

МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «УРАЛЬСКАЯ ГОРНАЯ ШКОЛА – РЕГИОНАМ»

28-29 апреля 2014 года

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.798.2/293'171.1:536.722

ОЦЕНКА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДА КЮРИЯ

Лопатко К. Е.¹, Потапов А. М.^{1, 2}

¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН»

Основным направлением прогресса в энергетике и, в частности, в атомной энергетике является интенсификация режимов работы электростанций, повышение удельных характеристик. Одним из основных способов достижения этой цели является повышение рабочей температуры тепловыделяющих элементов. Металлические уран и плутоний имеют сравнительно низкие температуры плавления, 1132 и 640 °С, соответственно, что ограничивает возможности увеличения мощности атомных станций использующих металлическое топливо.

Одним из перспективных направлений повышения рабочей температуры ТВЭЛов (тепловыделяющих элементов) является использование тугоплавких соединений урана и плутония, таких как оксиды, карбиды и особенно нитриды. Нитриды обладают наилучшими свойствами – высокая температура плавления, высокая теплопроводность, химическая стойкость и др. Интенсивно изучать возможности применения нитридов урана и плутония в качестве ядерного топлива начали сравнительно недавно и поэтому к настоящему времени в полной мере не решена, в частности, проблема переработки нитридного ОЯТ (отработавшего ядерного топлива). При работе реактора в ядерном топливе накапливаются продукты деления – лантаниды, минор-актиниды (Np, Am, Cm) и ряд других элементов. Изучение их поведения при переработке возможно, в том числе, методами термодинамического моделирования. Основной трудностью при этом является отсутствие термодинамических данных для некоторых соединений.

Целью настоящей работы является оценка стандартной энтальпии образования моонитрида кюрия. Эта величина отсутствует в литературе, что совсем не удивительно принимая во внимание высокую радиоактивность кюрия. Кюрий – элемент, которого нет в природе, но он образуется в заметных количествах при работе атомных реакторов. Нитрид кюрия накапливается в числе других нитридов при работе атомных реакторов с нитридным топливом. Для термодинамического моделирования процесса переработки ОЯТ необходимо знание комплекта термодинамических данных – стандартных энтальпии и энтропии образования веществ и температурные зависимости их теплоемкостей.

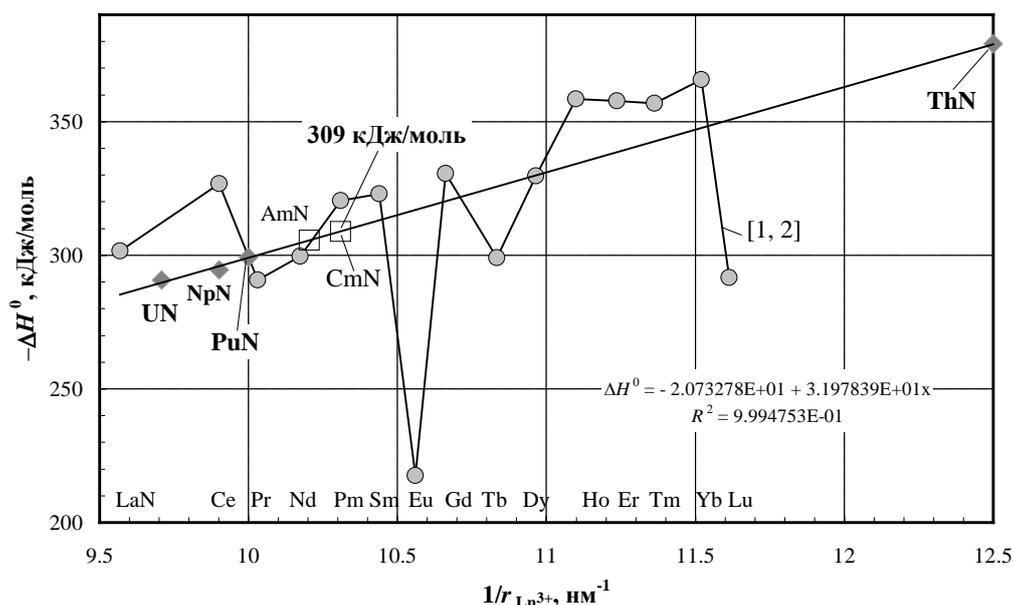
Оценка было произведена методом интерполяции. Известные величины стандартных энтальпий образования ThN, UN, NpN и PuN [1] были отложены в зависимости от обратного радиуса катиона, см. рисунок 1. Как видно из рисунка данные почти точно укладываются на прямую линию и, следовательно, пригодны для интерполяции. Аппроксимируя имеющиеся данные прямой линией, получаем уравнение:

$$\Delta H^0 = 20.73278 - 31.97839 \cdot \frac{1}{r_{\text{An}^+}}, \quad (1)$$

где ΔH^0 – стандартная энтальпия образования актинидов, кДж/моль; r_{An^+} – радиус катиона актинида, нм.

Согласно [3] радиус катиона Cm^{3+} равен 0.097 нм. Подставляя эту величину в уравнение (1), получаем оценку стандартной энтальпии образования: $\Delta H^0(\text{CmN}) = -309 \pm 3$ кДж/моль.

На рисунке 1 для сравнения также приведены стандартные энтальпии образования нитридов лантанидов согласно справочникам [1, 2]. Лантаниды в значительной степени являются аналогами актинидов. Поскольку они нерадиоактивны, их свойства хорошо изучены. Они помещены на рисунок для уверенности, что полученная нами оценка $\Delta H^0(\text{CmN})$ находится в разумных пределах.



Энтальпии образования нитридов актинидов (ThN, UN, NpN, PuN) [1] отложены в зависимости от обратного радиуса катионов. Для сравнения на рисунке также показана зависимость стандартных энтальпий образования нитридов лантанидов от обратного радиуса их катионов (кружочки). Радиусы катионов взяты по Шеннону [3]

Рисунок 1 – Оценка стандартной энтальпии образования CmN методом интерполяции

Полученное значение не с чем сравнить, так как никаких, даже оценочных, значений этой величины в литературе не найдено. Ближайшее значение – это стандартная энтальпия образования нитрида плутония $\Delta H^0(\text{PuN}) = -299.2$ кДж/моль [2]. В ряду актинидов энтальпии образования закономерно увеличиваются по мере уменьшения радиуса катионов. Если сравнивать с нитридами лантанидов, то полученное значение лежит между стандартными энтальпиями образования NdN (300 кДж/моль) и SmN (323 кДж/моль) [1].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Болгар А. С., Литвиненко В. Ф. Термодинамические свойства нитридов. – Киев: Наукова думка, 1980. 284 с.
2. Binnewies M., Mike E. Thermochemical data of elements and compounds. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2002. 928 p.
3. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallorg. (1976) A32. № 5. P. 751-767.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА В $Mn_{2-2x}Ni_{2x}V_2O_7$ И МОРФОЛОГИЮ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Ротермель М. В.¹, Красненко Т. И.¹, Сунцов А. Ю.¹, Петрова С. А.², Захаров Р. Г.²

¹ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

²ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН»

