см^2, при этом глубина снижения твердости несколько превышает максимальную длину пробега ионов гелия в структуре керамик, что может быть обусловлено каскадными эффектами, проникающими на достаточно большую глубину, чем длина пробега ионов гелия. Также стоит отметить, что при дозах $1x10^{17}$ ион/см^2 и $3x10^{17}$ ион/см^2 изменение твердости приповерхностного слоя минимально.

Список литературы

1. *Hanaor D.A.H., et. al.* // J. Nucl. Mater. 2015. V. 456. P. 151-161.
2. *Xiang M., et. al.* // J. Nucl. Mater. 2015. V. 466. P. 477-483.
3. *Hoshino T., et. al.* // J. Nucl. Mater. 2011. V. 417. P. 684-687.

УДК 669.26’27:621.762.242

ВЛИЯНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ W-Cr ПРИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ Cr_2WO_6

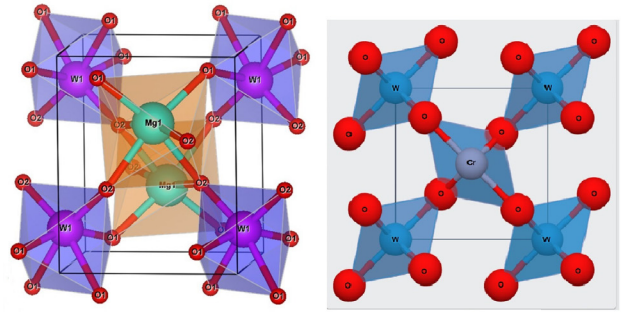
В.Н. Колосов *, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия
**e-mail: v.kolosov@ksc.ru*

Сплавы W-Cr являются перспективными высокотемпературными материалами, обеспечивающими комплекс уникальных свойств готовых изделий: жаропрочность, тугоплавкость, высокую химическую и

коррозионную стойкость при высоких температурах в агрессивных средах [1]. Однако взаимная диффузия вольфрама и хрома очень низкая, и поэтому трудно приготовить сплавы спеканием порошков [2]. Одним из способов улучшения спекаемости порошков является повышение их удельной поверхности, путем снижения размера зерна компонентов до наномасштаба. По сравнению с микрокристаллическими порошками спекание наноразмерных порошков происходит при существенно более низких температурах [3]. Авторами [4] исследовано поведение спекания и циклического окисления наноструктурированных сплавов W-Cr с 30, 50 и 60 ат.% Cr, полученных высокоэнергетическим размолом. Установлено, что сопротивление окислению при экспонировании на воздухе при 800 °C наиболее высокое в сплаве $W_{0.4}Cr_{0.6,}$ тогда как при 1000 °C и 1200 °C, сопротивление окислению выше для сплава $W_{0.5}Cr_{0.5}$. Недостатком метода механического размола является долговременное потребление энергии и загрязнение порошка измельчающей средой.

Представляет интерес изучить возможность получения наноразмерных порошков смеси W-Cr с большей удельной поверхностью другими методами. Значительное увеличение удельной поверхности порошков тугоплавких металлов VI группы может быть достигнуто восстановлением их двойных оксидов металлов парами магния или кальция [5-7]. Это обусловлено тем, что восстановление происходит в объеме частицы и продукт восстановления представляет собой чередование прослоек оксида металла-восстановителя (MgO или CaO) и частиц металла. Наличие в составе прекурсора оксида MgO или CaO увеличивает количество прослоек. Возрастает число пор и, соответственно, увеличивается удельная поверхность порошков. В частности, были получены порошки вольфрама с поверхностью на уровне 40 $м^2 \cdot г^{-1}$ восстановлением вольфрамата $MgWO_4$ парами магния [7]. Это соединение имеет моноклинную структуру с параметрами ячейки a=4.6723 Å, b=5.7731 Å, c=4.8519 Å, α=γ=90°, β=89.0652° и V=130.8556 $Å^3$ [8] (Рис. 1а). Было предположено, что если выбрать прекурсор с похожей по строению структурой, в которой магний будет замещен хромом, то, при его восстановлении можно ожидать получения смеси порошков W-Cr также с большой величиной удельной поверхности. В качестве такого прекурсора было выбрано оксидное соединение Cr_2WO_6 со структурой трирутила, имеющее параметры ячейки a=4.666 Å, b=4.666 Å, c=9.087 Å, α=β=γ=90° и V=197.875 $Å^3$ [9, 10] (Рис. 1б). Для этой структуры углы α и γ такие же, как для $MgWO_4$, а параметры a, b и угол β различаются незначительно. Объем элементарной ячейки Cr_2WO_6 больше в 1.5 раза за счет параметра c.



а б

Рисунок 1. Элементарные ячейки кристаллов $MgWO_4$ [8] (а) и Cr_2WO_6.

В качестве исходных компонентов для синтеза Cr_2WO_6 использовали Cr_2O_3, полученный прокалкой на воздухе $(NH_4)_2Cr_2O_7$ («чда»), и WO_3 («ч»). Шихту готовили смешиванием соответствующего стехиометрии количества простых оксидов в шаровой мельнице в течение 6 ч. Полученную смесь спекали при температуре 800 °С в течение 6 ч. После первого спекания была получена смесь соединений с содержанием 85 % WO_3 и 15 % $CrWO_3$. Для синтеза Cr_2WO_6 проводили повторное спекание при температуре 1000 °С. Восстановление Cr_2WO_6 вели в атмосфере паров Ca (ТУ 083.5.290-92, АО “ЧМЗ) или Mg («М95») и Ar (“ВЧ”) на установке, подробно описанной в [5].

Навески Cr_2WO_6 загружали в металлические тигли, которые устанавливали в контейнер над емкостью с Ca или Mg. Над тиглями находился экран, расстояние от которого до поверхности Cr_2WO_6 составляло 30 мм. Реакционный стакан закрывали крышкой с отверстием для ввода термопары. Сборку помещали в реторту-реактор из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, заполняли аргоном и нагревали до требуемой температуры при закрытой крышке реакционного стакана. При температуре 750–870 °С реактор вакуумировали до остаточного давления аргона 5–10 кПа и в этих условиях вели восстановление в течение 5 ч. Продукты восстановления обрабатывали 10 %-ным раствором HCl (“х. ч.”) для удаления CaO и MgO. И затем отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Порошки сушили на воздухе при температуре 80 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD6000 (CuKα-излучение). Удельную поверхность и пористость порошков измеряли соответственно методами БЭТ и BJH на приборе TriStar II 3020 V1.03.

Восстановление Cr_2WO_6 проходит согласно реакциям (1) и (2) и в выбранном интервале температур сопровождается значительной убылью энергии Гиббса (таблица).

Таблица. Термодинамические характеристики реакций восстановления кальцием и магнием соединения Cr_2WO_6.

Реакция	$-\Delta H_{реак.}$, кДж·моль$^{-1}$	$-\Delta S_{реак.}$, Дж·(моль·К)$^{-1}$	ΔQ_{298}, кДж·кг$^{-1}$	$-\Delta G_{1023}$, кДж·моль$^{-1}$	$-\Delta G_{1143}$, кДж·моль$^{-1}$
$Cr_2WO_6 + 6Ca$-= $2Cr+W + 6CaO$ (1)	2739	168	4389	2567	2547
$Cr_2WO_6 + 6Mg$ = $2Cr+W+ 6MgO$ (2)	2395	885	4536	1489	1383

Вид тиглей с реакционной массой после восстановления Cr_2WO_6 кальцием и магнием приведен на рисунке 2. При всех исследованных режимах после восстановления кальцием на внутренней боковой поверхности тигля выше уровня загрузки, на поверхности реакционной массы и стороне экрана, обращенной к прекурсору, отчетливо проявляются отложения оксида кальция (рисунок 1а, б). С повышением остаточного давления в реакторе количество отложений CaO на поверхности реакционной массы и экране увеличивалось.

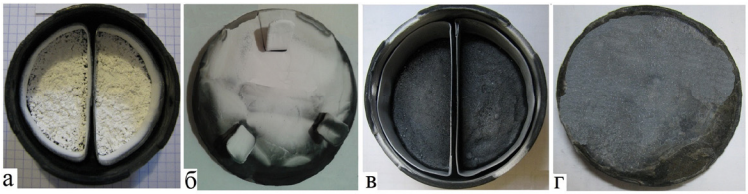


Рисунок 2. Тигли с продуктами реакции (а, в) с соответствующими экранами (б, г) после восстановления Cr_2WO_6. Восстановители: Ca (а, б), Mg (в, г); температура в реакторе 860 °С, остаточное давление 10 кПа.

Поскольку после восстановления Cr_2WO_6 большая часть CaO находилась в виде отложений вне зоны реакции, и содержание его в основной массе продукта в тигле было незначительным, то в этом случае можно предположить, что процесс восстановления в значительной мере проходит по типу электронно-опосредованной реакции (ЭОР) [11]. С точки зрения переноса заряда Cr_2WO_6 при высокой температуре представляет собой электропроводящую среду, способную обеспечить перенос электронов. Он является полупроводником р-типа [12]. Таким образом, имеется замкнутая цепь, включающая восстанавливаемое соединение и металлические детали аппаратуры, обеспечивающая перенос электронов. Находящиеся в парообразном состоянии атомы кальция, сталкиваясь со стенками тиглей, его крышкой и поверхностью восстанавли-

ваемого материала отдают электроны, которые по цепи поступают в зону реакции и восстанавливают ион металла. Для соблюдения электронейтральности ион кислорода должен переместиться к иону металла восстановителя. Переносчиком иона кислорода в определенных условиях, которые обеспечиваются высоким тепловым эффектом реакции восстановления (1) становится среда инертного газа Ar. Так образуются наблюдаемые в эксперименте отложения слоев CaO вне зоны реакции. После восстановления Cr_2WO_6 магнием продукт в тиглях представлял собой гомогенную смесь, практически соответствующую стехиометрическому соотношению реакции (2). Таким образом, при использовании в качестве восстановителя магния при исследованных режимах, восстановление Cr_2WO_6 идет, в основном, при непосредственном физическом контакте между ним и магнием, о чем свидетельствует очень тонкий слой оксида магния на поверхности реакционной массы и на экране (рисунок 2в, г).

Согласно данным РФА, отмытый порошок в обоих случаях содержал механическую смесь Cr и W. Удельная поверхность порошков W-Cr, полученных восстановлением магнием Cr_2WO_6 составляла 43-47 $м^2 \cdot г^{-1}$, что в 2 раза превышает поверхность порошков, полученных восстановлением в аналогичных условиях парами кальция. При восстановлении магнием с повышением остаточного давления в реакторе удельная поверхность порошков металлов увеличивается. Эта зависимость обусловлена тем, что повышение остаточного давления снижает скорость испарения магния и, тем самым, уменьшает количество его паров. Поэтому повышение давления приводит к снижению температуры реакционной массы. Оксид магния, образующийся в результате восстановления, остается в зоне реакции. При восстановлении Ca с повышением остаточного давления в реакторе удельная поверхность порошков металлов уменьшается. Такая зависимость обусловлена уменьшением количества прослоек CaO в структуре восстановленных частиц металла за счет протекания восстановления по типу ЭОР. Это способствует коагуляции первичных частиц металла и является причиной снижения удельной поверхности порошков. Рост удельной поверхности происходит в основном за счет увеличения количества нанопор меньшего диаметра. Для полученных порошков смеси W-Cr это подтверждают результаты измерения пористости. Общая поверхность порошка практически равна суммарной поверхности пор

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00248 А).

Список литературы

1. *Liu G., Li J., Chen K. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 182. P. 6–9.

2. *Diliberto S. et al.* // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. № 15. P. 3277–3284.
3. *Malewar R.. et al.* // J. Mater. Res. 2007. V. 22. P. 1200–1206.
4. *Telu S.et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mat. 2013. V. 36. P. 191–203.
5. *Колосов В.Н. et al* // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. С. 845–852.
6. *Колосов В.Н. et al.* // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 37–43.
7. *Kolosov V.N. et al.* // IOP Conf. Series. 2019. V. 704. P. 012011/1-5.
8. *Gouveia, A.F.et al.* // J. Inorg. Organomet. Polym. 2020. P. 1–19.
9. Cr_2WO_6 https://materialsproject.org materials/mp-24898.
10. *Gaultois W., Kemei M.C., Harada J.K.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 014105.
11. *Колосов В.Н., Орлов В.М.* // Докл. РАН. 2019. Т. 484. С. 447–450.
12. *Tian C. et al.* // J. Mater. Sci: Mater Electron. 2020. V. 31. P. 3899–3909.

УДК 669.28:669.014.4

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА КАРБИДА МОЛИБДЕНА РЕАКЦИЕЙ МОЛИБДЕНА С ЭТАНОЛОМ

В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко

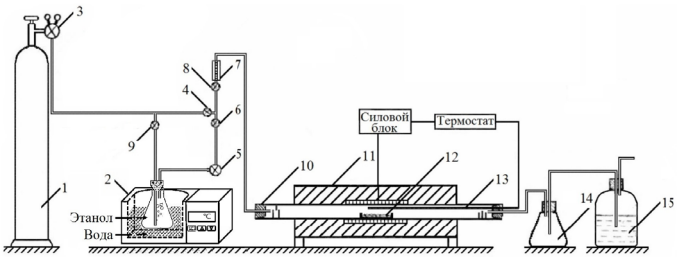
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия
**e-mail: v.kolosov@ksc.ru*

Карбид молибдена (Mo_2C) – единственная стабильная фаза при комнатной температуре на фазовой диаграмме Mo–C [1]. Он обладает высокой твердостью (до 24.5 ГПа, по Виккерсу), хорошей теплопроводностью (21.5 $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$) и коррозионной стойкостью [2, 3]. Из-за высокой твердости он используется в качестве альтернативы карбиду WC при изготовлении режущих инструментов [4, 5] и наносится в виде покрытий на детали различных устройств для повышения их износостойкости [6, 7]. Mo_2C также наиболее термически стабилен среди других карбидов тугоплавких металлов. Он плавится при 2690 °C и не разлагается после точки плавления [2]. Кроме того, Mo_2C имеет электронные свойства, подобные благородному металлу, что делает его пригодным для применений в области катализа. Он может быть использован при синтезе высших спиртов [8], синтезе Фишера–Тропша [9], риформинге метанового газа [10]. Традиционный промышленный метод получения Mo_2C заключается в науглероживании металлического порошка молибдена техническим углеродом в интервале температур 1400-1500 °C в потоке аргона или в вакууме. Этот метод является громоздким, трудоемким и дорогим. Поэтому представляют интерес альтерна-

тивные методы синтеза такие как карботермическое восстановление оксидов молибдена [11], дуговое плавление молибдена [12], самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1, 13] и др. Целью почти всех этих методов синтеза является увеличение площади поверхности карбида молибдена и, следовательно, повышение активности катализаторов Mo_2C. Для получения карбида молибдена с высокой удельной поверхностью наиболее часто используют температурно-программируемое восстановление (ТПВ) оксидных прекурсоров с использованием CH_4 или смесей CH_4/H_2 [14]. При этом скорость изменения температуры, скорость потока и состав восстанавливающего газа сильно влияют на площадь поверхности продукта, поэтому величины площади удельной поверхности Mo_2C значительно различаются при близких параметрах ведения процесса. Кроме того, при этом способе получения карбида может происходить отложение нежелательных количеств свободного углерода.

В работе [15] предложен новый способ получения порошков карбида молибдена с использованием исходных реагентов в виде порошка MoO_3 и паров этанола в качестве восстановителя и источника углерода. Было установлено, что конечный продукт Mo_2C образуется через промежуточный нелетучий оксид MoO_2, поэтому потеря Mo является незначительной. Морфология конечных продуктов почти сохраняет ту же форму, что и у исходного материала MoO_3. Таким образом, чем меньше размер частиц прекурсора, более мелкий порошок карбида молибдена может быть получен. В связи с этим представляло интерес для получения мелкодисперсного карбида молибдена при науглероживании парами спирта, в качестве прекурсора использовать порошок металлического молибдена с большой удельной поверхностью.

Настоящая работа представляет результаты исследований по получению порошка карбида молибдена Mo_2C реакцией порошков молибдена с парами этанола. Для науглероживания использовали магниетермические порошки молибдена, полученные по методике [16]. Принципиальная схема экспериментального устройства показана на рисунке 1. Установка представляет собой реактор 10, в который устанавливается алундовая или кварцевая лодочка с металлическим порошком 12. Нагрев осуществляется трубчатой печью 10, температура контролируется термопарой 13, горячий спай которой находится в месте размещения металлического порошка, и поддерживается с помощью регулятора температуры – термодата. Инертный газ и пары этанола подаются из баллона 1 и емкости с жидким этанолом, расположенной в термостате 2, через вентиль 8 ротаметра *7*, скорость подачи регулируется редуктором 2, вентилями тонкой регулировки 3, 6. В качестве реактора используется кварцевая трубка диаметром 22 мм. Рабочая зона печи составляет 70 мм.



1 – баллон с инертным газом (аргоном или гелием), 2 – термостат для этанола; 3 – редуктор; 4, 5, 6, 9 – вентили тонкой регулировки газов; 7 – ротаметр; 8 – вентиль ротаметра, 10 – кварцевая трубка-реактор; 11 – печь сопротивления; 12 – лодочка с металлическим порошком; 13 – термопара; 14 – буферная емкость; 15 – водяной затвор.

