

2. Е.Ф. Журавлев, А.Д. Шевелева. Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений. Журн. неорган. химии. 1960, Т. 5, вып. II.

3. М.М.Викторов. Графические расчеты в технологии минеральных веществ. Л.: Госхимиздат, 1954.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $\text{CeO}_2$ С ТВЕРДЫМИ И РАСПЛАВЛЕННЫМИ СМЕСЯМИ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$

*Борисова О.Н., Афоничкин В.К., Хрустова Л.Г.*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

Оксидные солевые расплавы представляют собой новый перспективный класс электролитов для получения гранулированных оксидов урана и гомогенных уран-плутониевых оксидных твердых растворов (MOX - топливо) на воздухе. Церий интересен как представитель радионуклидов, по некоторым химическим и электрохимическим свойствам близкий к долгоживущим продуктам облучения уранового ядерного топлива - плутонию и америцию. Однако механизмы взаимодействия диоксида церия с твердыми и расплавленными вольфраматными солевыми смесями изучены недостаточно.

Методами термического анализа (ДСК, ТГ, ДТГ) изучено взаимодействие в твердофазных системах  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-CeO}_2$  на воздухе в диапазоне температур 25 - 900°C. Исследования проводили на синхронном термоанализаторе STA 449C Jupiter<sup>®</sup> производства фирмы NETZSCH (Германия). Установлено, что результаты исследования системы  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$  совпадают с литературными данными. Показано, что взаимодействие в системе  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-CeO}_2$  начинается при температуре 632°C. На кривой ТГ наблюдается убыль массы, что можно связать с отщеплением кислорода и изменением степени окисления  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  до  $\text{Ce}^{\text{III}}$ . Этот процесс можно описать химической реакцией:  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{CeO}_2 + 3\text{WO}_3 = 2\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2 + 1/2\text{O}_2$ .

По данным термического анализа выбраны условия и режимы синтеза  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ . Время синтеза составляло 100 часов при постепенном повышении температуры от 600 до 750°C. По результатам РФА с помощью программы Jade 6 рассчитаны параметры решетки данного соединения ( $a = b = 5,33574 \pm 0,00053$ ;  $c = 11,60244 \pm 0,00212$  Å). Синтезированный  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  исследовали методами термического анализа и высокотемпературного РФА. Установлено, что при нагреве образца до  $T = 900^\circ\text{C}$  полиморфные превращения и плавление этого соединения не наблюдаются.

Методом изотермического насыщения с использованием атомно – эмиссионного анализа проб расплава исследовано влияние температуры

и состава солевой среды на растворимость  $\text{CeO}_2$  в расплавленных смесях  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  -  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (0,053 – 0,667 м.д.) в диапазоне температур 750 - 950°C на воздухе. Показано, что с увеличением концентрации  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  в расплаве и температуры растворимость  $\text{CeO}_2$  возрастает. В диапазоне температур 750 - 950°C в растворителе с 0,111 м.д.  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  растворимость изменяется от 0,57 до 0,73 масс. % церия, а в растворителе с 0,667 м.д.  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  от 0,46 до 1,6 масс. % церия. Установлено, что в результате взаимодействия с изученными расплавленными вольфраматными смесями  $\text{CeO}_2$  количественно превращается в труднорастворимый и тугоплавкий  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ . Микрофотографии, показывающие распределение элементов (Na, O, W, Ce) на сканированном участке образца, выполненные с помощью растрового электронного микроскопа, а также данные РФА подтверждают образование двойного вольфрамата церия.

## ИЗУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ И ТРАНСМИССИОННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

*Русских О.В., Колосов В.Ю., Остроушко А.А.*

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Нанесенные сложнооксидные катализаторы являются одним из перспективных средств защиты атмосферы от выбросов различного рода токсичных веществ. Перовскитоподобные катализаторы на носителях, например из высокопористых проницаемых ячеистых материалов (пеноникеля) с промежуточным слоем оксида алюминия, обладают наноструктурой. Для оптимизации свойств катализаторов большой интерес представляет изучение катализаторов при помощи электронной микроскопии. В настоящей работе проведено изучение образца нанесенного методом пиролиза полимерно-солевых композиций катализатора общего состава  $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$ . Морфологию образца изучали в двухпучковом электронно-ионном микроскопе JIB 4500, а образец для просвечивающей электронной микроскопии (JEM 2100) готовился ионным травлением на установке JIB 4600F. Катализатор с содержанием перовскитной фазы 5 мас. % покрывает практически всю поверхность носителя с поддерживающим слоем. Наноразмерные частицы (рис. 1а) образуют ансамбли бимодальной пористости с транспортными каналами и наноразмерными порами. Обнаружено, что перовскитный слой имеет помимо иерархической системы микронных, субмикронных и наноразмерных частиц аналогичную структуру трещин-каналов и пор (рис.1б). Это обеспечивает доступ по имеющимся транспортным каналам на всю глу-