Согласно литературным данным пированадат марганца $Mn_2V_2O_7$ проявляет интересные электрические и магнитные свойства [1-3]. Наиболее значима перспектива использования $Mn_2V_2O_7$ в качестве темноцветного пигмента с высоким коэффициентом отражения в инфракрасной области, что снижает ИК-индуцированное накопление тепла. Материал на основе пированадата марганца минимально поглощает излучение в ближней инфракрасной области спектра и может быть применим для покрытия автомобилей, воздушно-космических аппаратов, в строительных красках и покрытиях [4]. По данным [5, 6] конгруэнтно плавящийся при 1080°C пированадат марганца $Mn_2V_2O_7$ существует в двух модификациях с температурой $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода вблизи комнатной температуры. Фазовое превращение носит мартенситный характер и сопровождается эндотермическим эффектом при температуре 28°C ($\Delta H = 3,43$ кДж/моль) при нагревании и экзотермическим эффектом с температурой 17°C ($\Delta H = -4,0$ кДж/моль) при охлаждении. Ниже комнатной температуры α - $Mn_2V_2O_7$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пр.гр. $P\bar{1}$ с параметрами при 20°C: $a = 6,868(2)$ Å, $b = 7,976(2)$ Å, $c = 10,927(2)$ Å, $\alpha = 87,81(1)^\circ$, $\beta = 72,14(1)^\circ$, $\gamma = 83,08(1)^\circ$, $V = 564,5(5)$ Å³, $Z = 4$; β - $Mn_2V_2O_7$ при 50°C кристаллизуется в структуре тортвейтита и принадлежит моноклинной сингонии, пр.гр. $C2/m$ с параметрами кристаллической решетки $a = 6,7129(6)$ Å, $b = 8,7245(5)$ Å, $c = 4,9693(4)$ Å, $\beta = 103,591(8)^\circ$, $V = 282,88(4)$ Å³, $Z = 2$. Известно, что при замещении ионов марганца ионами никеля, кобальта и меди при комнатной температуре стабилизируется структура низкотемпературной модификации $Mn_2V_2O_7$ [7]. Ранее нами показано, что протяженность твёрдого раствора $Mn_{2-2x}Ni_{2x}V_2O_7$ составляет 27 мол.% $Ni_2V_2O_7$ [8]. Целью настоящей работы было установление влияния изовалентного замещения ионов марганца на ионы никеля на температуру фазового перехода, параметры температурного гистерезиса при мартенситном структурном переходе и энтальпию данного превращения, а также структурная и морфологическая аттестация керамических образцов.

Равновесные однофазные (база порошковых стандартов PDF2 – ICDD, USA, Release 2007) образцы твёрдых растворов $Mn_{2-2x}Ni_{2x}V_2O_7$ получены твёрдофазным синтезом из пированадатов марганца и никеля. Фазовый анализ образцов осуществляли с помощью автодифрактометра STADI-P, оснащённом mini-PSD в CuK_α -излучении, в геометрии «на прохождение». Морфологию образцов твёрдых растворов изучали на микроскопе JEOL JSM-6390. Температурное поведение составов изучали методом дифференциального термического анализа (ДТА) (DSC Q10, $\pm 0,1^\circ$, 10 град/мин) и РФА *in situ* при различных температурах.

Согласно полученным нами результатам РФА двухфазная область мартенситного превращения лежит в области температур от 50 до 60°C. Выше этих температур для элементарной ячейки β - $Mn_2V_2O_7$ определяющими являются термические деформации плоскости моноклинности (ac): растут параметры a , c , β , параметр b остается постоянным до ~600°C. Коэффициенты термического расширения в интервале температур 50 – 1000°C равны: $\alpha_a = 4,48 \cdot 10^{-5}$ 1/град, α_c изменяется от $0,30 \cdot 10^{-5}$ до $0,44 \cdot 10^{-5}$ 1/град, α_β – от $3,10 \cdot 10^{-5}$ до $1,64 \cdot 10^{-5}$ 1/град, $\alpha_V = 4,25 \cdot 10^{-5}$ 1/град. Изменения вдоль оси b выше 600°C интенсифицируются, коэффициент термического расширения возрастает и в интервале температур от 900 до 1000°C становится равным $\alpha_b = 1,12 \cdot 10^{-5}$ 1/град.

Для исследования влияния степени замещения ионов марганца ионами никеля на характеристики фазового перехода были выбраны составы из области существования твёрдого раствора $Mn_{2-2x}Ni_{2x}V_2O_7$ ($x=0; 0,05; 0,20; 0,27$). Согласно данным дифференциально-термического анализа температура начала фазового перехода при нагревании повышается от комнатной до $100 \pm 5^\circ C$ с ростом концентрации ионов никеля. При этом усреднённое для

нагрева и охлаждения значение энтальпии фазового перехода снижается от 3,7 кДж/моль для $Mn_2V_2O_7$ до 0,9 кДж/моль для $Mn_{2-2x}Ni_{2x}V_2O_7$ ($x = 0,27$), а величина гистерезиса термического эффекта уменьшается с 11,6 до 1,5 градусов, соответственно (таблица 1). Этот эффект обусловлен уменьшением относительного смещения атомов при фазовом переходе, за счёт сокращения межатомных расстояний в кристаллической решётке при замещении на меньшие по размеру атомы никеля и понижением энергетического барьера, препятствующего переходу исходной фазы в конечную.

Таблица 1 – Усреднённые величины температурного гистерезиса и энтальпии мартенситного превращения в $Mn_{2-2x}Ni_{2x}V_2O_7$

№	Состав	$\Delta T_{\text{гистер}}$, °C	$\Delta H_{\text{ф/п}}$, кДж/моль
1	$Mn_2V_2O_7$ [5]	11,6	3,7
2	95% $Mn_2V_2O_7$ + 5% $Ni_2V_2O_7$	10,5	3,0
3	80% $Mn_2V_2O_7$ + 20% $Ni_2V_2O_7$	4,0	1,3
4	73% $Mn_2V_2O_7$ + 27% $Ni_2V_2O_7$	1,5	0,9

Получение керамических образцов вызвало определённые трудности. В качестве связующего были апробированы традиционно используемые этиловый и поливиниловый спирты, давление прессования варьировали от 50 до 200 бар. При работе с этиловым спиртом при любых давлениях образцы не поддавались прессованию. Использование поливинилового спирта позволило получить таблетированные образцы, которые были подвергнуты ступенчатому отжигу с постепенным повышением температуры до 900°C и последующей выдержкой в течение 8 часов. Обожжённая керамика пированадата марганца оказалась хрупкой. При микроскопическом исследовании (рисунок 1) было обнаружено, что между зёрнами отчетливо видны игольчатые монокристаллы, препятствующие спеканию зёрен.