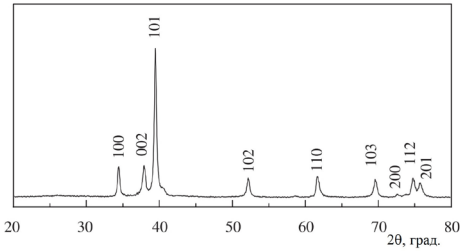
Рисунок 1. Схема экспериментальной установки.

В каждом эксперименте использовался порошок молибдена с удельной поверхностью 15-20 $м^2 \cdot г^{-1}$ массой около 300 мг, который нагревали в проточной атмосфере инертного газа (аргона или гелия) до температуры реакции. Скорость потока инертного газа в процессе нагрева составляла 40 $см^{-3} \cdot мин^{-1}$. Когда температура реакции была достигнута, поток аргона или гелия направляли в ванну с жидким этанолом. Температуру этанола для подачи пара в печь поддерживали в интервале 17-21 °C. Погрешность измерения температуры не превышала ±0.3 °C. Скорость потока инертного газа в процессе науглероживания находилась в интервале 40-60 $см^{-3} \cdot мин^{-1}$. Науглероживание проводили в интервале температур 650–1000 °C, время составляло 1-3 ч. После реакции продукты охлаждали в печи до комнатной температуры в атмосфере аргона. Измерения массы до и после экспериментов проводили при комнатной температуре с помощью весов с чувствительностью ± 10^{-4} г. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000. Средний размер кристаллитов оценивали рентгеновским методом по формуле Шерера [17]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \qquad (1)$$

где форм-фактор K = 0,94, длина волны рентгеновского излучения λ = 1.5406 Å, β – ширина на половине высоты дифракционного пика, θ – угол Брэгга.

В результате проведенных исследований в интервале температуры 700-900 °C были получены однофазные порошки карбида молибдена Mo_2C (рисунок 2, таблица 1).



Условия получения: температура печи 730 °С, температура этанола 21 °С, скорость потока аргона 40 см-3·мин-1, время науглероживания 2.5 ч.

Рисунок 2. Фрагмент дифрактограммы карбида молибдена Mo_2C.

Таблица 1. Влияние несущего инертного газа на β и размеры кристаллитов карбида Mo_2C

hkl	2θ, град	Несущий газ Ar		Несущий газ He	
		β, град.	*d*, нм	β, град.	*d*, нм
110	34.50	0.3550	25.1	0.3363	26.5
002	38.05	0.3709	24.3	0.3368	26.8
101	39.50	0.3668	24.7	0.3412	26.5
102	52.20	0.3800	25.0	0.3670	25.9
110	61.65	0.4045	24.5	0.3927	25.3
103	69.60	0.4240	24.5	0.3973	26.1
200	74.30	-	-	-	-
112	74.70	-	-	-	-
201	75.60	0.4400	24.5	0.4210	26.2

Использование в качестве несущего газа аргона, при прочих равных условиях, приводит к незначительному снижению полной ширины на половине высоты дифракционного пика (β), и, соответственно, небольшому снижению размера кристаллитов *d* (таблица 1). В зависимости от условий получения средний размер кристаллитов составил 24-30 нм.

Список литературы

1. *Hoseinpur A., Jalaly M., Bafghi M. S., Khaki J.V.* // Mater. Charact. 2015. V. 108. P. 79–84.
2. *Pierson H.O.* Hand book of refractory carbides and nitrides. New Jersey: Noyes, 1996.

3. *Yasuda E.I., Inagaki M., Kaneko K., Endo M., Oya A., Tanabe Y.* Carbon Alloys. Amsterdam: Elsevier, 2003.
4. *Kim H.-C., Park H.-K., Jeong I.-K., Ko I.-Y., Shon I.-J.* // Ceram. Int. 2008. V. 34. P. 1419–1423.
5. *Guo Z., Xiong J., Yang M., Wang J., Sun L., Wu Y., Chen J., Xiong S.* // Int J. Refract. Met. Hard. Mater. 2009, V. 27. P. 781–783.
6. *Martinez E., Wiklund U., Esteve J., Montala F.* // Wear. 2002. V. 253. P. 1182–1187.
7. *Wang X.H., Han F., Liu X.M., Qu S.Y., Zou Z.D.* // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 489. P. 193–200.
8. *Wu Q., Christensen J.M., Chiarello G.L.* et al. // Catal. Today. 2013. V. 215. P. 162–168.
9. *Vo D.V.N., Adesina A.A.* // Appl. Catal. A Gen.. 2011. V. 399. P. 221–232.
10. *LaMont D.C., Thomson W.J.* // Chem. Eng. Sci.. V. 60. P. 3553–3559.
11. *Chaudhury S., Mukerjee S.K., Vaidya V.N., Venugopal V.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 261. P. 105-113.
12. *Saito Y., Matsumoto T., Nishikubo K., J.* // Cryst. Growth. 1977. V. 172. P. 163-170.
13. *Kirakosyan H.V., Nazaretyan K.T., Mnatsakanyan R.A. et al.* // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. P. 214/1-214/11.
14. *Lee J.S., Volpe L., Ribeiro F.H., Boudart M.* // J. Catal. 1988. V. 112. P. 44–53.
15. *Altay M. C., Eroglu S.* // JOM. 2019. V. 71. P. 2806–2811.
16. *Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. №10. С. 1081-1086.
17. *Cullity B. D., Stock S. R.* Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed. Prentice-Hall Inc., 2001.

УДК 544.236.2

ЛИКВАЦИОННАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3(FeO) С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ SiO_2

М.Ю. Конон[1*], И.Г. Полякова[1], С.В. Столяр[1], Н.П. Симоненко[2], Т.Л. Симоненко[2], И.Н. Анфимова[1]

[1]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
**e-mail: marina-konon@mail.ru*

Неорганические мембраны (НМ), ввиду своей долговечности и меньшего воздействия на окружающую среду (по сравнению с полимер-

ными), в ближайшие десятилетия будут играть все более важную роль в различных процессах мембранного разделения [1]. Перспективными НМ являются мембраны на основе пористых стекол (ПС), продуктов сквозной химической проработки двухфазных (ликвировавщих) стекол. Особый интерес представляют мембраны с магнитными свойствами [2, 3]. Получить ПС с магнитными свойствами можно путем введения Fe_2O_3 в исходную шихту на стадии варки натриевоборосиликатного стекла (НБС) [4]. Такие ПС показали свою применимость не только как разделительные мембраны с магнитными свойствами для хроматографии [2, 3], но и как матрицы-основы для создания композиционных материалов (получаемых путем заполнения порового пространства различными веществами) [5], а также как носители для биологических материалов (антител, энзимов, ферментов, белков и др.) [6]. Однако варка таких стекол требует достаточно высоких температур (1500-1650°С), что сопряжено со значительными энергетическими затратами. Область составов, пригодных для синтеза ПС в трехкомпонентной НБС системе, простирается вплоть до 40 мол. % SiO_2 [7]. Соответственно, сократить энергетические затраты на получение ПС можно путем уменьшения количества вводимого в исходные стекла тугоплавкого SiO_2. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны составы с содержанием кремнезема 70 и менее мол. %. Настоящая работа посвящена изучению свойств и ликвационной структуры исходных стекол, необходимых для создания магнетитсодержащих ПС – будущих мембран.

В качестве объектов изучения были выбраны стекла с различным содержанием SiO_2 (55, 60, 65 и 70 мол. %) и постоянной концентрацией Na_2O и Fe_2O_3 – 6 и 8 мол. % по синтезу соответственно, остальное B_2O_3. Варка проводилась в Pt-тиглях в силитовой печи с механическим перемешиванием расплава при температуре 1320–1500°С на воздухе в течение 2-3 ч, с последующим отжигом. После отжига стекла термообрабатывали при температуре 550 °С в течение 8-144 ч для инициации процесса фазового разделения. Идентификация кристаллических фаз была проведена с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) (установка ДРОН-3, НПО «Буревестник», Россия, излучение CuK_α, база данных PDF-2). Дилатометрические кривые снимали на кварцевом дилатометре-вискозиметре с малым измерительным усилием (0.05Н) при нагревании образцов размерами (6-8)×(3-4)×(6-8) мм со скоростью 3±0.2°С/мин в температурном интервале от комнатной температуры до начала деформации образцов (600–750 °С). По дилатометрическим кривым была определена температура стеклования (T_g) – по пересечению продолжений прямых, аппроксимирующих близкие к линейным участки выше и ниже интервала стеклования, погрешность определения T_g составляет ± (3–5) °С. Плотность (d) стекол определялась при комнатной температуре (22°С) методом гидростатического взвешивания в воде в качестве

инертной жидкости, погрешность измерения (± 0.005 г/см^3). Для изучения микроструктуры исследуемых материалов использовалась растровая электронная микроскопия (Carl Zeiss NVision-40). Предварительно свежий скол образцов стекол протравливали в 3М водном кипящем растворе HCl в течение 10 сек. Затем на поверхность образцов с целью повышения эффективности стекания заряда с помощью магнетронного напыления (Emitech Mini Sputter Coater Quorum SC7620) наносилась тонкая металлическая плёнка с использованием мишени из сплава золото/палладий. Рельеф анализировали с помощью детектора вторичных электронов, а распределение компонентов – детектора обратно рассеянных электронов в режиме контраста по среднему атомному номеру. При этом ускоряющее напряжение составляло 1 и 5 кВ.

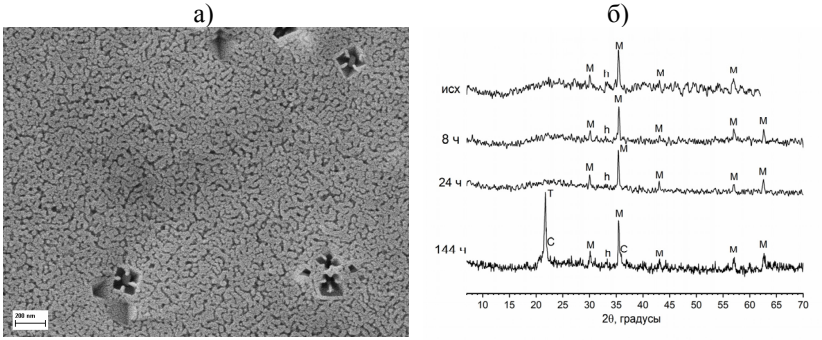


Рисунок. Стекло состава (мол. %) $6Na_2O{\cdot}21B_2O_3{\cdot}65SiO_2{\cdot}8Fe_2O_3$. (а) Микрофотография для образца, термообработанного при 550 °С в течение 24 ч. (б) Дифрактограммы для стекла после отжига (исх) и термообработанного при 550°С в течение различного времени. Буквенные обозначения на графике соответствуют: *h* – гематит, *M* – магнетит, *T* – тридимит, *C* – кристобалит.

Установлено, что в процессе термообработки во всех исследованных стеклах формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами (рис. *а*). По мере увеличения содержания SiO_2 диаметр ликвационных каналов для стекол, термообработанных при 550°С в течение 24 ч, уменьшается от ~40 до 15 нм. На фоне ликвационной структуры наблюдаются пустоты, образовавшиеся, вероятно, при извлечении кристаллических фаз в ходе пробоподготовки при протравливании поверхностного слоя. В стеклах с меньшим содержанием кремнезема пустоты имеют прямоугольную форму. В стеклах с концентрацией SiO_2 больше 65 мол. % пустоты принимают форму четырехконечных «звезд» равномерно распределенных по объему стекла (рис. *а*). Такая форма характерна для шпинельных фаз в стекле, в частности для магнетита [8].

Результаты СЭМ подтверждаются результатами РФА. Установлено, что в исследованных стеклах, помимо аморфной составляющей, уже в отожжённых образцах (без дополнительной термообработки) присутствуют кристаллические фазы оксида железа – магнетит (39-1346) и гематит (85-0987) (рис. *б*). Содержание гематита постепенно уменьшается по мере увеличения количества SiO_2. На дифрактограммах гематит перестает регистрироваться при концентрации SiO_2 65 мол. % и выше. С увеличением длительности тепловой обработки количество магнетита не изменяется, весь возможный магнетит формируется уже в процессе 8 ч выдержки. При максимальной длительности термообработки 144 ч для всех исследованных стекол наблюдается кристаллизация фаз кремнезема – тридимита и кристобалита, что сопровождается резким понижением механической прочности образцов.

Температура стеклования маловязкой фазы T_{g1} всех стекол не изменяется при увеличении длительности тепловой обработки от 8 до 24 часов (и более), на основании чего с учетом литературных данных [7, с. 198], можно предположить, что сосуществующие фазы ликвирующего стекла достигли своих равновесных составов при температуре 550 °С уже при минимальной выдержке – 8 ч. Значения T_{g1} всех исследованных стекол составляют порядка 455-498 °С. Для стекол, содержащих 55 и 60 мол. % SiO_2 при увеличении длительности термообработки при 550 °С до 144 ч наблюдается уменьшение T_{g1} примерно на 17 °С, что превышает погрешность определения T_g. Только при данной выдержке формируются кристаллические фазы кремнезема, что приводит к сдвигу состава остающейся части стекла в сторону уменьшения SiO_2, так что по содержанию кремнезема его уже нельзя в полной мере отнести к рассматриваемому разрезу. Уменьшение содержания SiO_2 в стекле понижает его T_g и, в данном случае, T_{g1} маловязкой фазы каждого из стекол.

Аналогичные закономерности были получены для зависимостей плотности от времени изотермической выдержки. При увеличении длительности тепловой обработки от 8 до 24 часов (и более) значения d меняются только в пределах погрешности измерения, что также свидетельствует о достижении сосуществующих фаз ликвировавщего стекла своих равновесных составов [9]. Для стекол, содержащих 55 и 60 мол. % SiO_2, при увеличении длительности термообработки при 550 °С до 144 ч наблюдается увеличение значений плотности. В целом плотность стекол увеличивается с ростом содержания в них SiO_2.

В стеклах, содержащих 60 и выше мол. % SiO_2, после термообработки на дилатометрических кривых фиксируются перегибы, отвечающие температуре стеклования высоковязкой фазы (T_{g2}), погрешность определения величины T_{g2} составляет ± (5–10) °С. Значения T_{g2} остаются неизменными при увеличении продолжительности изотермической выдержки до 24 ч; они увеличиваются по мере возрастания концентра-

ции введенного SiO_2, и для исследованных стекол лежат в диапазоне 573 – 590 °C. Отметим, что термическая обработка синтезированных стекол проводилась при температуре 550 °C, что для всех стекол превышает T_{g1} маловязкой фазы, но ниже T_{g2} высоковязкой фазы. Следовательно, при выбранной температуре термообработки структурные перестройки с участием кремнезема в высоковязкой фазе еще невозможны, поэтому можно предположить, что кристаллизация фаз кремнезема происходит в объеме стекла в маловязкой фазе, обогащенной бором и натрием.

Данные стекла с учетом протекания процесса фазового разделения и наличия закристаллизовавшихся оксидов железа могут стать основой для получения ПС с магнитными свойствами. Тем не менее, в стремлении к увеличению размера ликвационных каналов (и, впоследствии, диаметра макропор ПС) не следует слишком увеличивать длительность изотермической выдержки. Выполненное исследование показывает, что это приведет к образованию в больших количествах кристаллических фаз кремнезема, что нарушает связность двухкаркасной структуры, а также приводит к сдвигу состава «оставшегося» стекла от заданного, и разрушению образцов.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-154.2019.1).

Список литературы

1. *Goh P.S., Ismail A.F.* // Desalination. 2018. V. 434. P. 60.
2. *Voevodina I.N., Marchenko Ya.Yu., Nikolaev B.P., Yakovleva L.Yu.* // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. V. 85. No. 7. P. 1083.
3. *Volkova A.V., Ermakova L.E., Kashpurina E.A., et al* // Glass Phys Chem. 2016. V. 42. No. 3. P. 322.
4. *Конон М. Ю.* Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы Na_2O–B_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3: дис. … канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург, 2016. 139 с.
5. *Антропова Т.В., Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Дроздова И.А*. Пат. 2594183 (Россия). 2016.
6. *Beall G. H., Mansfield G. R., Schreurs J. W. H*. Pat. 4395271 (USA). 1983.
7. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под ред. Б. Г. Варшала. Л.: Наука, 1991.
8. *Akatov A.A., Nikonov B.S., Omel'yanenko B.I. et al.* // *Glass Phys Chem*. 2009. V. 35. P. 245–259.
9. *Вензель Б.И.. Жданов С.П.* // Физ. и хим. стекла. 1975. Т. 1. № 2. С. 122–127.

УДК 666.189.242

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3 С ПОСТОЯННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ SiO_2 – 70 МОЛ. %

М.Ю. Конон[1*], Т.В. Антропова[1], Т.Г. Костырева[1], Л.Ф. Дикая[1], Л.Н. Куриленко[1], Е.А. Семенова[1]

[1]ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия
**e-mail: marina-konon@mail.ru*

Данная работа является продолжением исследования фазового разделения и физико-химических свойств стекол системы Na_2O–B_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3, начатого в [1-3], и посвящена изучению их химической устойчивости к соляной кислоте. В качестве объектов изучения были выбраны стекла системы Na_2O–B_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3, составов, лежащих в разрезе 70 мол. % SiO_2, где содержание Fe_2O_3 изменяется от 2 до 10 мол. %, концентрация Na_2O варьируется от 5 до 8 мол. %. По данным [1, 3] эти составы лежат в области ликвации и обладают двухкаркасной ликвационной структурой, и, следовательно, представляют практический интерес с точки зрения получения из них пористых стекол (ПС) различного назначения. Вводя Fe_2O_3 в исходную шихту на стадии варки натриевоборосиликатного (НБС) стекла, можно получить ПС с магнитными свойствами. Такие ПС показали свою применимость как разделительные мембраны с магнитными свойствами для хроматографии [4, 5], как матрицы-основы для создания композиционных материалов (получаемых путем заполнения порового пространства различными веществами) [6], а также как носители для биологических материалов (антител, энзимов, ферментов, белков и др.) [7].

