

Последующее окисление ионов Mo^{3+} проводили на электроде из стеклоглуглера, а электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Показано, что в расплавах на основе NaCl-KCl при $700\text{ }^\circ\text{C}$ и 6NaCl-9KCl-5CsCl при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в процессе длительного электроокисления трехвалентного молибдена происходит снижение концентрации ионов Mo(III) , образования других устойчивых 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.

В то же время в расплаве на основе NaCl-2CsCl при $550\text{ }^\circ\text{C}$ электрохимическое окисление Mo^{3+} сопровождается появлением новой спектральной полосы в области $740\text{-}760\text{ нм}$. 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 легколетучего пентахлорида молибдена, испаряющегося из зоны расплава.

Таким образом, механизм анодных процессов в молибденсодержащих хлоридных расплавах зависит от катионного состава соли-растворителя и температуры.

1. Volkovich V. A., Polovov I. B., Kamalov R. V., Griffiths T. R. // ECS Transactions, 2010, 33(7), 391.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МОЛИБДЕНА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ НЕСТАЦИОНАРНЫМИ МЕТОДАМИ

Дерендяев Е.А., Камалов Р.В., Половов И.Б., Ямщиков Л.Ф.

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

Электролиты на основе расплавленных солей могут быть использованы в качестве рабочих сред для электролитического осаждения и рафинирования молибдена. Солевые расплавы также являются перспективными средами для пирохимической переработки облученного ядерного топлива, в котором молибден присутствует в качестве продукта деления. Для разработки и оптимизации процессов с участием молибде-

на в хлоридных расплавах требуется детальная информация об электрохимическом и физико-химическом поведении металла и его ионных форм в таких средах. При изучении подобных систем для получения обширной информации применяются различные электроаналитические методы. С развитием современной электроники и появлением нового программного обеспечения все большее место среди методов вольтамперометрического анализа стали занимать нестационарные методы исследования.

В настоящей работе проведено комплексное изучение электрохимических свойств молибдена в расплаве на основе $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}$ следующими методами: циклической вольтамперометрией (ЦВА), квадратно-волновой вольтамперометрией (КВВА), хроноамперометрией (ХА) и хронопотенциометрией (ХП). За счет их комбинирования сделаны обоснованные выводы о границах устойчивости различных ионных форм исследуемых металлов в хлоридных расплавах и кинетике электродных процессов с их участием.

Эксперименты проводили в герметичной кварцевой пробирке под инертной атмосферой при 700-850 °С. Молибденсодержащий электролит помещали в тигель из стеклоуглерода, служивший одновременно противоеlectродом. Измерения выполняли на вольфрамовом или стеклоуглеродном торцевых рабочих электродах относительного хлорного электрода сравнения.

Приготовление молибденсодержащих электролитов осуществляли методом сухого хлорирования газообразным хлором металлического молибдена марки МЧВП с дальнейшим улавливанием продуктов хлорирования соевым расплавом. Согласно данным оксидиметрии продуктом процесса является смесь хлоридов трех- и четырехвалентного молибдена.

Показано, что для изучения катодного восстановления молибдена нельзя применять электрод из стеклоуглерода вследствие процессов карбидообразования. При использовании вольфрамового электрода при потенциалах, соответствующих электрохимическому окислению ионов молибдена (III), на анодную реакцию будет накладываться растворение вольфрама.

Установлено, что в ходе восстановления хлоридных расплавов, содержащих Mo(IV) происходит образование промежуточных соединений – ионов молибдена (III). Конечным продуктом электровосстановления является металлический молибден, последующее растворение которого приводит к образованию ионов Mo(III) и Mo(IV) . Показано, что процесс электроокисления ионов молибдена включает в себя две последовательные стадии перезаряда $\text{Mo}^{3+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ и $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$. Образование лег-

колетучего MoCl_5 обуславливает нестабильность расплава при электроположительных потенциалах. На основании полученных данных определены характеристические потенциалы, соответствующие различным электродным процессам, оценены коэффициенты диффузии ионов молибдена (III) и (IV).

ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ АНИОНДОПИРОВАННОГО $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Баскакова С.А., Белова К.Г., Анимица И.Е.

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

Одним из важнейших классов твердофазных материалов современной техники являются оксидные материалы, проявляющие протонную проводимость. К таким соединениям относятся сложные оксиды с перовскитоподобной структурой. Так высокотемпературный электролит $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, имеющий структуру двойного перовскита, проявляет кислород-ионную проводимость в сухой атмосфере, а во влажной атмосфере при температурах ниже 500°C диссоциативно поглощает воду и становится преимущественно протонным проводником. Модифицирование состава данного соединения может проводиться различными методами изо- и гетеровалентное замещение в катионных подрешетках или допирование анионной подрешетки. В представленной работе исследуется влияние введения в кислородную подрешетку фторид ионов.

Образцы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}[\text{V}_\text{O}]_{1-x}$, где $0 \leq x \leq 2,0$ были синтезированы по керамической технологии при ступенчатом повышении температуры ($800\text{-}1300^\circ\text{C}$) и многократных перетираниях. Их однофазность подтверждена результатами рентгенографических исследований, составы характеризуются кубической структурой двойного перовскита.

Возможность внедрения воды из газовой фазы в структуру образцов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$ изучена методами термогравиметрии и масс-спектрологии. Установлена концентрационная зависимость предела гидратации.

Исследование температурных зависимостей общей электропроводности проведено в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ атм, влажная атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$ атм). На основании полученных результатов проведено обсуждение влияния анионного допирования на транспортные свойства $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

НИР выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31234 мол_а.