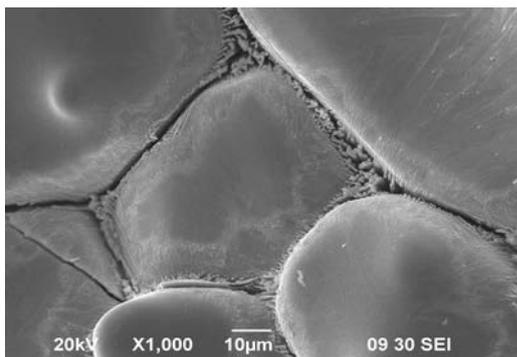


Рисунок 1 – SEM-изображение образца пированадата марганца

Их образование может быть обусловлено анизотропией термического расширения структуры, связанной с интенсификацией увеличения параметра b , перпендикулярного направлению роста игольчатых наноразмерных кристаллитов, слагающих зёрна керамики при температуре выше 600°C.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-31972 мол-а).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Заболоцкая Е. В., Красненко Т. И., Васютинская Е. Ф., Фотиев А. А. Магнитные свойства и полиморфизм $Mn_2V_2O_7$ // Тезисы Всероссийской научно-практической конференции «Оксиды. Физико-химические свойства и технологии» (31 января – 3 февраля 1995 г., Екатеринбург). 1995. С. 77.
2. He Zhangzhen, Ueda Yutaka // J. of Solid State Chemistry. 2008. 181. P. 235.
3. Gouda M. G., Nagendra C. L. // Sensors and Actuators A: Physical. 2009. 155. P. 263.
4. JP Patent 2002069326, 03.08.2002.
5. Liao J.-H., Leroux F., Payen C., Guyomard D., Piffard Y. // J. of Solid State Chemistry. 1996. 121. P. 214.
6. Красненко Т. И., Добош В. Г., Светлаков С. В., Мизин В. Г., Васютинская Е.Ф. // Журнал неорганической химии. 1999. 44. № 3. С. 485.
7. Журавлев В. Д., Великодный Ю. А., Сураг Л. Л., Фотиев А. А. // Журнал неорганической химии. 1990. 35. № 6. С. 1405.
8. Красненко Т. И., Ротермель М. В., Петрова С. А., Захаров Р. Г. $Mn_2V_2O_7$: структурные модификации, термическое расширение, твердые растворы // Труды XIV Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-14 (14-19 сентября 2011 г., Ростов-на-Дону, п. Лоо). 2011. Т. 1. С. 195.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ (V) ТРИОКТИЛАМИНОМ

Курбатова Л. Д., Корякова О. В., Валова М. С., Янченко М. Ю.
ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Анализ существующих технологий извлечения ванадия показывает, что ни одна из них в полной мере не отвечает таким требованиям как полнота извлечения ванадия из ванадийсодержащего сырья, высокое качество продукта и экологическая чистота производства. Экономически и экологически целесообразная переработка ванадийсодержащего сырья становится возможной лишь на основе всесторонних физико-химических исследований всех стадий пиро- и гидрометаллургических процессов. На стадии гидрометаллургической переработки ванадийсодержащего сырья наиболее перспективным методом извлечения ванадия из технологических растворов и получения его высокочистых соединений является экстракция. Экстракцию обычно проводят из кислых растворов. Так, нейтральные экстрагенты (трибутилфосфат, спирты) извлекают ванадий в степени окисления пять из концентрированных растворов хлороводородной кислоты. Однако в концентрированных растворах хлороводородной кислоты возможно восстановление ванадия (V) до ванадия (IV) и соэкстракция хлороводородной кислоты, что приводит к уменьшению степени извлечения ванадия (V).

Ди-2-этилгексилфосфорная кислота в технологии обычно применяется только для экстракции ванадия в степени окисления четыре [1-2]. Однако её применение для извлечения ванадия (IV) связано с определенными трудностями. Ванадий в технологических растворах находится в степени окисления пять, поэтому для его извлечения ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в технологической схеме необходима предварительная стадия восстановления ванадия (V) до ванадия (IV). Кроме того, в процессе экстракции ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой необходима инертная или восстановительная атмосфера, поскольку ванадий (IV) может окисляться кислородом воздуха. При этом экстракция ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой проходит с невысоким коэффициентом распределения ($K_{pV(IV)} = 6-8$), поэтому для извлечения ванадия (IV) требуется не менее шести ступеней экстракции.

С учетом этого, нахождение доступного экстрагента, позволяющего осуществить процесс экстракции ванадия с достаточно высокими коэффициентами распределения является актуальной задачей. Ранее нами была исследована экстракция ванадия (V) из слабокислых растворов триоктиламиноом. Исследование было проведено в интервале pH 2,0-4,0. Было изучено влияние на экстракцию различных факторов, определены оптимальные условия экстракции, показано, что экстракция ванадия (V) из слабокислых растворов триоктиламиноом проходит с высокими коэффициентами распределения. Настоящая работа является продолжением этих исследований и проводится с целью изучения экстракции ванадия (V) триоктиламиноом в области, близкой к нейтральной, в интервале pH 4,0-6,0.

Для определения оптимальных условий экстракции была исследована экстракция ванадия (V) триоктиламиноом в зависимости от таких факторов как pH среды, концентрация ванадия, концентрация экстрагента, температура, тип растворителя.

Исследование изменения коэффициента распределения ванадия (V) триоктиламиноом в зависимости от pH равновесной водной фазы показывает, что с уменьшением концентрации ванадия (V) в исходном растворе происходит смещение максимума экстракции ванадия (V) триоктиламиноом в область более высоких значений pH. Увеличение концентрации ванадия (V) в исходном растворе приводит к смещению максимума экстракции в более кислую область. Проведенные исследования показали, что экстракцию ванадия (V) триоктиламиноом, более предпочтительно проводить в интервале pH 4,0-5,5. Полученные данные, а также проведенное ранее исследование ионного состояния ванадия (V) в зависимости от его концентрации и pH

раствора [3] показывают, что в интервале рН 4,0-5,5 триоктиламин экстрагирует ванадий(V) в анионной форме в виде монопротонированного декаванадат-аниона $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$.

Для определения соотношения, в котором ванадий взаимодействует с экстрагентом, была исследована зависимость коэффициента распределения ванадия (V) от концентрации экстрагента при постоянном значении рН и концентрации ванадия (V) в растворе. Было установлено, что тангенс угла наклона логарифмической зависимости коэффициента распределения ванадия (V) от концентрации экстрагента соответствует пяти. С учетом ионного состояния ванадия (V) в растворе [3], это позволяет реакцию экстракции ванадия (V) триоктиламином в интервале рН 4,0-6,0 описать следующим уравнением:



Исследование влияния температуры на экстракцию ванадия (V) триоктиламином проводили при концентрации ванадия (V) в водном растворе, равной $0,1 \cdot 10^{-1}$ моль/л., в интервале рН 4,0-5,0. Экстракцию проводили раствором триоктиламина в изододециловом спирте. Проведенные исследования показали, что с увеличением температуры от 25°C до 60°C коэффициент распределения ванадия (V) триоктиламином возрастает. Дальнейшее увеличение температуры более 60°C приводит к уменьшению коэффициента распределения, что, по-видимому, связано с восстановлением ванадия (V). Полученные результаты показывают, что для увеличения эффективности экстракционного процесса экстракцию ванадия (V) триоктиламином следует проводить при более высоких температурах.

