

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МОЛИБДЕНА В РАСПЛАВАХ
ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

© *Р. В. Камалов, В. А. Волкович, И. Б. Половов,
Б. Д. Васин, Л. Ф. Ямицков, 2013*

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия, rvkamalov@gmail.com

Для оптимизации промышленного электрохимического процесса рафинирования и получения металлического молибдена высокой чистоты необходимы детальные сведения об электрохимических свойствах, поведении и ионно-координационном состоянии молибдена в солевых электролитах. Такая информация также, несомненно, будет востребована при разработке пирохимических технологий переработки облученного ядерного топлива, в котором молибден присутствует в качестве продукта деления. Наиболее перспективными рабочими средами для этих целей выступают расплавленные хлориды щелочных металлов.

В данной работе для изучения поведения молибдена в хлоридных расплавах использовали комбинацию независимых физико-химических и электрохимических методов исследования. Совмещение электрохимических и спектроскопических измерений в одной спектроскопической ячейке позволяет получать наиболее полную и достоверную информацию о механизмах электродных процессов. В настоящей работе электрохимические эксперименты проводили с использованием потенциостата/гальваностата Autolab 302N. Съемку электронных спектров поглощения (ЭСП) в диапазоне от 200 до 1600 нм выполняли на оригинальной установке, созданной на базе спектрометров AvaSpec-2048FT-2-SPU и NIR256.

Нами ранее было показано, что молибден в бескилородных хлоридных электролитах может существовать в степенях окисления +3, +4 и +5 [1]. Логично предположить, что процессы окисления и восстановления ионов молибдена являются многостадийными и протекают через образование промежуточных форм.

Для приготовления молибденсодержащих хлоридных расплавов использовали анодное растворение металла или растворение пентахлорида молибдена в соответствующем электролите. Анализ электронных спектров поглощения (рис. 1, 2) показал, что продуктом анодного окисления металлического молибдена в широком интервале плотностей тока и температур вне зависимости от типа электролита являются комплексы Mo(III) , MoCl_6^{3-} , а продуктом растворения MoCl_5 – комплексные ионы Mo(V) , MoCl_6^- .

Последующее окисление ионов Mo(III) или восстановление ионов Mo(V) проводили на электроде из стеклоуглерода, а электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Установлено, что в расплавах на основе NaCl-KCl при 700 °С и 6NaCl-9KCl-5CsCl при 550 °С в процессе длительного электроокисления трехвалентного молибдена

происходит снижение концентрации ионов Mo(III), между тем образования других растворимых форм не отмечено. По-видимому, в данных электролитах хлорид молибдена (IV) неустойчив и диспропорционирует на ионы молибдена (III) и легколетучий MoCl_5 , возгоняющийся из расплавленного электролита.

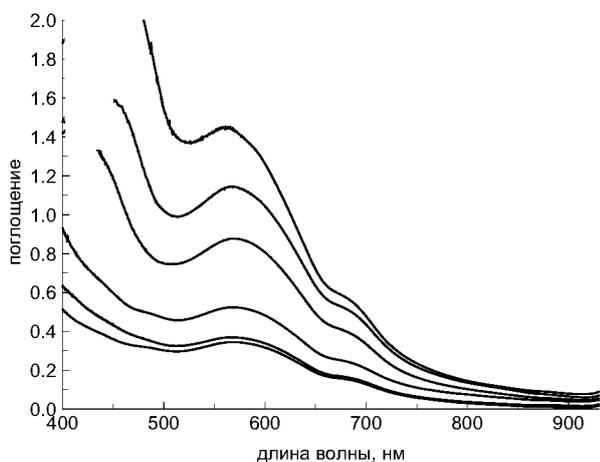


Рис. 1. Типичный спектр комплекса трехвалентного молибдена, измеренный в процессе анодного растворения молибдена в расплаве NaCl-2CsCl (550°C)

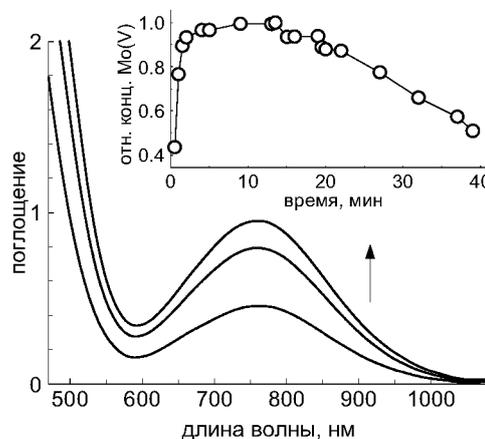


Рис. 2. ЭСП комплексов пятивалентного молибдена, полученный в ходе растворения пентахлорида молибдена в расплаве NaCl-2CsCl (550°C)

В то же время в расплаве на основе NaCl-2CsCl при 550°C электрохимическое окисление Mo^{3+} сопровождается появлением новой спектральной полосы в области $740\text{--}760\text{ нм}$ (рис. 3). Согласно кулонометрическим измерениям и результатам ранее проведенных спектроскопических измерений [1], данный максимум относится к поглощению хлоридных комплексов Mo(IV) , MoCl_6^{2-} . Дальнейшее электроокисление молибдена (IV) в расплаве NaCl-2CsCl ведет к смещению полосы поглощения в более длинноволновую область ($750\text{--}780\text{ нм}$) и значительному уменьшению ее интенсивности, что связано с образованием ионов молибдена (V) и легколетучего пентахлорида молибдена, испаряющегося из зоны расплава.

