

I. K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda, T. Atake. Oxide-ion conductivity of $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ system based on brownmillerite structure // Solid State Ionics. 2001. V.140. P.301-306

Научно-исследовательская работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31234мол_а.

ИЗУЧЕНИЕ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИОБИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Шуклин Д.А., Бревнова Н.П., Чернышов М.В.,

Половов И.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.

*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19*

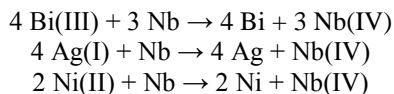
Для оптимизации способов электролитического рафинирования ниобия в хлоридных расплавах необходимы сведения об его электрохимическом поведении в расплавленных электролитах. Обменные окислительно-восстановительные реакциями между металлами (в частности ниобием) и солевыми расплавленными смесями имеют электрохимическую природу. Поэтому в настоящей работе они рассматривались как дополнительный метод изучения электрохимического поведения ниобия в хлоридных расплавах. С другой стороны Обменные реакции между металлическим ниобием и расплавами, содержащими ионы-окислители, могут быть использованы для приготовления безкислородных ниобий-содержащих расплавов.

Для исследования обменных процессах в расплавленных солях нами предложено использовать спектроскопический метод в сочетании с химическим анализом замороженных электролитов. Для определения средней степени окисления ниобия в замороженных плавах использовали метод оксидиметрии. Съемку электронных спектров поглощения (ЭСП) в диапазоне от 190 до 1700 нм выполняли на оригинальной установке, созданной на базе спектрометров AvaSpec-2048FT и NIR256. Все эксперименты проводили в эквимольной смеси хлоридов натрия и калия при 750 °С.

В качестве окислителя нами предложено использовать ионы висмута (III), никеля (II) и серебра (I). Такой выбор обусловлен тем, что они демонстрируют довольно сильные окислительные свойства. Значения формальных стандартных потенциалов $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^*$ уменьшаются в следующей последовательности: висмут > серебро > никель. Исходный расплав $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{р.кв}}\text{-BiCl}_3$ был приготовлен хлорированием металлического висмута (>98 %, Реахим) газообразным хлором в расплавленной солевой

смеси. Электролиты, содержащие хлориды никеля и серебра, готовились растворением безводных хлорида никеля (98 %, Aldrich) и хлорида серебра (99 %, Aldrich), соответственно, в $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{жв}}$ с барботированием хлороводорода через электролит в течение 2 часов для удаления следов абсорбированной влаги. Все операции с гигроскопичными веществами, включая сборку спектроскопических ячеек, осуществляли в перчаточном боксе, заполненном аргоном, в котором содержание влаги и кислорода контролируется на уровне менее 1 ppm.

Установлено, что вне зависимости от окислителя на ЭСП продуктов реакций наблюдается только один максимум в области 600 нм, а степень окисления ниобия в полученных электролитах была близка к четырем. Таким образом, нами сделан вывод, что в ходе изученных обменных процессов образуются бескислородные хлоридные комплексы ниобия (IV):



Также было показано, что в хлоридных расплавах образуются октаэдрические комплексные ионы NbCl_6^{2-} , а пик, наблюдаемый около 600 нм, относится к спин-разрешенному электронному переходу ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ в этих шестикоординированных ионах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ, ДОПИРОВАННОЙ ИНОВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ

Ярошенко Ф.А., Меженкина О.А.

Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Полисурьмяная кристаллическая кислота (ПСКК) известна тем, что обладает ионнообменными свойствами и протонной проводимостью. ПСКК кристаллизуется в рамках структуры типа пирохлора и представляет собой анионный каркас, состоящий из соединенных вершинами (SbO_3) кубооктаэдров. Каркас имеет каналы в направлении (110) по которым может осуществляться транспорт ионов. Допирование ПСКК иновалентными ионами может привести к частичному разупорядочению одной из подрешеток и создать дополнительные вакансии, по которым и может реализоваться транспорт протонов. Однако в литературе исследования по данному вопросу не многочисленны.