Из литературы известно [4], что соли аминов в малополярных и неполярных растворителях обладают ограниченной растворимостью. Для увеличения растворимости солей аминов применяют их сольватацию полярными растворителями. Обычно в качестве солюбилизующей добавки к аминам используют спирты. В связи с этим нами было проведено исследование влияния длины алкильной цепочки спирта на количество спирта, которое необходимо добавить для получения полной однородности в системе V(V)-ТООА-толуол - спирт. В качестве добавок были использованы спирты изопропиловый, бутиловый и изододециловый. Проведенные исследования позволили установить, что с увеличением длины алкильной цепочки спирта, его количество, необходимое для полной гомогенизации системы V(V)-ТООА-толуол - спирт, уменьшается. Как показали исследования, из всех изученных спиртов наилучшими солюбилизующими свойствами обладает изододециловый спирт $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$.

Проведенные исследования позволили определить оптимальные условия экстракции ванадия (V) триоктиламином и установить, что в области, близкой к нейтральной, в интервале рН 4,0-5,5 триоктиламин экстрагирует ванадий (V) высокими коэффициентами распределения, что дает основание рекомендовать его в качестве эффективного экстрагента ванадия (V).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант № 14-08-00542.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kurbatova L. D., Slepukhin P. A., Kurbatov D. I., Zabolotskaya E. V. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2012. № 9(187). P. 1032-1037.
2. Хярсинг И. В., Филиппов А. П. // Журнал неорганической химии. 1988. № 4 (33). С. 900-904.
3. Ивакин А. А., Курбатова Л. Д., Кручинина М. В., Медведева Н. И. // Журнал неорганической химии. 1986. №2(31). С. 388-392.
4. Шмидт В. С. Экстракция аминами. – М.: Атомиздат, 1970. 312 с.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$

Свиридов К. К.¹, Чупахина Т. И.^{1, 2}, Мельникова Н. В.³

¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

³ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», Институт естественных наук

Сложные оксиды перовскитоподобной структуры общей формулы $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, относящиеся к гомологическому ряду Раддлесдена-Поппера, состоят из блоков октаэдров BO_6 , число которых в структуре равно n , разделенных слоями АО. Крайним гомологом ряда является перовскит ABO_3 , в котором значение n условно принимается равным ∞ . Позиции А занимает щелочноземельный или редкоземельный элемент (или их комбинация), в позиции В содержится, как правило, d-металл или комбинация двух металлов. Эти соединения обладают комплексом разнообразных физико-химических свойств, обуславливающим их применение в современном материаловедении.

Практический интерес к оксидам гомологического ряда $\text{Sr}_{n+1}(\text{MnTi})_n\text{O}_{3n+1}$ возник в связи с обнаружением в перовскитах состава $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{6+\delta}$ гигантских значений диэлектрической проницаемости ϵ [1,2]. Гигантские значения диэлектрической проницаемости найдены также в никелатах аналогичного структурного типа, а именно в твердых растворах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($n=1$) [3]. Поскольку гигантская диэлектрическая проницаемость не имеет однозначного толкования, необходимы исследования взаимосвязи состава, структуры и морфологии сложных оксидов с природой этого явления.

В настоящей работе приводятся данные по синтезу и кристаллохимическим параметрам гомолога ряда $\text{Sr}_{n+1}(\text{MnTi})_n\text{O}_{3n+1}$ с $n=1$.

Эксперимент. Сложный оксид состава $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (образец I) синтезировали по стандартной керамической технологии из SrCO_3 , MnO_2 , TiO_2 постадийным отжигом с промежуточным измельчением и прессованием образцов. Конечная температура синтеза – 1350°C , время – 8 час.

С целью снижения температуры синтеза применялась прекурсорная методика, в которой в качестве органической добавки использовали двузамещенный цитрат аммония. Однофазный образец был получен при 1050°C (образец II).

Рентгенографические исследования полученных оксидов проводили на автодифрактометре марки Shimadzu XRD-7000 S с выдержкой 5 сек в точке. Обработку рентгенограмм осуществляли в программе FULLPROF-2010.

Диэлектрические свойства материалов исследовали с помощью универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260A в интервале частот 1mHz - 16MHz. Измерения с точностью 0.1% проводили по группе программно выбранных по частоте точек, при амплитуде возбуждающего сигнала (из области линейности ВАХ) 500-900 мВ.

Результаты. На рисунке 1 представлена дифрактограмма образца $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (I) полученного твердофазным методом синтеза и проиндексированного в пространственной группе $I4/mmm$ (№ 139). Кристаллохимические параметры оксида, а также образца состава (II), синтезированного по прекурсорной технологии, приведены в таблице 1. Данные свидетельствуют о небольшом сжатии октаэдров $(\text{Mn,Ti})\text{O}_6$ в плоскости ab (теоретическое значение расстояния $\text{Mn}^{4+}/\text{Ti}^{4+}-\text{O} = 0,196$ нм). Тем не менее, межатомные расстояния В-О свидетельствуют о четырехвалентном состоянии Mn в системе, что подтверждается данными спектроскопии ЭПР. Спектр ЭПР представляет собой симметричную линию, описываемую функцией Лоренца с g-фактором, равным 1,99, однозначно соответствующим параметрам иона Mn^{4+} . В работе [4] показано, что в структурах типа A_2BO_4 возможна корреляция между искажением координационных полиэдров АО₉ и значением ϵ . В никелатах лантана-стронция межатомные расстояния А-О2b являются удлиненными, а соответствующий координационный многогранник сжат вдоль оси c . Длина связи Sr-О2b в $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ точно соответствует сумме радиусов Sr^{2+} и O^{2-} , что свидетельствует о регулярности полиэдра. Авторы работы [2] поддерживают точку зрения, полагающую, что увеличение диэлектрической проницаемости

возможно за счет зарядового упорядочения, обусловленного неравномерным зарядовым распределением. С точки зрения связи структура-свойство разупорядочение в додекаэдрах MO_9 может быть ответственным за возникновение колоссальной диэлектрической проницаемости в никелатах, имеющих искаженные полиэдры, и ее отсутствие в оксиде $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$.

Таблица 1 – Межатомные расстояния в кислородных полиэдрах образцов $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ (I и II)

Длины связей, нм	Ti(Mn)-O1	Ti(Mn)-O2	Sr-O1	Sr-O2a	Sr-O2b
I	0.19173 (1)x4	0.1962(5)x2	0.26459(7)x4	2.482(5)	2.7150(3)x4
II	0.19171 (1)x4	0.1974(8)x2	0.26458(11)x4	2.472(8)	2.7154(4)x4

Анализ экспериментальных данных частотного поведения относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ образцов в ячейках с различными электродами (медными, усеребряными, графитовыми) показал, что значения диэлектрических констант ϵ' для изученных образцов меньше 100 (рисунок 2).