Ожидалось, что при электровосстановлении растворенного в расплаве пентахлорида молибдена будет происходить последовательное образование комплексов Mo(IV) , Mo(III) и металлического молибдена. Однако в ходе потенциостатического электролиза при наложении катодного потенциала последовательного превращения различных комплексных форм молибдена не зафиксировали. Так в процессе восстановления молибдена (V) в расплаве NaCl-KCl при 750°C зафиксировали снижение концентрации комплексов MoCl_6^- , однако каких-либо иных растворимых в электролите форм молибдена обнаружено не было, а на дне ячейке наблюдали образование шлама металлического молибдена. В то же время в ходе электровосстановления Mo(V) в расплаве на основе 6NaCl-9KCl-5CsCl при 550°C согласно данным спектроскопических измерений происходило образование комплексов трех- и четырехвалентного молибдена (рис. 4).

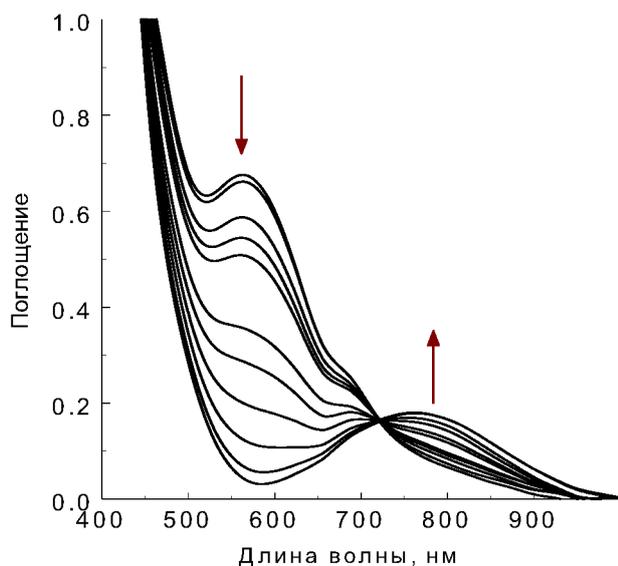


Рис. 3. Спектры, измеренные в процессе анодного окисления ионов Mo(III) в расплаве NaCl-2CsCl, 550 °С. Направление изменения профилей спектральных кривых показано стрелками

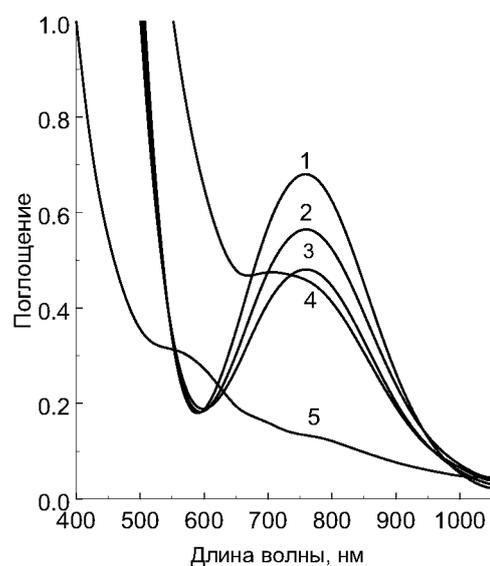


Рис. 4. ЭСП, измеренные в ходе восстановления Mo(V) в режиме потенциостатического электролиза в расплаве 6NaCl-9KCl-5CsCl (550 °С). Время электролиза, мин.: 1 – 0; 2 – 28; 3 – 124, 4 – 163; 5 – 259

Вероятно, механизм электровосстановления молибдена из высшей степени окисления является результатом суперпозиции нескольких конкурирующих реакций и процессов. Так, в силу высокой упругости паров пентахлорида молибдена концентрация пентавалентного молибдена со временем снижается, что приводит к заметному смещению окислительно-восстановительного потенциала $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$ в более электроотрицательную область и определяет уменьшение скорости процесса восстановления. Кроме того известно [2], что трехвалентный молибден неустойчив в хлоридных расплавах при высоких температурах, особенно в электролитах с катионами соли-растворителя, имеющими сильное поляризующее действие; можно предположить, что обладающие такой же конфигурацией комплексы Mo(IV) диспропорционируют в объеме электролита на металлический молибден и ионы Mo(V). В свою очередь при более низких температурах устойчивость комплексов трех- и четырехвалентного молибдена возрастает, в результате чего в ходе электрохимического восстановления Mo(V) возможно образование хлоридных соединений молибдена (III) и (IV).

Таким образом, механизм анодных и катодных процессов в молибденсодержащих хлоридных расплавах является многостадийным и определяется катионным составом соли-растворителя и температурой.

Список литературы

1. Volkovich V. A., Polovov I. B., Kamalov R. V., Griffiths T. R. // ECS Transactions. 2010. № 33(7). P. 391.
2. Kamalov R. V., Volkovich V. A., Polovov I. B., Vasin B. D. // Russian Metallurgy (Metally). 2012. № 2. P. 114.