Стекла были синтезированы по методике, описанной в [1]. Для инициации процесса фазового разделения стекла были дополнительно термообработаны при температуре 550 °С в течение 96-144 ч. Кинетика перехода компонентов стекла (Na, B, Si, Fe) в кислотный раствор была изучена при выщелачивании полированных пластин стекол размерами 10×10×1 мм^3 в 3М водном растворе HCl при кипячении. В течение кислотной проработки стекла через определенные промежутки времени (1 ч) в аликвотных порциях (15 мл) обрабатывающего раствора определяли концентрации компонентов (с использованием методик, приведенных в [1]). О скорости выщелачивания судили по количеству компонентов (Q_{exp}), перешедших в раствор с единицы поверхности стекла (S_0) за определенное время. Значения (Q_{exp}/S_0) сопоставляли с теоретически возможным выходом (Q_{calc}/S_0), который оценивали, исходя из состава стекла в мас. % и величины плотности (г/см^3). Параметры порового пространства: пористость стекол (W, %) и объем пор (V, см^3/г) определяли

весовым методом, отклонение при определении этих величин не превышало ± 3% и ±0.03 $см^3/г$ соответственно. Площадь удельной поверхности ($S_{уд.}$, $м^2/г$) исследовали методом БЭТ по тепловой десорбции азота при 77 К. Значения среднего диаметра пор ($D_{ср.}$) рассчитывали по уравнению 1:

$$D_{ср.} = (4/S_{уд.}) \cdot (1/ \rho_{каж.} - 1/\rho_s), \quad (1)$$

где ρ_s = 2.18 $г/см^3$ – плотность кремнеземного каркаса; $\rho_{каж.} = P/V_{обр.}$ – кажущаяся плотность ПС, $г/см^3$; P – масса образца, г; $V_{обр.}$ – объем образца, $см^3$ [1].

Было установлено, что по сравнению с НБС стеклами близких составов без железа, при добавлении Fe_2O_3 скорость кислотной проработки уменьшается во всех выбранных разрезах по Na_2O, т.е. химическая устойчивость к соляной кислоте увеличивается. В разрезе 8 мол. % Na_2O к сквозной проработке с получением ПС пригодны лишь составы, содержащие до 5 мол. % Fe_2O_3, причем железо присутствует в них в виде примесей. В стеклах с большим содержанием Fe_2O_3 выход компонентов нестойкой фазы (Na и B) не превышает 50%, а случае максимальной концентрации введенного железа (10 мол. %) составляет лишь 3-6%, вследствие чего такие стекла не являются пористыми.

Все исследованные стекла в разрезах 5 и 6 мол. % Na_2O пригодны для получения неразрушающихся в ходе травления объемных образцов ПС, содержащих Fe_2O_3 как в виде примесей, так и в значительных количествах. Содержание железа в ПС повышается по мере увеличения его концентрации в двухфазном стекле, но содержание Na_2O и B_2O_3 остается практически постоянным для всего разреза. Содержание SiO_2 составляет порядка 90 %, что характерно для ПС.

Определены параметры пористой структуры полученных ПС. Для выбранных составов значения этих параметров лежат в следующих диапазонах: $S_{уд.}$ – 43-184 $м^2/г$, $D_{ср.}$ – 4-14 нм, V – 0.25-0.36 $см^3/г$ и W порядка 35-44%.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0097-2019-0015).

Список литературы

1. *Конон М. Ю.* Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы Na_2O–B_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3: дис. … канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург., 2016. – 139 с.

2. *Konon M., Antropova T., Polyakova I., Anfimova I., Dikaya L., Semenova E., Kurilenko L.* // Optica Applicata 2019. V. 49. N. 3. P. 437-444.

3. *Konon M., Stolyar S., Polyakova I., Drozdova I., Semenova E., Antropova T.* // Phys Chem Glasses. 2019. V. 60. N. 3. P. 115-124.

4. *Voevodina I.N., Marchenko Ya.Yu., Nikolaev B.P., Yakovleva L.Yu.* // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. V. 85. N. 7. P. 1083.
5. *Volkova A.V., Ermakova L.E., Kashpurina E.A., et al* // Glass Phys Chem. 2016. V. 42. N 3. 322.
6. *Антропова Т.В., Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Дроздова И.А*. Пат. 2594183 (Россия). 2016.
7. *Beall G. H., Mansfield G. R., Schreurs J. W. H*. Pat. 4395271 (USA). 1983.

УДК 66.087

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОРИСТОГО НИКЕЛЕВОГО ОСАДКА НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ КАТОДНОМ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА

Т.С. Кулошвили[1*], Т.Н. Останина[1], А.А. Кривенко[1], Н.И. Останин[1]

[1] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
**e-mail: wolf.ramm@mail.ru*

В настоящее время особую актуальность приобрели вопросы, касающиеся синтеза материалов, которые могут быть использованы в качестве электродов для получения чистого водорода методом электролиза воды, электрохимических конденсаторов и аккумуляторов. Электроды для подобных систем должны проявлять каталитические свойства по отношению к реакциям, протекающим на них, и обладать развитой поверхностью.

Целью данной работы являлось исследование каталитических свойств пористых никелевых материалов, синтезированных электрохимическим методом. Пористые никелевые осадки получали в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,3 А/см^2. Электролит для получения никелевых пен содержал 0,2 М $NiCl_2$ и 2М NH_4Cl (pH = 3,4). Рабочим электродом служила медная проволока, диаметром 1 мм, с нанесенным на нее матовым никелевым покрытием, толщиной 9 мкм. Потивоэлектродом и электродом сравнения служили никелевая пластина и хлоридсеребряный электрод, соответственно. Водород, выделяющийся параллельно с осаждением пористого осадка, собирали при помощи бюретки, заполненной электролитом и размещенной над рабочим электродом. Время электролиза меняли от 5 до 30 минут. Все электрохимические измерения проводили при помощи потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N.

Полученные никелевые пены представляли собой рыхлую крепко сцепленную с подложкой структуру со сквозными порами. Значения

массы осадков (m_{oc}) и их объема (V_{oc}) позволили рассчитать общую пористость (β) по уравнению:

$$\beta = 1 - \frac{m_{oc}}{V_{oc} \cdot \rho_{Me}} \quad (1)$$

Пористость осадков не меняется при увеличении их толщины (времени осаждения), что говорит о сохранении структуры осадка (рисунке 1). Более высокое значение пористости осадка толщиной 30 мкм связано с тем, что в первые минуты электролиза интенсивность выделения водорода максимальна и формируются разветвленные дендриты. По мере роста осадка образуются каналы удаления водорода и формируется структура с крупными порами и дендритным осадком между ними (пена).

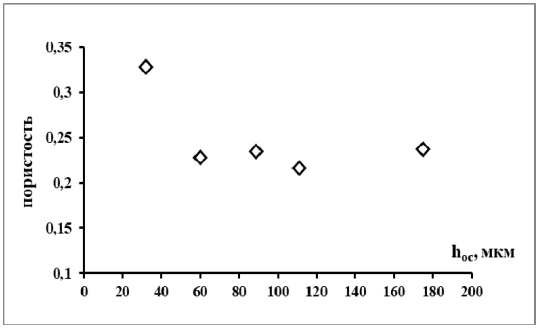


Рисунок 1. Изменение пористости по высоте осадка.

Исследование электрокаталитических свойств полученных электродов проводили в растворе 1М NaOH при изменении потенциала со скоростью 3 мВ/с. Для пористых электродов плотность тока рассчитывали относительно площади поверхности гладкого электрода. Вид полученных зависимостей представлен на рисунке 2.

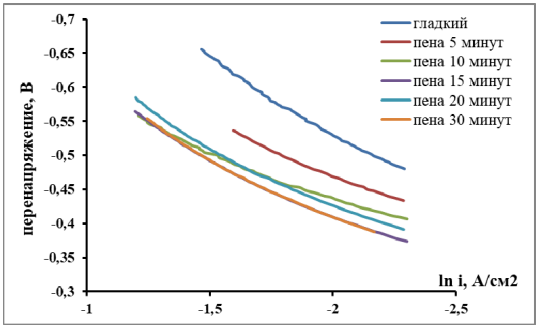


Рисунок 2. Катодные поляризационные кривые на гладком никеле и пористых электродах в растворе 1 моль/л NaOH.

Для сравнения каталитических свойств электродов определяли перенапряжение выделения водорода при значении плотности тока 0,1 А/см^2, а также оценивали плотность тока при перенапряжении 510 мВ (таблица). Выбранные значения перенапряжения и плотности тока соответствуют значениям, характерным для электролиза воды с никелевыми электродами. На всех пористых электродах перенапряжение было меньше, чем на гладком никеле.

На полученных поляризационных кривых в области выделения водорода выбирали участок, соответствующий диапазону плотностей тока от 0,1 до 0,3 А/см^2. Для данного диапазона проводили расчет кинетических параметров по уравнению Тафеля:

$$\eta = a + b \cdot \ln i \qquad (2)$$

Таблица. Кинетические параметры реакции выделения кислорода.

Электрод	i, А/см^2 (при η=–0,51 В)	– η, В (при i = –0,1 А/см^2)	a	b
Гладкий Ni	0,123	0,482	0,9715	0,2198
Пена 1 (5 мин)	0,178	0,431	0,7915	0,1607
Пена 2 (10 мин)	0,234	0,406	0,7133	0,1381
Пена 3 (15 мин)	0,226	0,374	0,7518	0,1706
Пена 4 (20 мин)	0,243	0,390	0,7808	0,1772
Пена 5 (30 мин)	0,242	0,373	0,7615	0,1758

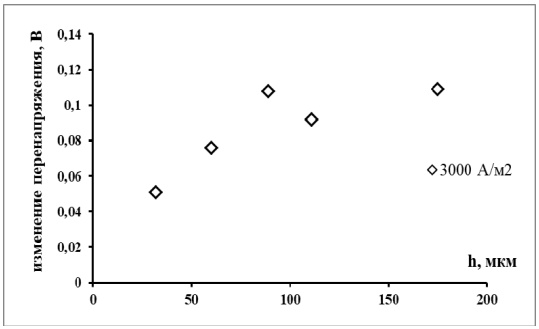


Рисунок 3. Снижение перенапряжения водорода ($\Delta\eta = \eta_{ос} - \eta_{гл}$) на пористых электродах, по сравнению с гладким никелем.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что увеличение толщины пористого слоя от 30 до 90 мкм (15 минут электролиза) приводит к существенному снижению перенапряжения водорода (рисунок 3), что связано с увеличением площади поверхности, доступной для выделения водорода. При дальнейшем повышении толщины пористого слоя перенапряжение водорода не меняется. По-видимому, это связано с тем, что внутренняя поверхность пористых осадков большой толщины оказывается не доступной для электрохимической реакции выделения водорода вследствие блокирования пор пузырьками водорода.

Таким образом, можно сделать вывод, что пористые осадки толщиной 90 мкм (время осаждения 15 минут) характеризуются максимальными электрокаталитическими свойствами при катодном выделении водорода.

УДК 541.135

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Х.Б. Кушхов*, М.Н. Лигидова, М.Р. Тленкопачев, Р.Х. Карацукова, А.А. Хотов, Ж.З. Али

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик, Россия
**e-mail: hasbikushchov@yahoo.com*

Ранее в работах [1, 2] нами были разработаны физико-химические основы высокотемпературного электрохимического синтеза высокодисперсных (нано-, субмикро-, микродисперсных) порошков карбида вольфрама и молибдена в хлоридно-оксидном, хлоридно-оксифторид-

ном расплавах под избыточным давлением диоксида углерода (в качестве источника углерода) и в оксидных (вольфраматно-молибдатно-карбонатных) расплавах. Вследствие низкой растворимости CO_2 в хлоридно-оксидном, хлоридно-оксифторидном расплавах данный способ позволяет реализовать сравнительно низкие плотности тока (оптимальное значение 0.1 А/см^2). Вольфраматно-молибдатно-карбонатные расплавы (вольфрамат натрия служит растворителем) позволяют реализовать скорости процесса более чем на порядок выше (до 3.0 А/см^2). Однако эти рабочие расплавленные электролиты (Na_2WO_4 – Li_2MoO_4 – Li_2CO_3) содержат до 85 мол. % дорогостоящего вольфрамата натрия, как расплавленной среды, на фоне которого происходит совместное электровыделение молибдена и углерода на катоде и последующее взаимодействие на атомарном уровне с образованием высокодисперсных порошков карбида молибдена.

В данной работе нами изучена возможность осуществления совместного электровосстановления молибдат- и карбонат-иона на фоне расплавов смеси карбонатов щелочных металлов и реализация на основе этого процесса электрохимического синтеза порошков карбида молибдена.

Для решения поставленных задач нами методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение эквимольной расплавленной смеси K_2CO_3 – Na_2CO_3, содержащей различные концентрации молибдата натрия и лития. Исследование проводили в трёхэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода применяли платину в виде проволоки диаметром 0.5 мм. Анодом и контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. Электродом сравнения – платиново-кислородный электрод. Для получения вольтамперных кривых использовали электрохимический комплекс Autolab Nova 2013. На вольтамперной зависимости расплава K_2CO_3 – Na_2CO_3 до потенциалов -1.8 В не наблюдается каких-либо электрохимических процессов. Добавление молибдата натрия до 10.0 мол. % практически не изменяет форму вольтамперной зависимости. Наблюдается лишь незначительное увеличение величины остаточного тока. Добавление вместо молибдата натрия молибдата лития до 10.0 мол. % приводит к смещению вольтамперной кривой в область более положительных потенциалов. Однако предельного тока на вольтамперной зависимости не наблюдается. Волна восстановления молибдата лития сливается с вольтамперной зависимостью фонового электролита.

Анализ продукта потенциостатического электролиза при потенциалах -1.7В показал, что осадок представляет собой металлический молибден. Добавление в расплав Na_2CO_3 – K_2CO_3 – Li_2MoO_4 карбоната лития до 5.0 мол. % смещает вольтамперную зависимость примерно на 150-200 мВ в положительную область потенциалов. А анализ продукта

потенциостатического электролиза при потенциалах – (1.5÷1.7) В показал, что продукт электролиза представляет собой карбид молибдена Mo_2C. Таким образом, на основании вольтамперных измерений показана возможность совместного электровыделения молибдена и углерода на катоде, а в результате их последующего взаимодействия – образование карбида молибдена.

Результаты вольтамперных измерений позволили нам разработать новый электролит для электрохимического синтеза порошков карбида молибдена. Электросинтез осуществляли в расплавленной смеси K_2CO_3 – Na_2CO_3 – Li_2CO_3 (2.5÷5.0 мол. %) – Li_2MoO_4 (5.0÷10.0 мол. %). Для нахождения оптимальных условий получения порошков карбида молибдена нами изучено влияние состава электролита (соотношение концентраций Li_2CO_3 и Li_2MoO_4), температуры (750÷900 °С), плотности тока (0.25÷1.0 А/см^2), продолжительности электролиза (0.5÷3.0 ч) на фазовый состав катодного осадка. Предлагаемый в настоящей работе электролит имеет преимущества перед известными: доступность и дешевизна исходных реагентов для приготовления рабочего электролита; более высокая растворимость по сравнению с вольфраматно-молибдатно-карбонатным расплавом, что упрощает процесс выщелачивания катодного осадка; более низкая плотность расплава, которая позволяет уменьшить массу электролита в «карбидно-солевой груше».

Список литературы

1. *Шаповал В.И., Малышев В.В., Новосёлова И.А., Кушхов Х.Б.* // Усп. хим. 1995. Т. 4. Вып. 2. С. 133–141.
2. *Малышев В.В., Кушхов Х.Б.* // Журнал общ. химии. 2004. Т. 74. № 8. С. 1139–1146.

УДК 544.654

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

Х.Б. Кушхов*, М.Р. Тленкопачев, З.А. Жаникаева, Р.А. Мукожева

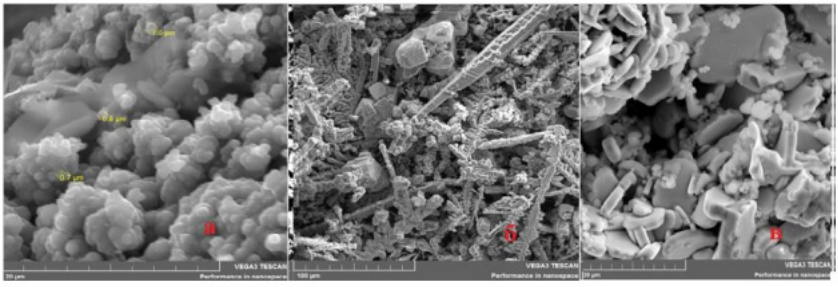
Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик, Россия
**e-mail: hasbikushchov@yahoo.com*

Интерметаллические и тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с металлами триады железа и бором обладают высокими магнитными характеристиками. После открытия уникальных магнитных свойств сплавов типа $SmCo_5$, $SmPrCo_5$, $Nd_2Fe_{14}B$ в начале 80-х годов

двадцатого столетия спрос на редкоземельные металлы и их соединения резко увеличился и продолжает расти до сих пор [1]. Основным способом получения магнитотвёрдых материалов на основе редкоземельных металлов является сплавление компонентов при высоких температурах с последующим диспергированием в инертной атмосфере. Эти процессы сложны и протекают при высоких температурах. На наш взгляд, одним из наиболее перспективных способов получения может стать электрохимический синтез из расплавленных галогенидов.