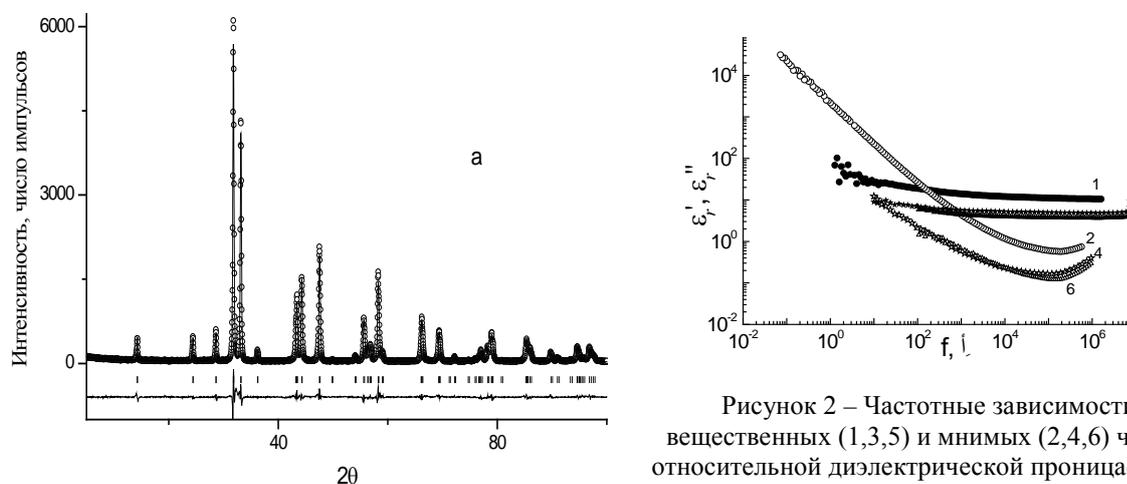


Рисунок 1 – Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$

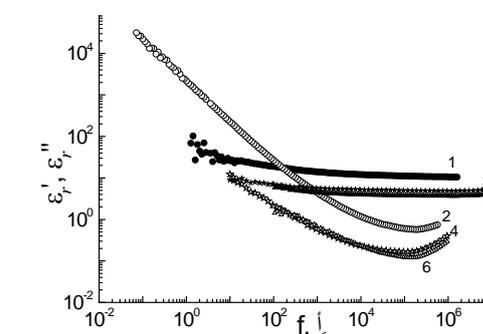


Рисунок 2 – Частотные зависимости вещественных (1,3,5) и мнимых (2,4,6) частей относительной диэлектрической проницаемости образцов $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ (I) (1 и 2 – серебряные электроды, 3 и 4 – медные электроды) и $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ (II) (5,6 – медные электроды)

При нанесении на контактные поверхности образцов серебряного покрытия значения ϵ' немного увеличиваются. Мнимые части диэлектрической проницаемости, характеризующие энергетические потери, возрастают при измерениях с использованием серебряных контактов, по сравнению с измерениями, в которых используются медные электроды, более, чем на порядок. Тот факт, что значения вещественной части диэлектрической проницаемости практически не зависят от вида контактов, еще раз указывает на то, что причины эффектов, связанных с появлением колоссальной диэлектрической проницаемости в оксидах с перовскитоподобной структурой, связаны, прежде всего, с особенностями параметров кристаллической (отклонением от идеальности) и электронной структуры материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 14-03-00103а, 13-02-00633-а и УрО РАН № 12-У-3-1016.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. K. R. S. Preethi Meher and K. B. R. Varma // Journal of Applied Physics. 2009. V. 105. P. 034113.
2. Alvarez-Serrano I., Arillo M.A., Garcia-Hernandez M. et.al. // J. Am. Ceram. Soc.. 2010. V. 93. P. 2311.
3. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. et.al // Appl. Phys.Lett. 2009. V. 94. P. 122903.
4. Chen-Yang Shi., Zhong-Bo Hu., Yong-Mei Hao. //Jurnal of Alloys and Compounds, 2011. V. 509. P. 1333.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$)

Чупахина Т. И.^{1,2}, Кабиров Ю. В.³, Зайцева Н. А.², Гавриляченко Т. В.³

¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

³ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»

Сложные оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (структурный тип K_2NiF_4) обладают комплексом функциональных свойств, обуславливающим их применение в различных областях науки и техники. Материалы на их основе перспективны для использования в качестве катодов твердотельных электрохимических устройств, катализаторов, кислородных датчиков и т. д. В монокристалле состава $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ найдено гигантское значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 10^5$)¹. В связи с этим вновь приобретают актуальность исследования протяженности твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$, влияния замещения Ni другими d-металлами на структурные характеристики и свойства оксидов с небольшим содержанием Sr ($x \leq 0,3$).

Для изучения зависимости кристаллохимических характеристик твердых растворов на основе никелата лантана с замещением никеля в В-позиции были исследованы сложные оксиды номинального состава $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Sc}, \text{Al}$). Известны сложные оксиды $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{MO}_4$ на основе Co, Fe, Al и др. Для получения сравнительной структурно-химической информации исследовалась возможность изоморфизма В-катионов в изучаемых оксидах.

Было установлено, что такие катионы как Sc и Al не склонны к изоморфному замещению Ni в структуре типа K_2NiF_4 ; для Fe, Co и Cu получены однофазные образцы, дифрактограммы которых описываются в пространственной группе $I4/mmm$. Данные рентгенофазового анализа образцов $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_4$ обработаны в программной среде Fullprof 2013. Установлено,

что имеет место корреляция между полученными кристаллохимическими характеристиками и размерами замещающих катионов.

На рисунке 1 представлены зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_4$ от типа замещающего элемента. В ряду Fe, Co, Ni, Cu имеет место линейное уменьшение параметра a ; параметр c уменьшается от Fe к Co и линейно возрастает в ряду Co-Cu (четвертым образцом в этом ряду является незамещенный в В-позиции $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_4$). На основании полученных зависимостей

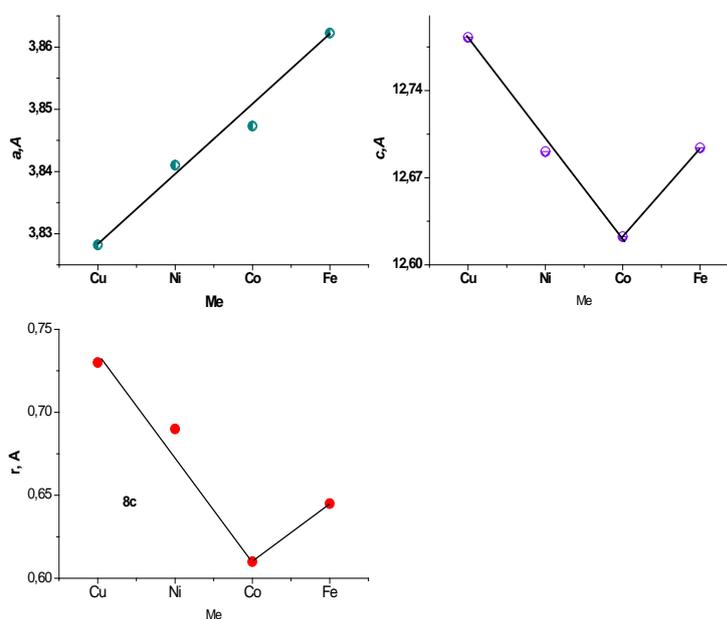


Рисунок 1 – Зависимость параметров элементарной ячейки a и c $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_4$ от типа замещающего элемента

¹ Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. et.al // Appl. Phys.Lett. 2009. V. 94. 122903.

