

воздействия (0.5, 2, 4, 6, 13, 23 минуты). Для структурной аттестации фаз, оценки дисперсности порошков были привлечены рентгеноструктурный анализ, полнопрофильный анализ Ритвелда, электронная микроскопия, лазерная дифракция.

Для подтверждения теоретических расчетов по соотношению металлических компонентов образцы были исследованы с помощью атомно-эмиссионной и электронной спектроскопией. Результаты РЭМ и АЭС хорошо коррелируют как между собой, так и с расчетным соотношением атомов в продукте реакции, подтверждая правильный выбор условий синтеза и соотношения исходных компонентов.

Была оценена термическая стабильность на воздухе. Образцы BIFEVOX отжигались на каждой стадии в течение двух недель при температурах 723, 823, 923, 973, 1023 К. Для $\text{Bi}_4\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ ($x=0.3; 0.4; 0.6$), находящихся в γ -модификации, во всем температурном диапазоне фазовых переходов не обнаружено, что говорит об устойчивости данной серии твердых растворов.

Для всех образцов были проведены dilatометрические измерения, рассчитаны коэффициенты термического расширения.

Исследования температурной зависимости электропроводности BIFEVOX проводили в интервале температур 800-250°C методом импедансной спектроскопии. Проводимость образцов, полученных по растворным технологиям для BIFEVOX выше, чем для образцов, полученных твердофазным способом на низких температурах, при повышении температуры результаты сопоставимы между собой. Установлено, что наибольшей проводимостью среди изученных соединений обладают твердые растворы с добавкой железа $x=0.2$. В нашей работе также была сделана попытка провести сравнение работы твердых электролитов с различными электродами. Показано, что при использовании в качестве электродов - $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ электропроводность BIFEVOX во всем температурном интервале на порядок выше, чем при использовании платины в качестве электродов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ $\text{NdCl}_3 - \text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$)

Докутович В.Н., Филатов Е.С., Хохлов В.А., Минченко В.И..

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Перенос тепла в ионных расплавах, мерой которого является их теплопроводность, непосредственно связан с реальным ионным

составом солевой системы. Коэффициент теплопроводности - это один из важнейших технологических параметров, необходимый для расчета теплового баланса аппаратов с расплавленными солями.

Теплопроводность солевых расплавов, содержащих соли РЗМ, практически не изучена, несмотря на то, что она может быть полезна при разработке электрохимических способов регенерации ядерного топлива и разделения РЗМ.

Нами были исследованы расплавы индивидуального NdCl_3 , химического соединения K_3NdCl_6 ($0.25\text{NdCl}_3 + 0.75\text{KCl}$), эквимольной смеси $0.5\text{NdCl}_3 + 0.5\text{NaCl}$, эвтектических смесей $0.5\text{NdCl}_3\text{-}0.5\text{KCl}$ и $0.45\text{NdCl}_3 + 0.55\text{CsCl}$.

Теплопроводность определяли методом коаксиальных цилиндров в стационарном тепловом режиме, хорошо зарекомендовавшим себя при исследовании расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей [1]. Измерения проводили в интервалах от точки плавления [2] до температур, превышающих ее на 100-200 К.

Теплопроводность всех изученных расплавов слабо возрастает с повышением температуры. Ее значения были аппроксимированы линейными уравнениями вида $\lambda = a + b T \pm \Delta\lambda$. Коэффициенты a и b температурной зависимости рассчитаны из экспериментальных данных методом наименьших квадратов и приведены в таблице 1.

Таблица 1. Теплопроводность расплавленных смесей $\text{NdCl}_3 - \text{MCl}$

Соль	Мольная доля NdCl_3 , %	Т, К	$\lambda = a + b T \pm \Delta\lambda$, Вт/(м·К)		
			a	$b \cdot 10^4$	$\pm\Delta\lambda$
NdCl_3	100	1051-1134	0,570	1,23	0,001
$\text{NdCl}_3 - \text{NaCl}$	50	849-1134	-0,244	8,47	0,009
$\text{NdCl}_3 - \text{KCl}$	25	1004-1104	-0,027	5,29	0,014
$\text{NdCl}_3 - \text{KCl}$	50	787-1103	0,475	0,46	0,003
$\text{NdCl}_3 - \text{CsCl}$	45	785-1104	0,182	2,32	0,009
NaCl	0	1090-1150	-0.256	8,62	0.006
KCl	0	1050-1160	-0.314	8,25	0.030
CsCl	0	930-1030	0,009	3,81	0,011

Теплопроводность расплавленных смесей ($\lambda_{\text{см}}$) меньше ее аддитивных значений, рассчитанных по уравнению ($\lambda_{\text{см}} = N_1 \cdot \lambda_1 + N_2 \cdot \lambda_2$)

из теплопроводностей (λ_1 , λ_2) и мольных долей (N_1 , N_2) чистых компонентов. По мере роста радиуса катиона щелочного металла относительная разность между опытными и аддитивными значениями теплопроводности ($\Delta\lambda/\lambda_{\text{адд}}$) увеличивается.

1. Smirnov M.V., Filatov E.S., Khokhlov V.A. Thermal Conductivity of Molten Alkali Halides and their Mixtures. // *Electrochim. Acta*, 1987, 32, № 7, p. 1019-1024.

2. Seifert H.-J., Fink H., Uebach J. Properties of double chlorides in the systems ACl/NdCl_3 ($\text{A}=\text{Na-Cs}$). // *J. Thermal Anal.*, 1988, 33, p. 625-632.

ВЛИЯНИЕ CaF_2 НА ТЕМПЕРАТУРУ ЛИКВИДУСА ЛЕГКОПЛАВКИХ КРИОЛИТНЫХ РАСПЛАВОВ

*Тиньгаев П.Е., Редькин А.А., Дедюхин А.Е., Аписаров А.П.,
Николаева Е.В., Зайков Ю.П.*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 20

Основными требованиями, предъявляемыми современной алюминиевой промышленностью, являются снижение энергоемкости и увеличение экологичности производства. Одним из способов решения этих задач является использование легкоплавкого электролита на основе тройной системы NaF-KF-AlF_3 с низким криолитовым отношением. Использование такого электролита позволит повысить эффективность процесса за счет снижения рабочей температуры электролиза на 150-200 °С, снизить выбросы парниковых газов в атмосферу, кроме того появляется возможность использования нерастворимых инертных анодов взамен существующих угольных.

Системы на основе смеси фторидов щелочных металлов исследовались и ранее, но имеющиеся данные об их физико-химических свойствах скудны и в большинстве случаев представлены в труднодоступной графической форме. Одним из важнейших физико-химических свойств электролитов является температура плавления, поскольку именно она определяет температуру всего процесса.

Целью данной работы было исследование температуры ликвидуса тройной системы NaF-KF-AlF_3 с низким криолитовым отношением (1,3; 1,5; 1,7).

В электролите всегда присутствует CaF_2 , который образуется из оксида кальция, попадающего в расплав в качестве примеси из глинозема – основного сырья для получения алюминия. Фторид кальция оказывает значительное влияние на свойства расплава, в частности на температуру ликвидуса.