В основу электрохимического синтеза интерметаллических (с металлами триады железа) и тугоплавких соединений (бориды, силициды) редкоземельных металлов мы положили процессы совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов и металлов триады железа (железа, кобальта, никеля), а также бора (кремния) в расплавах хлоридов щелочных металлов и их последующее взаимодействие на катоде на атомарном уровне с образованием микро-, субмикро- и наноразмерных порошков фаз интерметаллидов и боридов редкоземельных металлов.

Нами изучены процессы электрохимического восстановления ионов лантана, гадолиния, неодима, празеодима, церия, самария, диспрозия, гольмия в расплавах хлоридов щелочных металлов. Установлены закономерности протекания процессов совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов фторборат-, фторсиликат- ионами и ионами железа, никеля и кобальта в хлоридных расплавах при 973 К. Реализованы электрохимический синтез микро-, субмикро- и наноразмерных порошков интерметаллидов редкоземельных металлов с металлами триады железа, боридов ,силицидов , двойных боридов редкоземельных металлов с кобальтом, железом (Рисунки 1-3).



а) б) в)

Рисунок 1. Микрофотографии поверхности образца, полученного электролизом расплава: **а)** NaCl (38,52%) – KCl (49,02%) – $LaCl_3$ (3,12%) – KBF_4 (9,34%) при напряжении на ванне 2,6 В; **б)** NaCl (39,88%) – KCl (50,76%) – $LaCl_3$ (7,4 %) –$CoCl_2$ (1,96 %) при напряжении на ванне 2,8 В; **в)** NaCl (38,45%) – KCl (48,94%) – $LaCl_3$ (7,14%) – Na_2SiF_6 (5,47%) при напряжении на ванне 2,7 В. Электрод – вольфрам; T=973 K.

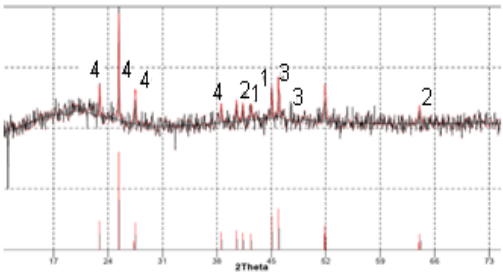


Рисунок 2. Рентгенограмма образца, полученного электролизом расплава $NaCl\text{-}KCl\text{-}SmCl_3\text{-}CoCl_2\text{-}KBF_4$ (973K) при потенциале E=-2,2 В. t=1,5ч. Линия 1- фаза $SmCo_5$. Линия 2 – фаза $SmCo_3B_2$. Линия 3 - фаза $SmCo_3$. Линия 4 - фаза $Sm_3Co_{20}B$.

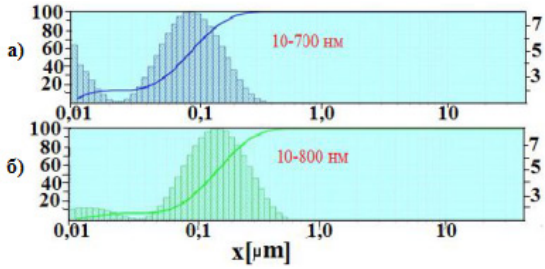


Рисунок 3. Диаграмма распределения по размерам частиц Ce_xCo_y (а) и $Ce_xCo_yB_z$ (б), полученных при 973K электрохимическим синтезом.

Определены оптимальные параметры электрохимического синтеза микро-, субмикро- и наноразмерных порошков боридов, силицидов, двойных боридов, интерметаллидов редкоземельных металлов и металлов триады железа: состав расплава, потенциал электролиза, плотность катодного тока, продолжительность электролиза (Таблица 1).

Таблица 1. Фазовый состав продуктов электролиза из различных расплавов при постоянной плотности тока (i~0,5А/см^2) и температуре (973К).

Расплав (мас.%)	Напряжение на электролизной ванне –E, В	Продукты электролиза
NaCl-KCl-**Sm**Cl_3(1,53-8,23%)-*Co*Cl_2(0,19-3,26%)	2,2÷2,5	Sm_5Co_2, $SmCo_3$, $SmCo_5$
NaCl-KCl-**Sm**Cl_3(7,49%)-*Co*Cl_2(2,96%)-K*B*F_4(18,52%)	2,5÷2,8	$SmCo_{9.8}$, Sm_2Co_{17}
NaCl-KCl-**Sm**Cl_3(4,58-6,69%)-*Co*Cl_2(0,71-1,69%)-K*B*F_4(10,88-16,23%)	2,2÷2,5	$SmCo_3B_2$, $Sm_3Co_{20}B$
NaCl(39,49%) – KCl(50,26%) – **La**Cl_3(7,33%) –*Co*Cl_2(2,92%)	2,4÷2,8	$Co_{13}La$, Co_7La_2
NaCl-KCl-**Ce**Cl_3(0,77-2,60%)-*Co*Cl_2(1,52-2,41%)	2,5÷2,7	$CeCo_2$, $CeCo_5$, Ce_5Co_{17}, Ce_5Co_{19}
NaCl-KCl-**Ce**Cl_3(0,77-2,60%)-*Co*Cl_2(2,54-4,30%) - K*B*F_4 (5,70-18,20%)	2,5÷2,6	$CeCo_3B_2$ $Ce_2Co_7B_3$ $CeCo_4B$

Список литературы

1. *Hideo T., Mituo A., Sabura W., Kazunori I.* // Proceedings of 6th international symposium on molten salt chemistry and technology: Shanghai, China. 2001. P. 36-43.

УДК 546.661.668–86.22.23.24

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ Eu(Yb)Sb_2X_4 (X=S,Se,Te)

Т.Ф. Максудова[1], Д.С. Аждарова[1], Э.С. Гусейнова[2], В.М. Рагимова[1], Э.С. Кули-заде[1]

[1]*Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева НАН Азербайджана*
[2]*Бакинский Государственный Университет*
e-mail:chem@science.az

Тройные полупроводниковые соединения, образующиеся в системах A^{III}–B^{V}–C^{VI}, в состав которых входят редкоземельные элементы,

обладают ценными для практических применений свойствами, так как известно, что некоторые двойные полупроводниковые соединения, включающие в свой состав редкоземельный элемент, например EuS(Se), YbS(Se), широко используются в качестве эффективных материалов для изготовления фотокатодов вакуумных фотоэлементов [1], а Sb_2Te_3 является термоэлектрическим материалом и уже давно применяется в охлаждающих системах [2]. Однако, связи с легкоплавкостью этих соединений, материалы, полученные на их основе, работают только в узкой температурной области, поэтому расширение рабочего температурного интервала представляет прикладное значение.

Соединения аналоги [3], образующиеся в системах $EuS–Sb_2S_3$, $EuSe–Sb_2Se_3$, $EuTe-Sb_2Te_3$, а также $YbS–Sb_2S_3$, $YbSe–Sb_2S_3$, $YbTe–Sb_2Te$ были исследованы методами физико-химического анализа: дифференциально термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА), а также измерением плотности и микротвёрдости.

Синтез соединений проводили в основном из элементов, образцы сплавляли в запаянных, предварительно откаченных до остаточного давления 10Па кварцевых ампулах. Трудность синтеза состояла в том, что эти соединения образуются по перитектической реакции, а температуры исходных компонентов существенно различаются. Следует так же отметить, что высокая реакционная способность европия и иттербия приводит к загрязнению синтезируемых веществ, а иногда синтез из элементов вызывает растрескивание и взрыв ампулы. Во избежание этих трудностей применяли толстые кварцевые ампулы, малые навески и внутренние стенки ампул перед загрузкой исходного вещества обрабатывали в пламени пиролитического углерода до образования тонкого слоя. Именно так проводился синтез методом непосредственного сплавления исходных чистых элементов, взятых в стехиометрическом соотношении. Синтез осуществлялся в однотемпературной печи с применением вибрационного перемешивания состава. Режим синтеза подбирали, исходя из данных физико-химических свойств элементарных компонентов, из данных соответствующих диаграмм состояний и анализ термограммы записи хода синтеза самого соединения.

Используя данные о режиме синтеза соединений $Eu(Yb)Sb_2X_4$ (X=S,Se,Te), нами разработан более рациональный метод получения соединений. Для этого ампулу помещали в двухзонную горизонтальную печь. Предварительно измельченные и взвешенные метал и халькоген помещали в часть ампулы, находящуюся в горячей зоне печи. При нагревании сера (селен) испаряется и переходит в «холодную» часть ампулы, затем температуру горячей зоны повышали до температуры на 100°С выше температуры образования (1170 К) синтезируемого соединения, а «холодную» зону нагревали до температуры, близкой к температуре кипения серы 717К (селена 958К); это обычно достигается

спустя 1,0-1,5 часа после установления требуемой температуры в зонах печи, температуру холодной зоны постепенно повышали до температуры горячей зоны. Расплавленный продукт выдерживали при данной температуре еще 2-3 часа, а затем медленно охлаждали до 750-850 К и дополнительно отжигали еще в течение 340-350 часов. Хотя полученный материал чаще всего представляет собой поликристаллический сплав, метод надежен и с успехом может применяться для изготовления сульфидов (селенидов) с участием редкоземельных элементов. Исследование показало, что при температуре ниже и близкой к точке ликвидуса реакция синтеза протекает интенсивно, с большим выделением тепла, процесс даже сопровождается ярким свечением внутри ампул.

Полученные по разработанному режиму соединения исследовали методами физико-химического анализа. Соединения $Eu(Yb)Sb_2X_4$(X=S,Se,Te) образуются по перитектической реакции. Характеристики полученных соединений приведены в таблице.

Таблица. Физико-химические характеристики соединений $Eu(Yb)Sb_2X_4$ (X=S,Se,Te).

Соединения	Тем-ра пл.(разл) K	Периоды решетки, Å			z	Микротвердость МПа	Плотность г/см^3	
		a	в	c				
$EuSb_2S_4$	1023	11,20	13,82	3,98	4	2200	4,6	4,64
$EuSb_2Se_4$	918	11,5	14,02	4,17	4	2190	6,65	6,7
$EuSb_2Te_4$	888	10,44	–	–	4	1900	6,51	6,50
$YbSb_2S_4$	1173	11,20	13,86	3,99	4	2280	5,61	5,62
$YbSb_2Se_4$	1120	11,50	14,02	4,00	4	2050	7,07	7,07
$YbSb_2Te_4$	923	10,40	–	–	4	1600	6,70	6,76

В результате проведенного рентгенографического анализа исследуемых веществ установили, что их можно объединить в две группы кристаллохимических аналогов:

1) Соединения со структурой Th_3P_4, в которой кристаллизуются теллуридные аналоги $Eu(Yb)Sb_2Te_4$.

2) Соединения со структурой типа Sb_2S_3, к которым относятся тройные тио- и селеноаитимониды европия и иттербия.

На основании рентгеноструктурных исследований найдены периоды решеток указанных соединений, определены физико-химические характеристики (таблица) Изменения микротвердости в ряду соединений аналогов коррелирует с плотностью, и в ряду S–Se–Te уменьшается. Большое значение имеет определение устойчивости полупроводниковых материалов к различным реагентам, так как оно позволяет установить методы хранения и возможности применения данных веществ в различных условиях. Было исследовано поведение соединений аналогов в кислотах, щелочах и в воде при комнатной температуре и нагревании, а также их устойчивость при длительном прибывании на воздухе. Устойчивость на воздухе теллуридов уменьшается при переходе от европия к иттербию. Таким образом, установлено, что данные соединения не растворяются в воде даже при длительном кипении. Тройные соединения $Eu(Yb)Sb_2X_4$ (X=S,Se,Te) медленно растворяются при 300 К, и бурно при нагревании в разбавленных минеральных кислотах. Следует отметить, что хорошо растворяются в концентрированной азотной кислоте, причем теллуридные соединения растворяются быстрее, чем сульфидные и селенидные.

Список литературы

1. *Жузе В.П.* //Журн. ВХО Менделеева Д.И. 1981.Т.XXVI. №6. С. 695
2. *Гольцман Б.М., Курдинов В.А., Смирнов И.А.* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3. М:. 1972. 320 с.
3. *Максудова Т.Ф.* Тройные полупроводниковые соединения в системах A^{III}–B^{V}–C^{VI}. Баку: Элм. 2003. 274 с.

УДК 661.728

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ХЛОПКА

К.С. Момзякова*, Т.Р. Дебердеев, А.А. Шинкарёв, З.Т. Валишина, Р.Я. Дебердеев

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Казань, Россия
e-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru

Возрастающие объемы производства и потребления композиционных материалов в самых различных наукоемких областях требуют решения задачи - создание новых эффективных материалов на основе природного полимера, и, прежде всего, целлюлозы, характеризующейся практически неограниченными запасами и естественным воспроизвод-

ством источников исходного сырья - целлюлозосодержащих растительных материалов (хлопок, лен и др.).

Одним из таких материалов являются наноразмерные частицы целлюлозы или «наноцеллюлоза». Термин «микрофибриллярная» или «наноцеллюлоза» был впервые использован Турбаком, Снайдером и Сандбергом в конце 1970-х для описания продукта, полученного в виде гелеобразного материала путем обработки древесной целлюлозы на гомогенизаторе при высоких температурах и высоком давлении.

Наноцеллюлоза (НЦ) представляет собой нанометровые целлюлозные частицы, отличительной особенностью которых является наличие высокоупорядоченных, бездефектных, кристаллических областей, которые обеспечивают её высокие прочностные свойства, наряду с биоразлагаемостью, биосовместимостью, псевдопластичностью и легкостью (ρ=0,61 г/ см^3), что открывает широкие перспективы её возможных применений [1].

Цель настоящей работы заключалась в определении структурных параметров образцов хлопковой целлюлозы, в том числе НЦ, методом ренгеноструктурного и ИК-анализа, что позволяет прогнозировать свойства и оптимизировать технологию создания новых целлюлозных материалов с уникальными свойствами.

НЦ была получена путём измельчения хлопкового волокна (ХЦ) в модифицированном экструзионном агрегате, состоящем из 4 зон, до порошкообразного состояния (ХПЦ) [2], с последующей обработкой порошковой целлюлозы в 30% растворе H_2SO_4 (ХНЦ) [3]. Полученный в виде геля образец (ХНЦ) был отмыт до pH=3,5 на центрифуге ПЭ-6910 при 4000 об/мин путём ступенчатой замены надосадочного слоя на дистиллированную воду после каждого этапа центрифугирования. Затем проводили диализ до тех пор, пока pH не достиг 7.

Исследования всех образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER (Bruker), а также ИК-Фурье спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08.

Установлено, что обработка ХЦ на модифицированном экструзионном агрегате и последующий кислотный гидролиз целлюлозы не приводят к изменению её структурной модификации, так положения основных рефлексов на рентгенограмме образцов ХПЦ и ХНЦ соответствуют структурной модификации целлюлозы I.

Также получено, что обработка ХЦ на модифицированном экструзионном агрегате приводит к уменьшению размеров кристаллитов в поперечном направлении [110] и [100] и увеличению размеров ОКР в продольном направлении [001], что косвенно также подтверждается смещением максимума полосы поглощения ОН-группы в сторону более низких частот (табл. 1).

Таблица 1. Полосы поглощения в ИК-спектрах целлюлоз

Шифр образца	Функциональные группы, $см^{-1}$									
	ν(OH), с.	ν(CH_2), ср.	δ(HOH), ср.	δs(CH_2OH) + δ(CH), пл.	δ(OH) + δ(CH) + γ(CH_2), ср.	δ(OH) + δ(CH_2), сл.	ν пир.цикл., пл.	νa(COC) мостик, с.	νs(COC)-мостик + δ	(C-C) скелетные, с.
ХЦ	3446	2901	1637	1431	1373	1164	1114	1059	899	615
ХПЦ	3346	2901	1637	1431	1373	1162	1112	1059	898	616
ХНЦ	3345	2901	1637	1431	1373	1163	1113	1059	898	614

Примечание. Полосы поглощения: с – сильные, ср – средние, сл – слабые, пл – плечо.

Последующий кислотный гидролиз порошковой целлюлозы (ХПЦ) приводит к увеличению размеров ОКР в поперечном [-110], [110] и [100] и продольном [001] направлении, что свидетельствует о процессах со-кристаллизации поверхностей кристаллитов в результате удаления аморфных областей целлюлоз [4].

Кристаллографические характеристики образцов (периоды a, b, c и угол моноклинности γ элементарной ячейки) приведены в таблице 2.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики образцов целлюлозы

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	γ, °	*V, $Å^3$	R_{wp},%
ХЦ	7,8916(9)	8,279(4)	10,263(9)	96,01(3)	666,8(7)	5,58
ХПЦ	7,893(1)	8,286 (4)	10,305(8)	95,75(4)	670,5(6)	5,37
ХНЦ	7,8861(7)	8,250 (4)	10,281(8)	95,42(3)	665,9(6)	5,44

Примечание: *Объём элементарной ячейки

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ, проект № 18-29-18077.

Список литературы

1. *Dufresne, A.* Nanocellulose from nature to High Performance Tailored Materials / A Dufresne // Berlin, Germany – 2012 – P. 477.
2. *Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Валишина З.Т. и др.* // Вестник Казанского технологического университета. 2019. Т. 22. № 6. С. 75-78
3. *Момзякова. К.С., Дебердеев. Т.Р., Валишина З.Т. и др.* // Химическая промышленность. 2019. № 6. С. 22-26.
4. *Иоелович М. Я.* // Высокомолекулярные соединения. 2016. Т. 58. № 6. С. 604-624.