можно сделать предположение о валентном и спиновом состоянии замещающих элементов. График зависимости радиусов Fe, Co, Ni, Cu с различным зарядовым и спиновым состоянием, коррелирующий с изменением параметра c (а также объема элементарной ячейки, имеющего аналогичный вид) исследуемых твердых растворов и представленный на рисунке 1, соответствует радиусам катионов Cu^{2+} , Co^{3+} (высокоспиновый) и Fe^{3+} (высокоспиновый).

Сравнительный анализ длин связей металл-кислород подтверждает это предположение. Так, в рассматриваемом нами ряду длина связи металл – апикальный кислород (Me – O2) увеличивается от значения 2,16 Å для Fe до 2,35 Å для Cu. В структуре типа K_2NiF_4 октаэдры практически всегда имеют некоторую степень искажения (сжаты в плоскости ab и вытянуты вдоль оси c) и фактически представляют собой бипирамиды. Однако, степень искажения может существенно возрасти, если в позиции B находится Ян-Теллеровский ион. Замещение Ni на Co приводит к уменьшению длины связи Me – O1; расстояние Me – O2 практически не изменяется, поскольку Co^{3+} и Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии не являются Ян-Теллеровскими ионами. Как было упомянуто выше, корреляция диэлектрических характеристик с искажением координационных полиэдров связана, в основном, с деформацией связей (La,Sr) – O1 и (La,Sr) – O2b: снижению диэлектрической проницаемости соответствуют более низкие величины нормированных длин связей. Исходя из данных, приведенных в таблице 1, можно предполагать, что при фиксированном содержании кислорода лучшие диэлектрические характеристики будет иметь сложный оксид, содержащий железо, так как нормированные величины длин связей в этом твердом растворе наиболее близки к единице. Отметим, что керамический образец $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$ имеет наименьшую проводимость.

Таблица 1 – Нормированные длины связей (La,Sr) – O в твердых растворах $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_4$

Me	(La,Sr) – O1	(La,Sr) – O2b
Cu	0,86534	0,98759
Ni	0,90709	0,98489
Co	0,89343	0,98558
Fe	0,91772	0,99321

Таким образом, проведен кристаллохимический анализ новых сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (A=Sr, Ba, Pr; M=Fe, Co, Cu), сделана оценка искажений координационных полиэдров и устойчивости структуры; предполагается, что при стехиометрическом содержании кислорода лучшими диэлектрическими параметрами будет обладать $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$.

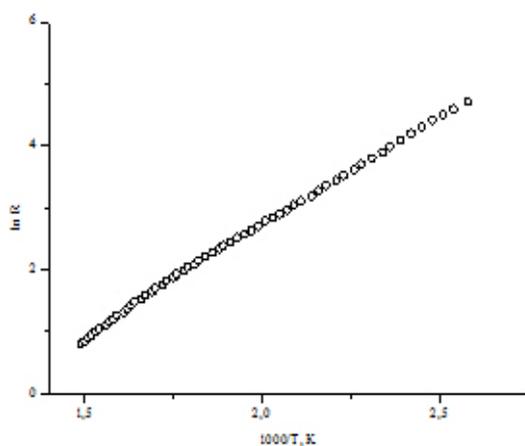


Рисунок 2 – Зависимость сопротивления образца от температуры в координатах Аррениуса (нагрев образца)

Для примера приведем данные о проводимости оксида $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$. На рисунке 2 приведена зависимость $\ln R$ от обратной температуры. Видно, что проводимость образца имеет полупроводниковый характер с энергией активации процесса $E=0,3$ эВ. Знак коэффициента Зеебека указывает на n -тип носителей заряда, что может быть связано со значительной концентрацией кислородных вакансий. Оценка диэлектрической проницаемости (ϵ) образца с заметной проводимостью не представляется корректной. Очевидно, для того чтобы установить взаимосвязь ϵ со структурными характеристиками, необходимо улучшить технологию изготовления

образцов, уделив особое внимание сохранению стехиометрии состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 14-03-00103 и УрО РАН № 12-У-3-1016.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНИОНДЕФИЦИТНЫХ КУПРАТОВ $\text{Ln}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{8-y}\text{M}_y\text{O}_{20}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$)

Чупахина Т. И.^{1,2}, Базуев Г. В., Красненко Т. И.², Гребенюков В. С.¹

¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Сложные оксиды общей формулы $\text{Ln}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{8-y}\text{M}_y\text{O}_{20}$ (структуры типа 8-8-20) не являются сверхпроводящими материалами, но обладают низким удельным сопротивлением, характер изменения которого с температурой (полупроводниковый или металлический) зависит от типа замещающего катиона М. Никель-замещенные оксиды имеют металлическую проводимость; допирование позиций, занимаемых медью, атомами железа, кобальта и марганца меняют проводимость на полупроводниковую. Купраты, содержащие в позициях Ln атомы Pr и Nd, могут быть получены только методом гетеровалентного изоморфизма с сопряженным замещением в анионной и катионной подрешетках, что одновременно стабилизирует соединения с высоким содержанием Sr (до $x = 3,6$). В литературе имеются данные, описывающие линейную зависимость содержания стронция от количества замещающего d-катиона в однофазных образцах и позволяющие синтезировать твердые растворы $\text{Ln}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{8-y}\text{M}_y\text{O}_{20}$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, а $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ [1-2]. В цитируемых работах приведены параметры элементарных ячеек полученных оксидов, однако, отсутствуют данные их кристаллохимического анализа, такие как координаты атомных атомов и межатомные расстояния.

В настоящей работе приводятся структурные характеристики двух стабилизированных купратов на основе Pr – $\text{Pr}_{5,2}\text{Sr}_{2,8}\text{Cu}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{20}$ и $\text{Pr}_{4,8}\text{Sr}_{3,2}\text{Cu}_{6,4}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{20}$.

Результаты и обсуждение. Кристаллическая структура сложных оксидов типа 8-8-20 представляет собой взаимосвязанные цепочки октаэдров CuO_6 , пирамид CuO_5 и квадратных плоскостей CuO_4 . Редкоземельные и щелочноземельные элементы статистически располагаются в межполиэдровых пустотах. Структура описывается в пространственной группе $P4/mbm$. Установлено, что при гетеровалентное замещение происходит в основном по октаэдрическим позициям меди, что учитывалось при расчете структурных параметров. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы купрата $\text{Pr}_{5,2}\text{Sr}_{2,8}\text{Cu}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}$ приведены на рисунке 1. Известно, что в незамещенных купратах типа 8-8-20 на основе

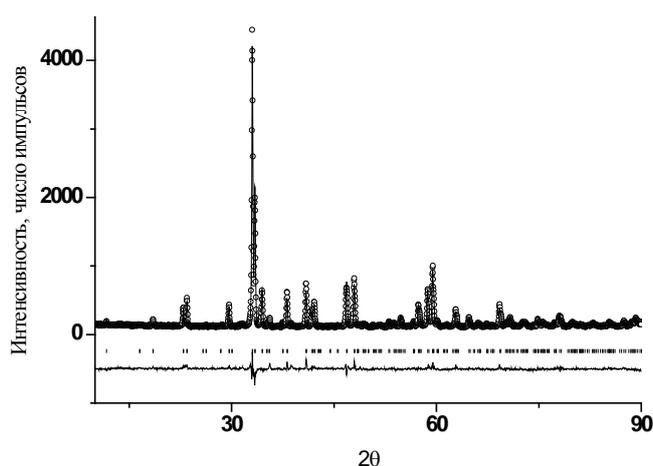


Рисунок 1 – Дифрактограмма $\text{Pr}_{4,8}\text{Sr}_{3,2}\text{Cu}_{6,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{20}$, обработанная в программной среде Fullprof