УДК 621.793.6

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА ГАДОЛИНИЯ С РАСПЛАВЛЕННЫМ ХЛОРИДОМ ЛИТИЯ, СОДЕРЖАЩИМ ОКСИД ЛИТИЯ

Е.В. Никитина[1,2*], Э.А. Карфидов[1,2], И.Е. Анимица[1,2], И.А. Анохина[1], О.Б. Павленко[1], Н.А. Казаковцева[1]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[2]*Уральский федеральный университет им. первого Президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: neekeetina@mail.ru*

Использование расплавленных солевых электролитов и современных высокотемпературных электрохимических технологий открывает новые пути реализации безопасных для человека и окружающей среды ресурсосберегающих способов переработки техногенных отходов, включая радиоактивные вещества и органические соединения.

Для реализации современных, экологически чистых технологических разработок, необходимы новые материалы, работающие в экстремальных условиях (высокие температуры, агрессивные среды) и новые, не имеющие мировых аналогов, приборы технологического контроля, использующие эти материалы.

Для улучшения экологической ситуации и предотвращения возможных техногенных аварий с масштабными негативными последствиями из-за высокой изношенности оборудования и инфраструктуры, низкой эффективности систем и служб производственно-экологической безопасности на металлургических производствах нужны, в частности, надежные датчики кислорода как для измерения содержания кислорода in situ в ходе химических процессов, так и для прямого измерения содержания кислорода в технологическом газе или емкости, для приемлемых, с точки зрения экологии, условий и процессов с высокими требованиями к безопасности. Однако эта задача до сих пор не решена.

Материалы для датчика активности ионов кислорода подвержены значительной коррозии в расплавах на основе галогенидов, поэтому малоэффективны, так как не могут обеспечить точный контроль параметров технологических процессов.

Коррозионные характеристики керамических материалов в расплавленных солях систематически не исследовались. Учитывая исходную разнородность изделий из керамики, в качестве основного критерия коррозионной стойкости материалов в нашем исследовании было выбрано изменение массы образцов (гравиметрия) и выход компонентов керамического материала в солевой расплав (по данным атомно-абсорбционного анализа). Изменения массы при взаимодействии кера-

мического материала с расплавом оценивались как «пропитка» керамического материала расплавом.

В качестве основного керамического материала для исследования был выбран цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$, поскольку структура твердого электролита на его основе позволяет обеспечить высокую чувствительность сенсорного элемента к ионам кислорода, как компонентам расплава, при высоких температурах. Изучалась устойчивость керамики на основе $Gd_2Zr_2O_7$ по отношению к расплаву хлорида лития, содержащем от 0.2 до 2.5 мол. % оксида лития.

Образцы цирконата гадолиния для исследования коррозии представляли собой керамические пластины круглой формы толщиной ≈ 1.0 мм, диаметром 5–6 мм. Каждый образец промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, затем сушили при температуре 100–150°C в течение 2–3 часов, затем образцы взвешивали.

Соль хлорида лития является крайне гигроскопичным материалом, что требует высококачественной подготовки данного электролита. Хлорид лития марки ч.д.а. переплавляли в кварцевой ячейке, что позволяло получить компактный слиток, который после дробили в агатовой ступке, засыпали в лодочки из молибдена и производили очистку методом направленной перекристаллизации.

Навеску предварительно подготовленной соли хлорида лития помещали в алундовый тигель, смешивали с рассчитанным количеством оксида лития (0.2, 1.0, 2.0, 2.5 мол. %), и туда же помещали образец керамики. Собранную ячейку соединяли с газовакуумной системой и подвергали вакуумированию в течение 10 минут для проверки на герметичность. Затем ячейку помещали в печь и продолжали вакуумирование до достижения заданной температуры. Температура измерялась с помощью термопары хромель-алюмель, помещенной в алундовый чехол. По достижении заданной температуры вакуумирование прекращали, ячейку заполняли аргоном, очищенным от следов влаги и кислорода. В ячейке с помощью газовакуумной системы поддерживали избыточное давление аргона. Образцы выдерживали от 4 до 24 ч. После испытаний образец извлекали из расплава, отмывали в различных режимах (спирт, вода (20–80°C)).

После отмывки и сушки образцов после эксперимента их взвешивали. Прибавка веса керамических материалов объясняется пропиткой образцов солевым расплавом.

Солевой плав после эксперимента изучен методом атомно-абсорбционного анализа. Концентрационное распределение элементов в поверхностном слое керамических образцов исследовано с помощью сканирующего электронного микроскопа «GEOL SM-5900 LV» с возможностью энергодисперсионного рентгеновского анализа поверхности. Фазовый состав продуктов коррозии устанавливается рентгеновским ме-

тодом. Металлографическая микроскопия использована на всех этапах эксперимента для контроля микроструктуры материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-43-660033 р_а.

УДК 541.124:542.952.6:547.313

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СПЛАВА Sn-Ni

А.В. Пянко*, А.А. Черник, О.А. Алисиенок, Е.С. Салов

Белорусский государственный технологический университет, Минск, РБ
**e-mail: hanna.pianka@mail.ru*

Композиционные электрохимические покрытия, обладающие рядом уникальных физико-механических свойств по сравнению с покрытиями индивидуальными металлами, находят все большее распространение в производстве готовых изделий, приборов, механизмов [1–4]. Получение нанокомпозитных покрытий с различным типом внедренных частиц является одним из самых перспективных направлений функционализации поверхности, которая во многом определяется материалом внедряемой инертной фазы. Так, наноразмерный диоксид титана обладает способностью поглощать видимый свет, имеет повышенную фотокаталитическую активность и антибактериальные свойства [2]. Введение такого материала в состав композиционного электрохимического покрытия позволяет придать поверхности антибактериальные свойства.

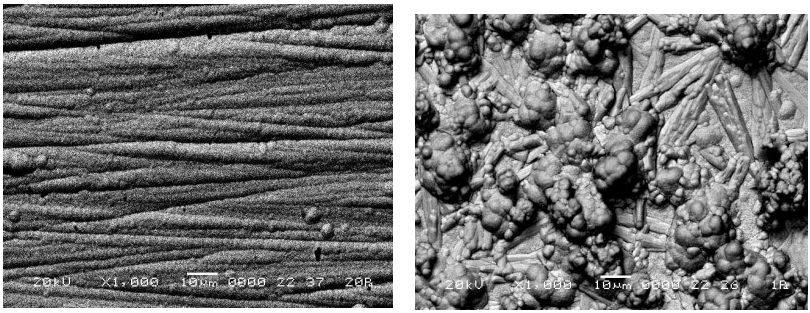
Цель работы – изучение электрохимической кинетики, физико-химических и механических свойств композиционного электрохимического покрытия олово-никель-наноразмерный диоксид титана в зависимости от содержания наноразмерного диоксида титана в электролите.

Покрытия получали из хлоридно-фторидного электролита. Для поддержания постоянного состава электролита применялись составные оловянно-никелевые аноды с соотношением площадей 1:5. Наноразмерный диоксид титана синтезировали золь-гель методом.

Исследования показали, что при отсутствии второго компонента осаждение индивидуальных металлов протекает при достаточно отрицательных потенциалах: никеля при потенциалах катоднее –0.35 В, олова – катоднее –0.30 В. При совместном разряде ионов Sn (II) и Ni (II) наблюдается сдвиг потенциала осаждения до –0.25 В вследствие образования фазы интерметаллидов Ni_3Sn_4 и $NiSn_2$.

Было установлено, что температура электролита является важным фактором электрохимического осаждения качественных покрытий олово-никель-наноразмерный диоксид титана. Имеется строго определённый интервал оптимальных температур (60–70°С). При температуре ниже 50°С покрытия получаются неплотные, рыхлые, отсутствует адгезия покрытия к металлической подложке. При оптимальном температурном режиме покрытие олово-никель плотное, компактное (рисунок 1а). По данным рентгено-дисперсионного анализа введение в электролит диоксида титана в количестве 2 г·дм$^{-3}$ приводит к его внедрению в состав покрытий в количестве 0.7 ат.% [3]. В структуре покрытия при внедрении наноразмерного диоксида титана преобладают сфероиды и игольчатые образования (рисунок 1б).

Введение наноразмерного диоксида титана позволяет увеличить коррозионную стойкость, износостойкость, адгезию к металлической основе, микротвердость и блеск покрытия, а также придает металлической поверхности биоцидные свойства по отношению к двум штаммам тест культур грамм-отрицательных (*Escherichia coli)* и грамм-положительных бактерий (*Staphylococcus aureus*). Антибактериальная активность покрытия по отношению к бактериям *Escherichia coli* достигает порядка 90%, а по отношению к *Staphylococcus aureus* – порядка 75%.



а б

Рисунок 1. СЭМ изображения покрытий олово-никель (а) и олово-никель-наноразмерный диоксид титана (б).

Изучено влияние времени экспозиции в УФ-излучении на выживаемость бактериальных клеток, подобрана оптимальная методика исследования металлических покрытий на бактерицидные свойства. При увеличении времени экспозиции антибактериальная активность образцов увеличивается, что возможно связано с высокой фотокаталитической активностью диоксида титана.

Таким образом, в ходе исследований был подобран оптимальный состав электролита, технологический режим процесса электрохимического осаждения композиционного покрытия олово-никель-наноразмерный диоксид титана, исследованы физико-химические и механические свойства, подобрана методика изучения антибактериальных свойств, исследованы биоцидные свойства металлического покрытия.

Список литературы

1. *Lačnjevac U.Č., Jović V.D., Jović B.M.* // Zaštita materijala. 2011. V. 52. P. 153−158.
2. *Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Maksimovskikh A.I., Fedorova O.V.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52(3). P. 294–300.
3. *Пянко А.В., Макарова И.В., Харитонов Д.С., Макеева И.С., Алисиенок О.А., Черник А.А.* // Неорг. матер. 2019. Т. 55, № 6. С. 609–616.
4. *Пянко А.В., Черник А.А., Алисиенок О.А.* // Современные электрохимические технологии и оборудование – 2019: материалы Междунар. научно-техн. конф. Минск, 2019. С. 320–322.

УДК 546.831

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ZrO_2 - Y_2O_3 ПОРОШКОВ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ

С.А. Сосновский[1], С.А. Гынгазов[2], В.И. Сачков[1], Е.В. Обходская[1]

[1]Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск, Россия
[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
**e-mail: ssa777@mail.ru*

В настоящее время в качестве конструкционной керамики электрохимических устройств используется твердый электролит на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ). Поиск новых материалов на основе YSZ с улучшенными электрическими характеристиками и устойчивостью в восстановительной атмосфере имеет большое практическое значение для развития электрохимической энергетики.

Широкое распространение для получения порошков с малым средним размером, получили способы высокочастотного (ВЧ) плазмохимического синтеза, которые позволяют получать нанодисперсные материалы высокой чистоты, необходимого состава, с равномерным

распределением компонентов и производительностью десятки кг/час. При проведении плазмохимического процесса не требуется применение химических реагентов для получения осадков, их отделения от маточников, исключаются трудоёмкие операции сушки, прокалки, вследствие чего резко сокращается количество технологических переделов, не требуется переработка сбросных растворов, их объем сводится к минимуму и не превышает объёма исходных растворов. Кроме того, сбросные растворы могут быть возвращены для подготовки исходных растворов. Плазмохимический способ позволяет осуществить максимально быстрый переход обрабатываемого материала из жидкого состояния в твёрдое (10^{-3} - 10^{-1} с), при температуре 1000 – 3000 К. Поэтому разработка ВЧ плазмохимической технологии получения простых и сложных оксидов из растворов имеет ряд преимуществ перед традиционными технологиями.

ВЧ плазмохимическая установка состоит из высокочастотного генератора с блоком питания, плазмотрона, систем подачи сжатого воздуха и поджигающего газа, подачи водносолевого раствора, батареи циклонов, системы очистки выхлопных газов, и компрессора. В плазмохимической установке использован высокочастотный индукционный плазмотрон. В плазмохимическом реакторе капельно-газовая смесь нагревается плазменной струёй, вода интенсивно испаряется, солевой остаток разлагается до диоксида циркония, стабилизированного иттрием, с одновременным разрушением солевой оболочки. Образующийся порошок отделяется в батарее циклонов, затем на фильтре и направляется в сборник порошков. Парогазовый поток, после охлаждения в холодильнике, освобождается от жидкости и перед сбросом в атмосферу подвергается санитарной очистке в скруббере.

В качестве рабочего газа - плазмоносителя применяли аргон и воздух при заданной мощности плазмохимической установки 100 кВт. Полученные в плазмохимической установке порошки YSZ подвергались анализу с целью определения структуры и размеров частиц порошка. Анализ структуры проводили на сканирующем электронном микроскопе SEM 515 с EDX детектором. Средние размеры частиц порошка и их зерен определяли методом стереометрии; толщину дифракционного кольца – методом фотометрирования на денситометре «МД - 100» (толщина принималась равной ширине профиля интенсивности на полувысоте пика). В результате электронно-микроскопических исследований полученного порошка YSZ, установлено, что средние размеры частиц - 100 нм. Удельную площадь поверхности порошков определяли по методике низкотемпературной адсорбции азота. Для порошков YSZ она составляет 150 $м^2/г$.

Облучение поверхности оксидных керамических материалов сложного состава сильноточными импульсными пучками низкоэнерге-

тических электронов (СИПНЭ) в вакууме приводит к модифицированию тонкого приповерхностного слоя, что сопровождается в зависимости от условий облучения образованием сетки микротрещин или выявлением микроструктуры поверхности. При этом наблюдается изменение химического состава поверхностных слоёв за счет испарения компонент керамики, увеличение поверхностной проводимости вследствие нарушения стехиометрии по кислороду, изменение механических свойств тонких приповерхностных слоев. Эффекты воздействия обладают дальнодействием. Зона изменения приповерхностных свойств заметно превышает глубину пробега электронов в облучаемом материале. СИПНЭ можно рассматривать как эффективный инструмент для модифицирования свойств поверхности керамики. Особенности такого вида обработки заключаются в малых временных затратах, высокой эффективности воздействия СИПНЭ, высокой производительности. Как правило, облучение поверхности диэлектрика заряженными частицами сопровождается его зарядкой, приводящей к экранировке поверхности от воздействия частиц. При облучении СИПНЭ зарядки не наблюдается. Этому факту имеется простое объяснение. При распространении электронного пучка высокой плотности в вакууме за счет ионизации остаточной атмосферы образуется плазма, которая распространяется вместе с электронным пучком вплоть до облучаемой поверхности. Накапливаемый на поверхности диэлектрика электрический заряд стекает через объем плазмы на корпус вакуумной камеры. Тем самым решается проблема нейтрализации поверхностного заряда. Вполне очевидно, что для каждого конкретного вида сложнооксидной керамики для получения желаемого эффекта от воздействия СИПНЭ необходимо подбирать режимы воздействия электронным облучением. Среди наиболее просто изменяемых параметров можно отметить плотность тока электронного пучка, длительность импульса, количество импульсов и время между импульсами.

В начале исследований проводили компактирование методом одноосного статического прессования при давлении 100 - 300 МПа. Перед прессованием ультрадисперсные порошки YSZ, полученные плазмохимическим синтезом, в условиях высокочастотного разряда, подвергались механической обработке в планетарной мельнице «Активатор-2SL» с барабанами и мелющими шарами, изготовленными из диоксида циркония. Отношение массы шаров к массе порошка равнялось 1,5. Частота вращения барабанов 1500 об/мин. Время помола 30 мин. Компакты имели вид таблеток диаметром 9 мм и толщиной 3 мм. Спекание проводилось в воздушной среде в печи сопротивления при температуре T=1400 °C в течение 3 часов. Полученные образцы имели пикнометрическую плотность 5,7 г/см^3 и пористость на уровне 6,5 %. После спекания образцы полировались и затем подвергались нормализующему от-

жигу в течение одного часа при T=1000 °C. Процессы усадки компактов при нагреве исследовались в дилатометре DIL402 C. Скорость нагрева была 10 °C/мин. Температура изотермической выдержки была 1400 °C. Время выдержки 1 час. Наиболее активная усадка начинается с температуры нагрева 850 °C. Скорость усадки достигает максимального значения при достижении температуры 1300°C. Плотность спеченной керамики 5,6 г/см^3. Радиационная обработка проводилась как электронами, так и ионами. Электронная обработка проводилась одиночными импульсами пучка низкоэнергетических электронов со следующими параметрами: энергия ускоренных электронов E = 20 кэВ, плотность тока в импульсе – 18 А/см^2, длительность импульса – 50 мс. Указанным параметрам соответствовала плотность энергии в импульсе $W_и$ = 18 Дж/см^2. Варьировали количество импульсов. Облучение образцов ускоренными ионами C^+ проводили на ускорителе ионов «Темп» Томского политехнического университета при остаточном давлении в камере 10^{-4} Torr. Ионный пучок C^+ имел следующие параметры: энергия ускоренных ионов составляла 200 кэВ; длительность импульса тока равнялась 100 нс; плотность тока в импульсе 40 и 150 А/см^2. Скважность составляла 8 с. Указанным характеристикам соответствовали плотности энергии в импульсе W_i, равные 0,8 и 3 Дж/см^2. Плотности мощности используемых пучков заряженных частиц были достаточными для проведения радиационно-термического воздействия, сопровождаемого локальным перегревом поверхности керамики до температуры плавления и выше. Структурно-фазовое состояние приповерхностных слоёв облученной керамики анализировали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. В экспериментах использовали рентгеновский дифрактометр ARL X'tra, а также электронный растровый микроскоп Hitachi TM-3000.