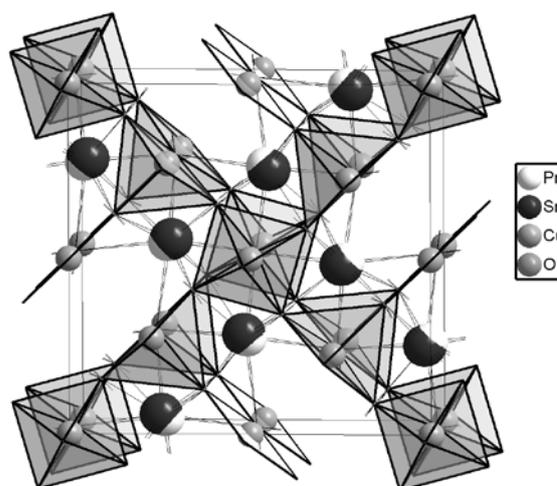


Рисунок 2 – Структура оксида $\text{Pr}_{4,8}\text{Sr}_{3,2}\text{Cu}_{6,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_{20}$

лантана содержание стронция сравнительно невелико. Селективное допирование катионных позиций позволяет расширить диапазон устойчивости твердых растворов $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{8-y}\text{M}_y\text{O}_{20}$ за счет снижения искажения октаэдров (соотношение межатомных расстояний $\text{M-O1}/\text{M-O5}$,

равное 0,948 в незамещенном купрате, увеличивается при замещении). Анализ кристаллохимических характеристик твердых растворов на основе Pr свидетельствует об искажении практически всех координационных полиэдров, что, по-видимому, лежит в основе адаптации структуры к меньшему радиусу иона Pr^{3+} . Координаты атомов и межатомные расстояния оксидов $Pr_{5,2}Sr_{2,8}Cu_{6,4}Fe_{1,6}O_{20}$ и $Pr_{4,8}Sr_{3,2}Cu_{6,4}Mn_{1,2}O_{20}$ приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Положения и координаты атомов в стабилизированных купратах $Pr_{4,8}Sr_{3,2}Cu_{6,4}Mn_{1,2}O_{20}$ и $Pr_{5,2}Sr_{2,8}Cu_{6,4}Fe_{1,6}O_{20}$

$Pr_{4,8}Sr_{3,2}Cu_{6,4}Mn_{1,2}O_{20}$					$Pr_{5,2}Sr_{2,8}Cu_{6,4}Fe_{1,6}O_{20}$			
Позиция	Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
8j	Pr	0.2516(3)	0.4753(2)	0.5	Pr	0.2570(1)	0.4710(1)	0.5
8j	Sr	0.2717(3)	0.4606(2)		Sr	0.2570(1)	0.4710(1)	
2a	Cu1/Mn	0	0	0	Cu1/Fe	0	0	0
2d	Cu2	0.5	0	0	Cu2	0.5	0	0
4g	Cu3	0.2103(11)	0.7103(13)	0	Cu3	0.2131(6)	0.7131(2)	0
2b	O1	0	0	0.5	O1	0	0	0.5
2c	O2	0.5	0	0.5	O2	0.5	0	0.5
8j	O3	0.2240(13)	0.7240(19)	0.5	O3	0.2135(4)	0.7135(3)	0.5
4g	O4	0.3811(8)	0.8811(7)	0	O4	0.3735(5)	0.8735(7)	0
8i	O5	0.4120	0.3444(3)	0	O5	0.1648(2)	0.0862(7)	0

Таблица 2 – Межатомные расстояния в координационных полиэдрах $Cu(M)-O_6$ (M = Mn, Fe) сложных оксидов $Pr_{4,8}Sr_{3,2}Cu_{6,8}Mn_{1,2}O_{20}$ и $Pr_{5,2}Sr_{2,8}Cu_{6,4}Fe_{1,6}O_{20}$

Октаэдры			
Cu1/Fe1 – O1 x 2	1.9388(1)	Cu1/Mn1 – O1 x 2	1.9444(1)
Cu1/Fe1 – O5 x 4	1.9946(1)	Cu1/Mn1 – O5 x 4	1.9257(1)
Плоскости			
Cu2 – O2 x 2	1.9388(1)	Cu2 – O2 x 2	1.9444(1)
Cu2 – O4 x 2	1.9494(1)	Cu2 – O4 x 2	1.9122(1)
Пирамиды			
Cu3 – O3 x 2	1.9388(2)	Cu3 – O3 x 2	1.9459(2)
Cu3 – O4 x 1	2.2133(1)	Cu3 – O4 x 1	2.1983(1)
Cu3 – O5 x 2	1.8885(2)	Cu3 – O5 x 2	1.9188(2)

Следует отметить, что структура марганецсодержащего оксида является менее искаженной по сравнению со структурой оксида, допированного железом. Межатомные расстояния $d_{ап}$ и $d_{кв}$ в октаэдрических координационных полиэдрах $Cu(Mn)-O_6$ отличаются незначительно, также уменьшается длина связи Cu3-O4 в пирамидах. Анализ структурных данных, полученных в результате обработки дифрактограмм в программной среде Fullprof 2013 свидетельствует, что Pr и Sr в $Pr_{5,2}Sr_{2,8}Cu_{6,4}Fe_{1,6}O_{20}$ расположены статистически в одной позиции 8j, а в $Pr_{4,8}Sr_{3,2}Cu_{6,8}Mn_{1,2}O_{20}$ Pr и Sr отклоняются от равновесного состояния и имеют различные координаты (рисунок 2). Тем не менее, допирование катионных позиций Cu в обоих случаях приводит к увеличению соотношения M-O1/M-O5 по сравнению с незамещенным купратом $La_{8-x}Sr_xCu_8O_{20}$, что подтверждает высказанное ранее предположение о причинах стабилизации новых фаз.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чупахина Т. И., Базуев Г. В. // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44. № 12. С. 1970-1975.
2. Er-Rakho L., Michel C., Raveau B. // J. Solid State Chem. 1988. V.73. P. 514-519.
3. Yoshiki A., Hisanori Y., Hirai T. // J. Solid State Chem. 1996. V.125. P. 117-124.