Наблюдалось оплавление приповерхностного слоя керамики и изменение его текстуры по сравнению с объемными слоями. Тепловой нагрев ускоренными электронами и ионами приводит к появлению в приповерхностном слое кубической фазы. Высокоэнергетическое воздействие концентрированными потоками ускоренных электронов и ионов приводит к оплавлению тонкого приповерхностного слоя, сопровождаемого эрозией. При остывании в этом слое происходят рекристаллизационные процессы, проводящие к образованию сетки микротрещин по всей поверхности и микроструктуры оплавленного слоя отличной от глубинных слов и исходного состояния поверхности. Растрескивание поверхностного слоя с образованием блочной структуры происходит в результате возникающих градиентов температуры. Радиационное воздействие существенно изменяет свойства поверхности по отношению к исходной до обработки и такое воздействие может сильно изменить

свойства керамических материалов, когда состояние поверхностного слоя определяет его функциональные свойства.

В результате проведенных исследований установлено, что ИПНЭ можно рассматривать как эффективный инструмент для одифицирования оверхностных лоев ксидной керамики. Модифицирующее действие СИПНЭ проявляется в изменении морфологии, состава, проводимости и механических свойств керамических материалов. Показано, что эффекты модифицирования обусловлены результатом теплового воздействия СИПНЭ на тонкие слои материала. Показано, что эффекты модифицирования могут обладать эффектом дальнодействия, когда модифицированию подвергаются слои керамики, которые непосредственно не подвергались радиационному воздействию. Установленные эффекты могут быть использованы для придания поверхности керамических изделий особых свойств, отличных от свойств материала основного объёма. Возможности практической реализации данного способа модифицирования подтверждены патентами. Области применения СИПНЭ для модифицирования керамики могут быть существенно расширены, что говорит о перспективности данного вида обработки керамики. Наблюдается существенное сокращение времени спекания при сохранении качества готовых керамических изделий.

Наряду с развитием фундаментальных научных аспектов направления модифицирования керамических материалов СИПНЭ, огромное значение имеет разработка практических способов производства наноразмерных порошков YSZ. Для постоянно возрастающей сферы потребления наноразмерных оксидов YSZ, обладающих рядом уникальных свойств, проблема их получения стоит особенно остро. В последнее время неуклонно растет интерес к созданию высокоплотных керамик с малыми размерами кристаллитов и малой толщиной межзёренных границ. Такие керамики представляют значительный интерес для создания керамических твердых электролитов на основе YSZ. Основой для создания таких керамик являются нанопорошки сложных оксидов YSZ, которые должны состоять из слабоагломерированных частиц с малым средним размером. Кроме того, технология получения наночастиц YSZ должна обеспечивать получение химически чистых нанопорошков YSZ в количествах, достаточных для проведения исследований и опытно-конструкторских разработок (десятки кг/час). В настоящее время есть насущная необходимость развития методов получения нанопорошков YSZ с вышеназванными свойствами.

УДК 544.6.076.32

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Е.А. Филонова[1*], Е.Ю. Пикалова[1,2], Т.Ю. Максимчук[1], А.И. Вылков[1,2], С.М. Пикалов[3], А.В.-Р. Maignan[1,4]

[1]*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[3]*Институт Металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[4]*Ecole Nationale Superieure d Ingenieurs de Kaen, Caen, France*
**e-mail: elena.filonova@urfu.ru*

Создание конструкционных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) продолжает оставаться одним из самых перспективных технологичных направлений науки в связи с решением актуальной проблемы поиска возобновляемых источников энергии и обеспечения электрической энергией потребителей в различных, в том числе и сложных условиях. Однако использование высоких рабочих температур приводит к быстрой деградации мощностных характеристик, в основном, за счет химического взаимодействия между конструкционными частями ТОТЭ.

С другой стороны, понижение рабочих температур вызывает возрастание поляризационных потерь, основной вклад в которые вносит катодный материал. Решением проблемы высокого поляризационного сопротивления катодного материала при снижении рабочей температуры является использование проводников смешанного типа, обладающими как высокой электронной, так и значительной кислород-ионной проводимостью. Высокую электронную проводимость, значительную подвижность ионов кислорода и требуемую устойчивость имеют сложнооксидные фазы со структурой Раддлесдена-Поппера $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln=РЗЭ). Одним из существенных недостатков оксидных материалов $Ln_2NiO_{4+\delta}$ как катодных материалов является их достаточно легкое взаимодействие с электролитами ТОТЭ и образование низкопроводящих фаз на границе их раздела. Полученные ранее данные свидетельствуют, что оксиды $Ln_2NiO_{4+\delta}$, одновременно допированные по катионным подрешёткам, являются весьма перспективными материалами для катодов среднетемпературных ТОТЭ и дальнейший поиск подходящего допирования является весьма актуальной задачей. Это определило выбор материала для исследований – Cu-допированный оксид $Nd_{1.6}Ca_{0.4}NiO_{4+\delta}$, как обладающий лучшей химической совместимостью с материалами электролитов по сравнению с недопированным $Nd_2NiO_{4+\delta}$ [1] и имеющий наиболее

высокую электропроводность в ряду $Nd_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ [2]. Таким образом, была поставлена цель по изучению возможности Cu-допирования по Ni-позиции оксида $Nd_{1.6}Ca_{0.4}NiO_{4+\delta}$ и выявлению факторов, влияющих на функциональные свойства $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ как перспективных катодов для ТОТЭ.

Синтез сложных оксидов общего состава $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ (x=0.0-0.4) осуществляли глицерин-нитратным методом. Температуру, развивающуюся в процессе пиролиза, измеряли ИК-термометром Testo 835. Полученные после пиролиза раствора прекурсоров порошки отжигали на воздухе последовательно по 15 часов при 1000 и 1100°C. Время отжига на финальной стадии составляло 75 часов. Для получения керамических образцов порошки $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ прессовали под давлением 10 атм. Финальную стадию спекания в зависимости от содержания меди проводили при температурах 1350-1450°C.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 в Cu-$K\alpha_1$-излучении в интервале углов $15\leq 2\theta^\circ\leq 85$. Уточнение кристаллоструктурных параметров $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ (x=0.0-0.3) проводили методом Ритвелда. Высокотемпературные рентгеновские исследования проводили на дифрактометре HDD-2000 в температурном интервале 25–790ºC в Cu-$K\alpha_1$-излучении в интервале углов $23^\circ\leq 2\theta^\circ\leq 81^\circ$. Абсолютную кислородную нестехиометрию δ и зависимость содержания кислорода от температуры в $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ определяли термогравиметрическим методом в смеси 50% H_2/50% Ar и на воздухе с использованием термоанализатора STA 449 F3 Jupiter в интервале 30–1000 °C. Термическое расширение $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ исследовали на дилатометре Netzsch DIL 402C на воздухе при 25–1000°C. Изобарический линейный коэффициент термического расширения $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ рассчитывали из наклона экспериментальных зависимостей относительного удлинения образцов от температуры. Измерение проводимости $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ проводили четырехзондовым методом на постоянном токе в воздушной среде в интервале 200–900ºC с помощью системы Zirconia-318. Химическую совместимость $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ (x=0.0; 0.2) с материалами электролитов $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$, $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ и $Bi_{1.5}Y_{0.5}O_3$ изучали методом контактных отжигов.

Установлено, что максимальные температуры реакции горения при синтезе $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ лежат около 600 °C и повышаются с увеличением содержания меди. Согласно данным РФА $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ (x=0.0-0.3) являются однофазными и при 25 °C обладают орторомбической структурой (Bmab). Установлено, что с увеличением содержания меди наблюдается уменьшение параметров *a* и *b* и увеличение параметра *c* и объема элементарной ячейки $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ (рисунок 1). При

помощи высокотемпературных рентгеновских и дилатометрических исследований показано, что в интервале 150-400 °С оксиды $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ (x=0.0-0.3) претерпевают фазовый переход из орторомбической структуры в тетрагональную (I4/mmm).

Методом термогравиметрии установлено, что все образцы $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ (x=0.0-0.3) имеют сверх стехиометрическое содержание кислорода, а допирование медью базового $Nd_{1.6}Ca_{0.4}NiO_{4+\delta}$ (δ = 0.08) приводит к небольшому увеличению нестехиометрии (δ = 0.10 для x = 0.3). Дилатометрические исследования и измерения электропроводности керамических образцов $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ (x=0.0-0.3) показывают, что с увеличением Cu наблюдается увеличение электропроводности с максимумом x=0.2 (рисунок 2) и уменьшение изобарических линейных коэффициентов термического расширения (ЛКТР). Установлено, что оксиды $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ (x=0.0; 0.2) вплоть до T=1100 °С являются химически совместимыми с электролитами $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ и $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ и несовместимы с электролитом $Bi_{1.5}Y_{0.5}O_3$ при 700 °С.

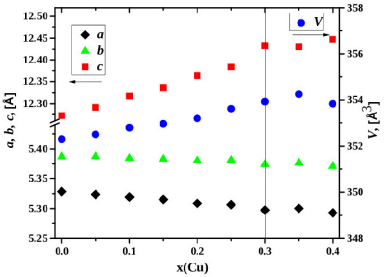


Рисунок 1. Концентрационные зависимости параметров и объема элементарных ячеек $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$.

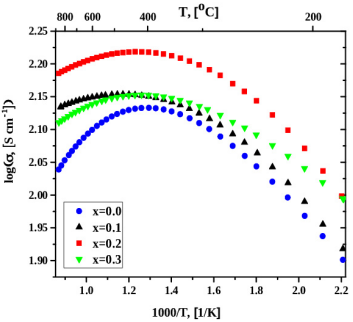


Рисунок 2. Температурные зависимости общей электропроводности $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$.

Полученные данные свидетельствуют, что состав $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{0.8}Cu_{0.2}O_{4+\delta}$, как обладающий наиболее высокой в изученном ряду электропроводностью (167 См см$^{-1}$ при 440 °С), удовлетворительным значением ЛКТР ($9.9 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$) и совместимого с рядом кислородионных и протон-проводящих электролитов, является перспективным материалом для катодов среднетемпературных ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2019-1924).

Список литературы

1. *Pikalova E., Kolchugin A., Filonova E., Bogdanovich N., Pikalov S., Ananyev M., Molchanova N., Farlenkov A.* // Solid State Ion. 2018. V. 319. P. 130–140.

2. *Pikalova E.Yu., Sadykov V.A., Filonova E.A., Eremeev N.F., Sadovskaya E.M., Kolchugin A.A., Lyagaeva J.G., Vedmid' L.B., Ishchenko A.V., Goncharov V.*B. // Solid State Ion. 2019. V. 335. P. 53-60.

УДК 54.057:53.096

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Е.И. Фролов[1,3,*], П.В. Нотина[2], С.В. Звонарев[3], Е.А. Ильина[4]

[1]Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
[2]Гимназия №4, Самара, Россия
[3]Уральский Федеральный университет, Екатеринбург, Россия
[4]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: frolov_zhenya@inbox.ru*

С развитием нанотехнологий все больший интерес вызывает исследование люминесцентных свойств наноструктурных аналогов известных монокристаллов люминофоров, которые показали эффективность применения для регистрации ионизирующего излучения. Высокая радиационная стойкость наноструктурных люминофоров предполагает увеличение верхней границы рабочего диапазона регистрации доз ионизирующего излучения.

Электрические, оптические и эмиссионные свойства диэлектрических материалов существенно изменяются вследствие воздействия на них различного рода излучений, вызывающих их заряжение. Особенно

сильное заряжение поверхности и приповерхностных слоев диэлектриков возникает при электронной бомбардировке [1].

В последнее время ведутся исследования по использованию в качестве детекторов ионизирующего излучения субмикронных и наноструктурных аналогов материалов, включая оксид алюминия, с целью расширения диапазона регистрируемых доз за счет увеличения радиационной стойкости [2].

К одним из наиболее интенсивно изучаемых физических эффектов, связанных с протеканием процессов переноса заряда в широкозонных диэлектриках, относиться термолюминесценция (ТЛ), что обусловлено ее успешным применением для решения фундаментальных задач. С практической точки зрения наноструктурные оксидные люминофоры являются перспективными материалами для высокодозной (1-100 кГр) дозиметрии ионизирующих излучений [3].

Традиционная схема получения оптической керамики включает в себя синтез порошка, его компактирование и высокотемпературное спекание. Важным этапом процесса изготовления керамических образцов является получение порошков, которые должны удовлетворять ряду требований по морфологии, агломерированности, примесному и фазовому составу [4].

Вследствие наличия в литературе огромного числа работ, связанных с различными способами получения порошков отдельных оксидов, в том числе алюминия, обзор которых нами был выполнен. Рассмотрим и опишем в нашей работе только те методы получения порошка α-Al_2O_3, которые наиболее доступны и просты к осуществлению. А именно:

1) Термическое разложение нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), в двух видах использования: исходную соль и её насыщенный раствор.

Получение α-Al_2O_3 разложением освещают авторы работы [5], согласно которой, фазовый переход в альфа-модификацию происходит при температуре выше 1200 ^{0}C. В своем исследовании мы проводили термическое разложение $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в двух вариантах. Первый вариант (образцы № 1 и №2) – используя исходную неорганическую соль, сначала постепенно поднимая температуру до 250 ^{0}C для проведения термического разложения до аморфного оксида алюминия. Образец №1 подвергали отжигу в три стадии: до 700 ^{0}C (в течение 2 часов плюс 30 минут выдерживали), при 1150 ^{0}C (4 часа) и при 1200 ^{0}C (4 часа). У образца №2 вторую стадию отжига не проводили. Далее получали компакты из порошков и исследовали на интенсивность излучения после облучения (рис. 1-2), что проводилось для всех полученных образцов.

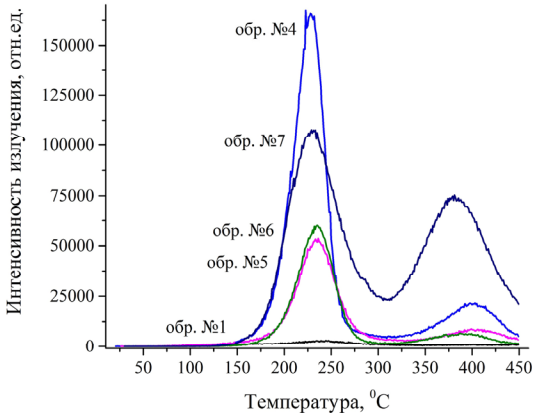


Рисунок 1. Кривые ТЛ керамик оксида алюминия, синтезированных различными методами, после спекания на воздухе при температуре 1150 ^{0}C

Второй вариант данного метода подразумевал сначала получения насыщенного раствора нитрата алюминия (образец №3), а далее по аналогии с образцом №2 проводилась термическое разложение и две стадии отжига (700 ^{0}C и 1200 ^{0}C).

2) Метод осаждение [6, 7] в нескольких вариантах с последующей термической обработкой.

В нем происходит осаждение нитрата алюминия щелочью до значений pH=9-10. После чего полученную смесь оставляли на воздухе, данный процесс называется – «старением». Было выбрано два времени старения образцов - 2 часа (образец №4) и 2 суток (образец №5). Исходя из работы [7], известно о дополнительном использовании для процесса агломерации готовых наноразмерных частиц оксид алюминия – затравка, а в качестве стабилизатора был использован ПЭГ – 20000.

Таким образом, был приготовлен образец №6. Для сопоставления влияния указанных выше примесей, создали образец №7 – только с использованием ПЭГ-20000 и образец №8 – добавляя только затравку. Образцы №6-8 подвергались старению в течение двух суток. Далее проводили фильтрование, используя водоструйный насос. Все образцы, указанные в этом методе, прошли стадию сушки при 100 ^{0}C в течение 12 часов и подвергались трех стадийному отжигу по аналогии с первым методом синтеза оксида алюминия. Образец №8 – стало невозможно использовать в дальнейшем, так как после получения готового продукта, он стал гигроскопичным и со временем скомкался.

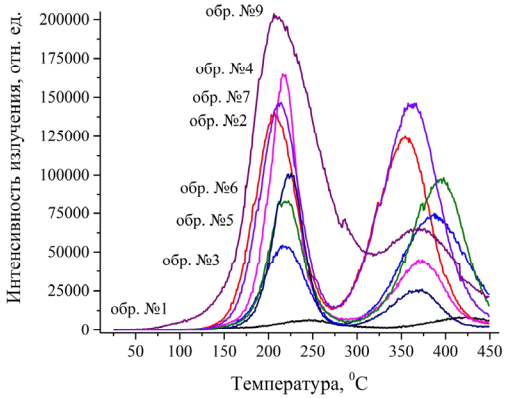


Рисунок 2. Кривые ТЛ керамик оксида алюминия, синтезированных различными методами, после спекания на воздухе при температуре 1200 ^{0}C

3) Золь-гель метод. В качестве исходных компонентов для синтеза оксида алюминия золь-гель методом использовали $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (“х.ч.”) и $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (“х.ч.”), которые предварительно растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды. Полученные растворы смешивали и выпаривали до образования прозрачного геля. Гель высушивали при ~200 ^{0}C. Полученный продукт поэтапно отжигали на воздухе при температурах 700 ^{0}C (1 ч), 800 ^{0}C (1 ч) и 1200 ^{0}C (4 ч) для удаления органических остатков и сажи, а также формирования основной фазы. После каждой стадии отжига порошок перетирали в агатовой ступке (образец №9).

Порошки оксида алюминия, полученные разными методами и при разных параметрах, прессовались в компакты методом холодного статического прессования при давлении 0.42 ГПа. Компакты имели форму диска с диаметром - 10 мм и толщиной 1.9 мм. Далее проводили термический отпуск для создания устойчивой формы в течение 30 минут при температурах 450 ^{0}C. Исследования ТЛ кривых проводились на экспериментальной установке «Грей» после электронного облучения с дозой 1.5 кГр за 1 импульс. Нагрев образцов проводился в диапазоне от 25 до 450 ^{0}C со скорость нагрева 2 ^{0}C/с.

Кривые ТЛ керамик оксида алюминия после облучения импульсным электронным пучком представлены на рис. 1-2. Как видно из рис. 1 для керамик, спеченных при температуре 1150 °C, регистрируется два четко выраженных пика с максимумами в диапазонах 225-230 ^{0}C и 360-400 ^{0}C. Первый пик ТЛ скорее всего соответствует основному дозиметрическому пику, за который ответственны различные центры F-типа оксида алюминия. Второй пик ТЛ обычно связывают с ионами хрома, который, как правило, присутствует в сверх малых концентрациях в

исследуемом оксиде и имеет высокую люминесценцию. Следует заметить, что наибольшую интенсивность ТЛ пика при 225 ^{0}C имеет образец, полученный осаждением нитрата алюминия с низким временем старения, а для пика при 400 ^{0}C образец, полученный тем же способом, но с использованием ПЭГ-20000 – время старения 2 суток. Для отжига при температуре 1200 ^{0}C указанная закономерность сохраняется (рис. 2). Однако, при указанном режиме спекания наибольшую интенсивность ТЛ имеет образец №9, полученный золь-гель методом, для температуры 1150 ^{0}C эксперимент не проводился. При этом положение указанного пика смещается в низкотемпературную область, и максимум наблюдается при 200 ^{0}C. Хорошие значение интенсивность ТЛ показал образец №2. Следует отметить, что отличие образца №1 от образца №2 в том, что у второго отсутствует стадия отжига при 1150 ^{0}C – это и приводит к резкому изменению интенсивности ТЛ, тогда как для образца №1 при двух стадийном отжиге происходит увеличение интенсивности всего в несколько раз. Выявлена закономерность интенсивности ТЛ в методе осаждения для времени старения (образец №4 и №5).

Таким образом, в работе при синтезе керамик оксида алюминия различными методами установлено, что наибольшую интенсивность ТЛ при отжиге в вакууме при 1200 ^{0}C в пике 200 ^{0}C имеет керамика на основе порошка, синтезированного золь-гель методом, а для пика 360 ^{0}C при изготовлении порошка осаждением нитрата алюминия с использованием стабилизатора ПЭГ-20000.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 18-72-10082

Список литературы

1. *Zvonarev S.V., Kortov V.S., Spiridonova T.V.* // The Sixth International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Material Technologies MMT-2010. - Ariel University Center of Samaria, Ariel, Israel, 2010, V. 1. P. 24.

2. *Кортов В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В.* // Известия Томского политехнического университета. 2000. Т. 303. С. 35–45.

3. *Никифоров С.В.* Процессы переноса зарядов и люминесценция анион-дефектных оксидов с глубокими ловушками: дис. докт. физ-мат. наук: 01.04.07. Екатеринбург, 2016.

4. *Гаранин С.Г., Дмитрюк А.В., Жилин А.А., Михайлов М.Д., Рукавишников Н.Н.* // Оптический журнал. 2010. Т. 77. С. 52-68.

5. *Sathyaseelan B., Baskaran I., Sivakumar K.* // Phase transition behavior of nanocrystalline Al_2O_3 powders, Soft nanoscience letters. 2013. V. 3. P. 69-74.

6. *Hui Li, Hongxia Lu, Song Wang* // Preparation of a nano-sized α-Al_2O_3 from a supersaturated sodium aluminate solution // Ceramics International. 2009. V. 35. Iss. 2. P. 901-904.

7. *Монин А.В., Земцова Е.Г., Швейкина Н.Б, Смирнов В.М.* // Синтез микро- и наночастиц оксида алюминия золь-гель методом, Вестник СПбГУ. 2010. Вып. 4. С. 154-157.

УДК 621.039.736

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИТАТОРЫ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

С.М. Шайдуллин[1,3*], П.В. Козлов[2,3*], М.Б. Ремизов[3*], Е.А. Беланова[3*]

[1]Северский технологический институт – филиал НИЯУ «МИФИ», Северск, Россия
[2]Озерский технологический институт – филиал НИЯУ «МИФИ», Озерск, Россия
[3]ФГУП «Производственное объединение «Маяк», Озерск, Россия
**e-mail: cpl@po-mayak.ru*

Изоляция и безопасное хранение ядерных отходов возможны благодаря иммобилизации отходов в прочные, химически устойчивые материалы. Если для низко- и среднеактивных отходов приемлем метод цементирования, то для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) нужны более прочные материалы такие, как керамика и стекло. Стекло – нестехиометрическое соединение, при нагревании оно способно растворять, а при последующем охлаждении прочно удерживать сложную смесь продуктов деления ядерных отходов. Получаемый продукт обладает высокой химической и радиационной стойкостью, является изотропным, непористым.

Для иммобилизации ВАО, в основном, применяются два вида стекол – боросиликатные и фосфатные [1]. Базовый состав боросиликатных стекол, как правило, представлен оксидами кремния, бора и натрия, а алюмофосфатных стекол – оксидами алюминия, фосфора и натрия [2]. Состав стекла ограничивается, с одной стороны, растворимостью отдельных компонентов ВАО в стекле, а с другой – технологическими параметрами остекловывания (способа денитрации отходов, применяемого устройства для их кальцинирования, способа нагрева, режима процессов отверждения, слива из плавителя и т.п.).

На ФГУП «ПО «Маяк» данный способ применяется в промышленном масштабе с 1987 г. Иммобилизация жидких ВАО радиохимического производства в алюмофосфатное стекло происходит на неэвакуируемых плавителях прямого электрического нагрева типа ЭП-500. За прошедший период времени на предприятии отработали расчетный срок и были выведены из эксплуатации 4 подобные печи. С 27 декабря 2016 года введена в эксплуатацию на жидких ВАО пятая промышленная электро-

печь ЭП-500/5. Проектный срок ее эксплуатации составляет 6 лет. В 2028 году на предприятии планируется создание нового комплекса остекловывания, универсального по составу отверждаемых жидких высокоактивных отходов. В частности, для отверждения жидких ВАО от переработки ОЯТ энергетических реакторов (ВВЭР-440, ВВЭР-1000, БН-600, БН-800) предполагается использовать малогабаритные плавители прямого электрического нагрева на боросиликатном стекле [3]. Данные электропечи должны будут иметь предусмотренную проектом процедуру демонтажа, разборки и удаления для обеспечения соответствия природоохранному законодательству и снижению издержек при создании новых установок за счет использования значительной части инфраструктуры [4].

Таким образом, на ближайшее десятилетие в России основным способом отверждения ВАО будет оставаться технология остекловывания в печах прямого электрического нагрева. При этом будет расширяться номенклатура применяемых стекол и характеристики отверждаемых отходов [5].

В ходе электроварки стекол основной характеристикой процесса является вязкость расплава. Она напрямую связана с температурой варки стекла, влияет на процессы массообмена в печи и на параметры процесса слива стекла в контейнер. Несмотря на то, что боросиликатные стекла уже достаточно давно используются для отверждения радиоактивных отходов за рубежом, систематическое исследование их физико-химических свойств, в основном, проводилось только последние 10 лет.

Цель данной работы заключалась в определении вязкости расплавов боросиликатных стекол, содержащих имитаторы компонентов ВАО.

Составы исследуемых боросиликатных стекол приведены в таблице.

Таблица. Составы исследуемых боросиликатных стёкол (мас.%).

Оксиды	№БС1	№БС2	№БС3	№БС4
SiO_2	49,56	45,54	41,58	37,62
Al_2O_3	4,03	3,70	3,38	3,06
Na_2O	14,00	17,00	20,00	23,00
B_2O_3	16,30	14,97	13,67	12,37
MgO	0,67	0,62	0,56	0,51
CaO	4,54	4,17	3,81	3,44
SrO	1,25	1,60	1,95	2,29
ZrO_2	1,75	2,24	2,72	3,20
MoO_3	1,57	2,02	2,45	2,88

Оксиды	№БС1	№БС2	№БС3	№БС4
Cs_2O	0,80	1,03	1,25	1,47
La_2O_3	0,47	0,61	0,74	0,87
Ce_2O_3	1,96	2,52	3,06	3,60
Nd_2O_3	1,60	2,06	2,50	2,94
NiO	0,20	0,26	0,31	0,36
Cr_2O_3	0,29	0,38	0,46	0,54
Fe_2O_3	1,01	1,30	1,57	1,85

Основу боросиликатных стекол составляли оксиды SiO_2, B_2O_3, Na_2O, Al_2O_3, MgO, CaO. Стекла варили из стеклообразующих шихт, которые готовили смешением в заданном соотношении бентонитовой глины, аэросила, борной кислоты, карбоната кальция, оксида молибдена, цирконилнитрата и азотнокислых солей натрия, стронция, цезия, никеля, хрома, железа и РЗЭ.

Сухую смесь помещали в алундовые тигли и кальцинировали в диапазоне температур от 300 °С до 850 °С, постепенно увеличивая температуру.

Стеклообразующий кальцинат плавили в диапазоне температур от 850 °С до 1250 °С. Поскольку для каждого состава стекла характерна индивидуальная температура варки, через каждые 50 °С проводили визуальный осмотр состояния содержимого тигля. Температуру варки стекла фиксировали в момент превращения кальцината в расплав, для полной гомогенизации расплав выдерживали при отмеченной температуре в течение 2 ч. Закаленные стекла получали быстрым охлаждением до комнатной температуры при выливании расплава на металлическую плиту из нержавеющей стали.

В ходе определения вязкости проводили следующие операции. В алундовый тигель засыпали заранее измельченное стекло массой 25 г, затем тигель помещали в шахтную печь, входящую в комплект вискозиметра, и разогревали ее до температуры 1100 ºС. После разогрева в печь через керамическую трубку подавали аргон для предотвращения окисления вольфрамового стержня, также в печь помещали хромель-алюмелевую термопару. После этого вибрационный вольфрамовый стержень опускали в расплав на глубину 15 мм, и регистрировали амплитуду колебаний стержня в расплаве. Затем строили графики зависимости вязкости расплавов от температуры.

Согласно регламентным требованиям вязкость расплавов в рабочем диапазоне температур от 900 ºС до 1100 ºС должна составлять не более 10 Па·с, кроме этого дополнительным условием является отсутствие резких увеличений. Указанные требования необходимы для осуществ-

ления слива расплава стекла из плавителя в штатном режиме (без каких-либо задержек).

Результаты определения вязкости расплавов № БС1, № БС2, № БС3, № БС4 представлены на рисунке. Как видно из представленных зависимостей регламентным требованиям удовлетворяет вязкость расплавов трех составов стекол (№ БС2, № БС3, № БС4). Что касается вязкости стекла состава № БС1, то она даже при 1080 ºС составляет 20 Па·с.

Наблюдается четкая взаимосвязь между вязкостью расплавов и содержанием легкоплавких (Na_2O) и тугоплавких (SiO_2 и Al_2O_3) оксидов. Увеличение содержания первых и уменьшение вторых приводит к снижению вязкости расплава. Существенного влияния других компонентов расплава в рассмотренных концентрационных пределах на вязкостные свойства выделить не представляется возможным.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют, что определяющим фактором, влияющим на вязкость многокомпонентных боросиликатных стекол с включенными имитаторами ВАО является содержание оксида натрия. Увеличение его массовой доли с 14 до 23 % приводит к снижению вязкости расплава в 15-20 раз в интервале температур 950-1050 °С.

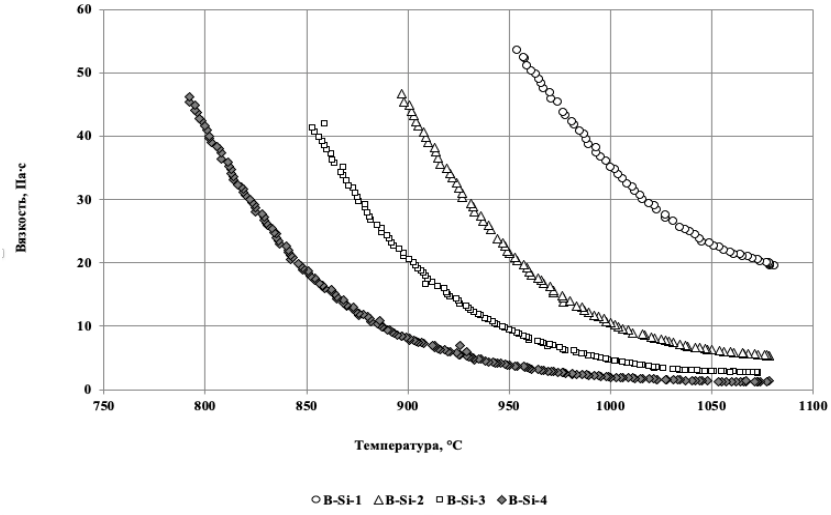


Рисунок. Зависимость вязкости расплавов боросиликатных стекол от температуры.

Список литературы

1. *Ожован М.И., Полуэктов П.П.* // Безопасность окружающей среды. 2010. № 1. С. 112–115.

2. *Vedishcheva N.M, Shakhmatkin B.A., Wright A.C.* // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 345-346. P. 39–44.
3. *Шайдуллин С.М., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Вербицкий К.В., Мелентьев А.Б., Бендасов Д.И.* // Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий: Материалы конференции в рамках научной сессии НИЯУ МИФИ, 8-12 апреля 2019 г., Северск: Изд. СТИ НИЯУ МИФИ, 2019. С. 47.
4. *Козлов П.В., Ремизов М.Б., Беланова Е.А., Власова Н.В., Орлова В.А., Мартынов К.В.* // Вопросы радиационной безопасности. 2019. № 1. С. 3–15.
5. *Баторшин Г.Ш., Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В., Кустов С.В.* // Вопросы радиационной безопасности. 2015. № 1. С. 3–10.

УДК 544.653.1:546.56-121

ХИМИЧЕСКИЙ ДЕАЛЛОИНГ ЛАТУНИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ СОЛЕВОМ РАСПЛАВЕ

Н.И. Шуров*, Н.К.Ткачёв

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: n.shurov@ihte.uran.ru*

Химико-термическая обработка металлов и сплавов известна давно и осуществлялась нанесением функциональных покрытий различного назначения. В конце XX века появилась физическая модификация металлов, которая осуществлялась высокоэнергетической обработкой поверхностных слоёв лазерными или электронными пучками с их аморфизацией и соответственно повышением коррозионной стойкости и износостойкости изделий из них.

В начале этого века появилось новое направление модификации поверхности сплавов под названием «dealloying» [1-2]. Этот процесс фактически представляет собой удаление одного из компонентов сплава, при этом оставшийся более благородный компонент образует специфическую микро- или нанопористую структуру поверхностного слоя [3]. Важным условием является концентрация электроактивного менее благородного компонента (35- 40 ат.%), чтобы обеспечить связность и прочность получаемой пористой структуры при сквозном деаллоинге.

Известны три вида деаллоинга – физический вакуумный [4], химический [5] и электрохимический [6]. В последних двух методах главное внимание уделяют поиску таких условий проведения процессов, при которых исключается пассивация поверхности сплавов продуктами рас-

творения электроактивного компонента и совместное растворение благородного компонента.

В литературе имеется обзорная работа по химическому деаллоингу сплавов благородных металлов в водных электролитах с хорошими результатами [5]. Однако его применение к сплавам неблагородных металлов может быть значительно ограничено пассивацией их поверхности нерастворимыми и неэлектропроводными соединениями – продуктами химических реакций. Таким образом, из круга объектов для потенциального деаллоинга исключаются многие технически важные сплавы на основе тугоплавких неблагородных металлов.

Это принципиальное затруднение можно обойти, если вместо водных использовать расплавленные солевые электролиты на основе хлоридов щелочных, щелочноземельных металлов и их смесей. Эти электролиты термически и химически устойчивы в широком интервале температур от 300 до 1000°С. При этом скорость селективного растворения менее благородного компонента можно значительно повысить по сравнению с водными электролитами. Появляется также возможность деаллоинга сплавов тугоплавких неблагородных металлов, что невозможно в водных электролитах из-за пассивации и очень малой скорости диффузии компонентов сплава.

Первой задачей химического деаллоинга является поиск коррозирующего компонента, который взаимодействует только с одним из компонентов сплава, без пассивации его поверхности. В данной работе объектом для химического деаллоинга была выбрана распространённая в технике медно-цинковая α-латунь марки Л62 (38 мас.% Zn), а в качестве электролита был выбран легкоплавкий расплав состава (мас.%): [61, 20 $ZnCl_2$ + 23,90 KCl + 7,50 NaCl + 7,40 NH_4Cl] с температурой плавления 205°С. Корродирующим для цинка агентом данного расплава будет хлорид аммония в соответствии с реакцией

$$2NH_4Cl_{(p\text{-}p)} + Zn_{(Cu)} \rightarrow ZnCl_{2\,(p\text{-}p)} + 2NH_3\uparrow + H_2\uparrow + Cu \qquad (1)$$

Для приготовления расплава исходные соли квалификации ЧДА каждую в отдельности сушили в вакуумном шкафу при 150°С, навески сухих солей в указанном соотношении с 5% избытком NH_4Cl загружали в алундовый тигель, помещали его в печь и медленно нагревали до 250°С. В процессе плавления соли происходило газовыделение в результате дополнительной очистки расплава от оксида цинка, неизбежно образующегося в результате гидролиза его хлорида, по реакциям

$$n(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O\uparrow \quad (t > 125^oC) \qquad (2)$$

$$nO + 2NH_4Cl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O\uparrow + 2NH_3\uparrow \qquad (3)$$

После прекращения газовыделения гомогенный расплав выливали в стеклоуглеродный тигель и для хранения помещали его в закрытый эксикатор с поглотителем влаги (сухой $CaCl_2$) .

Из ленты латуни были вырезаны и отполированы плоские образцы размером 7×20×0,5 мм. В алундовый тигель объёмом 50 $см^3$ был помещён раздробленный солевой плав указанного выше состава, тигель помещали в стакан из нержавеющей стали с керамической крышкой и размещали его в печи. Инертной атмосферы не требовалось, поскольку выделяющийся аммиак защищал латунь от окисления. После расплавления электролита в него опускали образец латуни на никелевой подвеске и выдерживали при 250°С в течение 5 часов. Затем образец латуни поднимали из расплава, охлаждали на воздухе, отмывали от остатков соли в дистиллированной воде, сушили спиртом и хранили в стеклянном бюксе под слоем толуола до проведения рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа поверхности.

Визуально поверхность образца была матовой и типично медного цвета, легко царапалась при неосторожном касании. Образец разломился пополам при лёгком изгибе, что позволяет предполагать реальную глубину пористого слоя 250 мкм с обоих сторон плоского образца, т.е. сквозной деаллоинг.

Более детальный анализ поверхности образца проведён на сканирующем электронном микроскопе SEM JEOL 6390 (рис.1).

Рентгенофазовый анализ (рис.2) подтвердил, что образец представляет собой чистую медь.

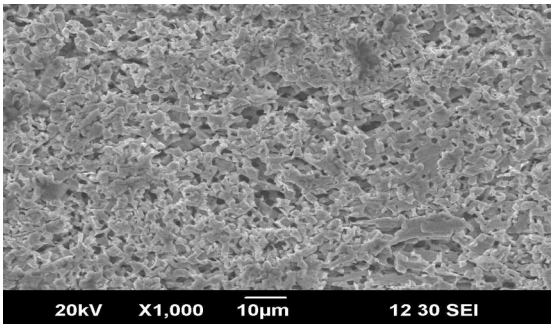


Рисунок 1. SEM-фото поверхности латуни после деаллоинга

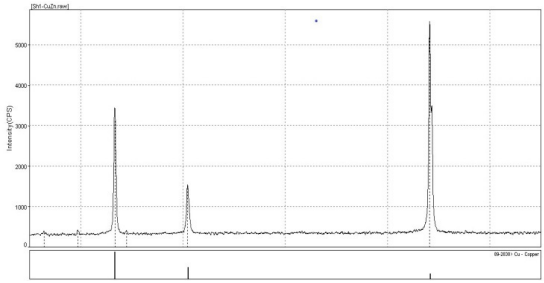
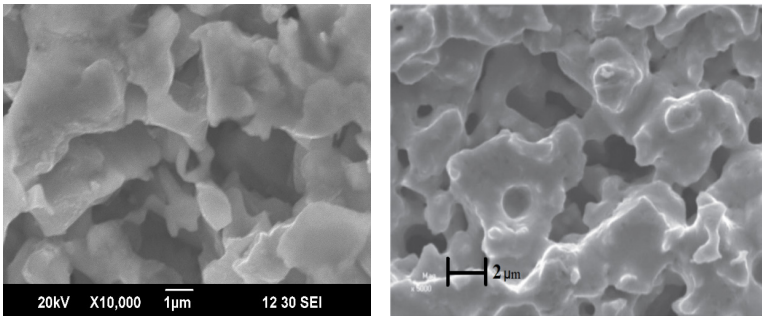


Рисунок 2. Рентгеновская дифрактограмма поверхности того же образца после деаллоинга. В нижней рамке – основные линии медного эталона



а б

Рисунок 3. SEM - фото поверхностных пор после химического (а) и физического (б) деаллоинга латуни

Из рис.3 можно видеть, что размеры большей части пор не превышают 3-5 мкм. Структура пор, полученная нами при 250^{o}C за 5 часов, очень похожа на структуру, полученную вакуумным деаллоингом в работе [3] при 600^{o}C за 3 часа. Размер пор примерно в 20 раз крупнее полученных при химическом деаллоинге при комнатных температурах.

Управлять структурой пор можно изменением температуры и времени процесса. В электрохимическом деаллоинге к управляющим факторам добавляется критическая анодная плотность тока.

Рассмотренный нами метод получения ультрапористой структуры металлической меди оказывается довольно простым и, поэтому, перспективным для различных приложений, связанных с катализом и электродными материалами.

Выводы

1. Впервые проведён химический (бестоковый) деаллоинг латуни Л62 в низкотемпературном солевом расплаве.

2. Рентгенофазовым анализом установлено, что образец латуни после удаления цинка представляет собой чистую медь.

3. Электронномикроскопическим методом исследована поверхность образца при разных увеличениях. Идентифицирована взаимно-непрерывная структура каркас/поры.

4. Оценён размер пор, который составил величину порядка 3-5 мкм, а также установлено сходство пористых структур, полученных химическим и физическим деаллоингом.

Работа выполнена при частичной поддержке *гранта* РФФИ № 20-03-00267 А.

Авторы выражают благодарность младшему научному сотруднику ИХТТ УрО РАН Ю.В. Юферову за проведение электронномикроскопических исследований.

Список литературы

1. *Li R., Sieradzki K.* // Phys.Rev.Letters. 1992. 68. P. 1168
2. *Erlebacher J., Aziz M.J., Karma A., Dimitrov N., Sieradski K.* // Nature. 2001. 410. P. 450.
3. *Перцов Н.В., Прокопенко В.А., Зозуля В.В., Иванов М.В.* “Наносистеми, нано-материали, нанотехнології”. // Збірник наукових праць: Академперіодика, Київ. 2004. т.2. вип.1. С.265-275.
4. *Sun Yu., Ren Yi., Yang Ke.* // Material Letters. 2016. 165. 1-4. P.102.
5. *Zhang Z., Wang Y., Qi Z., Zhang W., Qin J., Frenzel J.* // J. Phys. Chem. C. 2009. 113. P. 12629 - 12636.
6. *Erlebacher J.* // J. Electrochem. Soc. 2004. 151. P. 614.

Авторский указатель

Bae S.-E., 15
Balkourani G., 249, 253
Brouzgou A., 249
Bulanin K., 287
Chebanenko M.I., 319, 325
Chizhova E.A., 171
Danilovich D.P., 319
Demin A.K., 249, 253
Dmitriev D.S., 321
Dorosheva I.B., 291
Dunyushkina L.A., 287
Gorbova E., 249, 253
Jeong H., 15
Khaliullina A.Sh., 287
Kharitonov D.S., 171
Khristyuk N.A., 321
Kirillova E.V., 143
Klyndyuk A.I., 171
Komenda A., 171
Korzun I.V., 181
Kozlova E.A., 291
Kurenkova A.Yu., 291
Lebedev L.A., 325
Lobinsky A.A., 319
Luo L., 253
Lyagaeva J.G., 327
Maignan A.B.-P., 417
Majewski A.J., 266
Medvedev D.A., 327
Mikhalenko I.I., 174, 178
Mokbel M.S., 174
Mosialek M., 171
Murga Z.V., 178
Nikolaeva E.V., 181
Park T.-H., 15
Popkov V.I., 319, 321, 325
Qian G., 253
Rempel A.A., 291, 319
Shkerin S.N., 287
Socha R.P., 171
Stepanov V.P., 143
Tarutina L.R., 327
Tsiakaras P., 249, 253
Vakhrushev N.E., 178
Valeeva A.A., 291, 319
Vdovin G.K., 327
Vovkotrub E.G., 287
Yin S., 253
Zakiryanov D.O., 17
Zakiryanova I.D., 17, 181
Zimowska M., 171
Аждарова Д.С., 402
Александровский А.С., 332
Али Ж.З., 397
Алисиенок О.А., 410
Ананьев М.В., 135, 256, 258, 260, 262, 266, 361
Анимица И.Е., 357, 408
Анохина И.А., 408
Антонов Б.Д., 116
Антропова Т.В., 344, 392
Анфимова И.Н., 339, 344, 387
Архипов П.А., 19, 184
Архипов С.П., 19
Афонин Ю.Д., 200
Ачох А.Р., 273
Барышев М.Г., 294, 297
Беланова Е.А., 425
Белова К.Г., 357
Боброва К.О., 334, 337
Бове А.Л., 45, 47, 224
Богданович Н.М., 260
Бороздин А.В., 96, 164
Боярченков А.С., 103, 122
Буланин К., 287
Бызова Е.Д., 186
Вакарин С.В., 25, 28
Валеева А.А., 291, 319

Валишина З.Т., 405
Вдовин Г.К., 300, 304
Великанов Д.А., 351
Виданов В.Л., 207
Витязь П.А., 353
Власов М.И., 258, 361
Вовкотруб Э.Г., 127, 287
Волкович В.А., 49, 186, 189, 193, 200
Воробьёв А.С., 366
Вылков А.И., 217, 300, 417
Вьюгин Н.А., 337
Галашев А.Е., 119, 366
Гармонов А.А., 351
Гилев А.Р., 107
Гимальдинова М.А., 370
Гирсова М.А., 339, 344
Глазкова Ю.С., 294, 297
Глушкова Н.В., 84
Головина Г.Ф., 339, 344
Голосов О.А., 84
Горбова Е.В., 249, 253
Горелов В.П., 153
Григорьев М.В., 332, 349, 351
Григорьева Т.Ф., 353
Гупта С.К., 103, 119, 122
Гусейнова Э.С., 402
Гынгазов С.А., 412
Гырдасова О.И., 227, 308
Данилович Д.П., 319
Даринцева А.Б., 90
Дебердеев Р.Я., 405
Дебердеев Т.Р., 405
Демин А.К., 249, 253
Дикая Л.Ф., 392
Дмитриев Д.С., 321
Докутович В.Н., 334, 337
Дорошева И.Б., 291
Дунюшкина Л.А., 287
Егорова А.В., 357
Елшина Л.А., 96, 164
Ермолов Н.С., 361
Жаникаева З.А., 399
Заболоцкий В.И., 273, 276
Зайков Ю.П., 11, 21, 25, 28, 33, 36, 40, 53, 61, 64, 73, 76, 84, 87, 184, 215, 217, 221, 234, 242
Закирьянов Д.О., 17
Закирьянова И.Д., 17, 43, 45, 47
Захаров Д.М., 256, 262, 266
Звёздкин М.А., 196
Звёздкина И.В., 196
Звонарев С.В., 420
Иваничкина К.А., 366
Иванов А.Б., 186, 189, 193, 200
Иванов А.В., 110
Ильина Е.А., 114, 116, 420
Исаков А.В., 87
Казаковцева Н.А., 84, 204, 408
Калинина Л.А., 132
Карацукова Р.Х., 397
Карфидов Э.А., 84, 204, 408
Касьянова А.В., 147
Катаев А.А., 21
Катин К.П., 370
Кешин А.В., 373
Кириллова Е.В., 151
Киселев Е.А., 107
Клындюк А.И., 135, 171
Ковальчук Н.О., 212
Коврова А.И., 153
Козлов П.В., 425
Козлова Е.А., 291
Козловский А.Л., 376
Колосов В.Н., 378, 383
Конон М.Ю., 387, 392
Конопелько М.А., 196
Коржов А.Н., 211, 212, 231
Корзун И.В., 45
Косов А.В., 25, 28
Костырева Т.Г., 392
Кошелева Е.В., 132
Кощеев А.М., 207
Красильников В.Н., 308
Краюхин С.А., 184

Кривенко А.А., 394
Крылосов А.В., 31
Кузьмин А.В., 110, 153
Кули-заде Э.С., 402
Кулошвили Т.С., 157, 394
Купряжкин А.Я., 103, 122, 162
Куренкова А.Ю., 291
Куриленко Л.Н., 339, 344, 392
Кушхов Х.Б., 10, 397, 399
Лебедев Л.А., 325
Лигидова М.Н., 397
Лобинский А.А., 319
Лоза С.А., 211, 212, 231
Луценко И.С., 294, 297
Лягаева Ю.Г., 147, 300, 304
Лялин Е.Д., 114, 116
Ляхов Н.З., 353
Мазанников М.В., 215, 217
Максимов Н.Г., 332
Максимчук Т.Ю., 417
Максудова Т.Ф., 402
Мальков Т.И., 294, 297
Мальцев Д.С., 189, 193
Маслов М.М., 370
Мацюсь М.Ю., 373
Медведев Д.А., 147, 300, 304
Медведева Н.И., 130
Мельников С.С., 273, 276, 280
Мельникова Е.Д., 280
Меринов В.Б., 370
Мирошниченко М.Н., 378, 383
Момзякова К.С., 405
Москаленко Н.И., 61, 65
Мугтамов О.А., 276
Мукожева Р.А., 399
Мурин И.В., 132
Мухамадеев А.С., 200
Мушников П.Н., 33
Наумов С.В., 258, 361
Неволина О.А., 227
Некрасов К.А., 103, 119, 122, 162
Никитин В.С., 157
Никитина Е.В., 84, 204, 408
Николаев А.Ю., 36, 40, 73, 221, 221
Николаева Е.В., 43, 45, 47
Новоселова А.В., 49, 224, 239
Носова Е.Н., 280
Нотина П.В., 420
Обходская Е.В., 412
Орлова А.А., 90
Осанова Э.Р., 122
Осинкин Д.А., 260
Останин Н.И., 394
Останина Т.Н., 90, 157, 394
Павленко О.Б., 221, 408
Павлов Е.А., 353
Пальгуев С.Ф., 135
Панащенко И.А., 90
Панкратов А.А., 28, 153
Пантюхина М.И., 227
Пентин М.А., 132
Першин П.С., 53
Петриев И.С., 294, 297
Петров А.И., 200
Плеханов М.С., 110, 153
Пикалов С.М., 417
Пикалова Е.Ю., 417
Половов И.Б., 31
Полякова И.Г., 387
Попков В.И., 319, 321, 325
Поротникова Н.М., 258, 260
Потапов А.М., 69, 215, 217, 234
Прохорова Т.Ю., 378
Пушанкина П.Д., 294, 297
Пянко А.В., 410
Рагимова В.М., 402
Рахманова О.Р., 366
Ребрин О.И., 31
Редькин А.А., 87
Ремизов М.Б., 425
Роженцев Д.А., 56
Романюк Н.А., 211, 212, 231
Руденко А.В., 21, 59
Рудой В.М., 157
Русейкина А.В., 332, 349, 351

Рыжов А.А., 189, 193, 199
Салов Е.С., 410
Салюлев А.Б., 61, 64, 69, 127, 234
Сачков В.И., 412
Сеитов Д.Д., 162
Семенова Е.А., 392
Семерикова О.Л., 25, 28
Сердцев А.В., 130
Симоненко Н.П., 387
Симоненко Т.Л., 387
Смоленский В.В., 49, 224, 239
Смышляев Н.А., 211
Солдатова М.Н., 193
Солодянкина Д.М., 361
Сосновский С.А., 412
Степанов В.П., 151
Столяр С.В., 387
Стрекаловский В.Н., 135
Суздальцев А.В., 36, 40, 53, 73, 76, 221, 242
Таразанов Б.Т., 308
Тарутин А.П., 300
Тарутина Л.Р., 304
Ткачев Н.К., 56
Ткачева О.Ю., 21, 33, 59
Тленкопачев М.Р., 397, 399
Тропин Е.С., 153, 361
Ульянова Е.С., 308
Ушакова Ю.Н., 132
Фарленков А.С., 361
Филатов А.А., 76
Филатов Е.С., 80, 94
Филонова Е.А., 417
Фомина Л.Н., 135
Фролов Е.И., 420
Халимуллина Ю.Р., 184
Халиуллина А.Ш., 287
Харитонов Д.С., 171
Хвостов С.С., 84
Ходимчук А.В., 153, 258, 260, 262, 266
Холкина А.С., 19
Хотов А.А., 397
Хохлов В.А., 334, 337
Христюк Н.А., 321
Худорожкова А.О., 87
Хузягулов Э.Р., 107
Чебаненко М.И., 319, 325
Чезганов Д.С., 107
Черепанов В.А., 107
Черник А.А., 373, 410
Чернышев А.А., 90
Чернышев В.А., 349
Чизова Е.А., 171
Чукин А.В., 186
Чухванцев Д.О., 80, 94
Шайдуллин С.М., 425
Шалаева Е.В., 308
Шевелин П.Ю., 96, 164, 227
Шевырев Н.А., 262
Шестаков Н.П., 349
Шинкарёв А.А., 405
Шишкин А.В., 61
Шишкин В.Ю., 33, 61, 64, 234
Шкерин С.Н., 287, 308, 312
Шлимас Д.И., 376
Шуров Н.И., 56, 80, 94, 429
Щетинский А.В., 189, 200
Эльтерман В.А., 96, 164
Язев А.Е., 196

XVIII Российская конференция

Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов

(с международным участием)

21–25 сентября 2020 г.

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Подписано в в печать 24.08.2020.
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 25,54. Тираж 41 экз.
Отпечатано в типографии ООО Издательский Дом «Ажур»
620075, Екатеринбург, ул. Восточная, 54, тел. (343) 350-78-28
E-mail: azhur.ek@mail.ru, http: //www.ajur.ur.ru
Заказ № 31/08-1.



Республика Кабардино-Балкария
г. Нальчик