СИНТЕЗ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КЕРАМИКИ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ТЕРМОЛИЗОМ КАРБОКСИЛАТОВ

Чупахина Т. И., Гырдасова О. И., Владимирова Е. В, Самигулина Р. Ф.
ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Введение. Твердые растворы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ являются многофункциональными материалами, находящими практическое приложение как электроды для ТОТЭ, терморезисторы, сенсоры, электрокатализаторы и др. Их структурный тип разрешает широкую кислородную нестехиометрию, которая напрямую зависит от параметров синтеза. Варьирование содержания Sr меняет проводимость керамических образцов от металлической до полупроводниковой. В работе [1] показано, что монокристалл никелата лантана-стронция состава $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ может быть даже диэлектриком, причем с частотно-независимой гигантской диэлектрической проницаемостью $\epsilon \sim 10^5$. Известные методы синтеза $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ сводятся к стандартной технологии получения керамики из соответствующих оксидов и карбонатов и прекурсорной цитратной методике, разновидностью которой является СВС-способ [2, 3]. Основным недостатком керамической технологии является длительная механообработка исходных реактивов и высокая температура синтеза (до 1300 °С). В основе метода СВС лежит реакция взаимодействия в редокс-системе окислитель (смесь нитратов металлов) – восстановитель (горючее вещество: глицин, мочевины, целлюлоза) [4, 5]. Стоит упомянуть, однако, что при разложении нитратов происходит выброс NO_x во внешнюю среду. Кроме того, природа процесса самовоспламенения реакционной смеси остается неясной, поскольку не является универсальным для любой оксидной системы. Мы полагаем, что в основе любой карбоксилатной технологии, в том числе и СВС-процесса, лежит автокаталитическое разложение оксикарбонатных комплексов d-металлов, инициирующее декарбонизацию соединений, образование промежуточных продуктов в активном состоянии, реагирующих между собой при сравнительно невысоких температурах. Интересным вариантом прекурсорного синтеза может служить метод термогидролиза солевых композитов, описанный в литературе [6, 7]. Главным достоинством технологии является одновременное термическое разложение солей металлов и совместный гидролиз компонентов реакционной смеси. Кроме того летучие продукты диссоциации карбоновых кислот уносятся из зоны реакции с током газа-носителя, что обеспечивает наиболее полное взаимодействие продуктов термолиза в изолированной системе. Использование установки замкнутого цикла позволяет избежать потерь и загрязнения атмосферы продуктами реакции.

В этой связи целью настоящей работы послужило исследование процессов фазообразования в системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ при использовании нескольких типов карбоновых кислот и различных технологических вариантов проведения прекурсорного синтеза.

Эксперимент по пиролизу карбоксилатного композита. В качестве исходных реактивов использованы La_2O_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, взятые в стехиометрических количествах. Навески растворяли в 50 мл 1 М HCOOH , нагретой до 70 °С, и полученную гомогенную смесь упаривали до выделения светло-зеленых кристаллов прекурсора состава $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{Ni}(\text{HCOO})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. После удаления воды нагревание прекращают, образовавшийся кристаллический порошок перешиховывают, помещают в печь и прокалывают при 950 °С на воздухе в течение 21 часа.

Вариантом метода пиролиза карбоксилатов послужил использованный нами способ термогидролиза сложного формиата $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{Ni}(\text{HCOO})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, полученного по описанной ранее технологии. Принципиальная схема установки для термогидролиза приведена на рисунке 1.

Фазовый состав полученных образцов контролировали с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku DMAX-2200/PC в CuK_α -излучении и поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете. Для идентификации возможных примесных фаз использовали «Базу порошковых стандартов – ICDD PDF2 (ICDD, USA, Release 2005). Размер и

форму частиц материала определяли с помощью растрового электронного микроскопа JSM5900LV. Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной сорбции паров азота в варианте метода БЭТ на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). ИК спектры порошков регистрировали на спектрометре "Spectrum – One" (Perkin Elmer) в области 4000 - 400 см⁻¹

Обсуждение результатов. Образующиеся при декарбонизации сложного формиата ионы CO₂ удаляются из зоны реакции с током газа-носителя (водяного пара) и образуют в резервуаре-накопителе с водой слабого раствора угольной кислоты. Концентрация образующейся кислоты пропорциональна количеству прореагировавшей соли. По изменению значения электропроводности можно в любой момент времени контролировать глубину протекания реакции термогидролиза.

Таблица 1 – Данные ИК спектроскопии

Максимумы полос поглощения, см ⁻¹	Соотнесение полос по [14]
3400 (о.с.)	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
2940 (сл.)	$\nu(\text{C-H}) + \tau(\text{HCOO}^-)$
2870 (сл.)	$\nu(\text{C-H})$
1585 (о.с.)	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O}) + \text{H}_2\text{O}$
1338 (с.)	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$
1043 (ср.)	H ₂ O libr.
890 (сл.)	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$
885 (сл.)	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$
763 (сл.)	$\rho(\text{H}_2\text{O})$
640 (ср.)	H ₂ O libr
480 (сл.)	H ₂ O libr + M-O

Согласно данным ИК спектроскопии основные линии образующегося соединения соответствуют координированному ионами металлов формиат-аниону (таблица 1).

Термическое разложение формиата La_{1.875}Sr_{0.125}Ni(HCOO)₈·5H₂O на воздухе протекает экзотермично в три основных этапа: на первой ступени до

200 °С происходит удаление структурной и сорбционной воды с общей потерей массы 11,7%. Разложение безводного La_{1.875}Sr_{0.125}Ni(HCOO)₈ в тех же условиях также проходит последовательно в несколько этапов. Сложный экзотермический эффект в интервале 220-780°С (рисунок 2) может быть обусловлен протеканием ряда процессов, таких как разложение и окисление формиатной группы, образование карбонатов и оксокарбонатов лантана и стронция, их разложение, выделение металлического никеля с последующим окислением и образование сложнооксидного соединения после 480°С. Судя по множественным экзоэффектам, после 450°С процесс формирования La_{1.875}Sr_{0.125}NiO₄ протекает через последовательность образования промежуточных продуктов в активном состоянии, которые взаимодействуют между собой в температурном интервале 450-850°С. Общая потеря веса соответствует разложению сложного формиата с образованием конечного продукта. Видно, что процесс фазообразования La_{1.875}Sr_{0.125}NiO₄ полностью завершается после 900 °С.

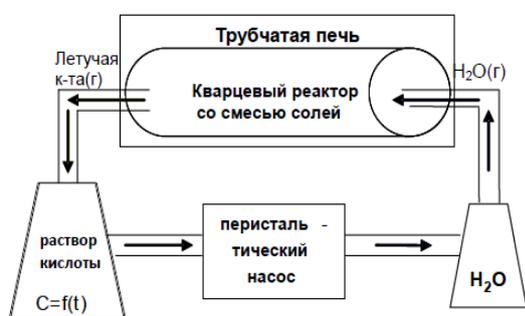


Рисунок 1. Схема установки для проведения процесса

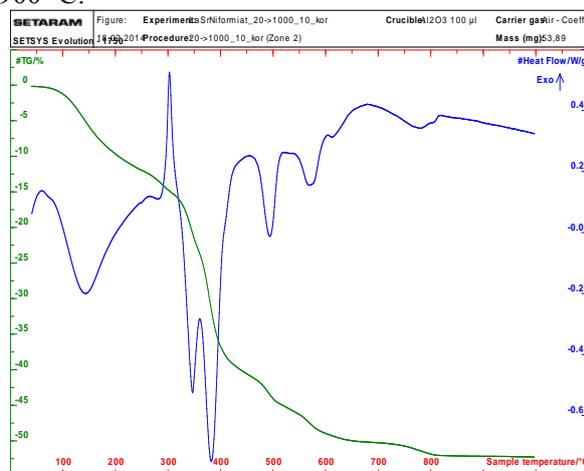
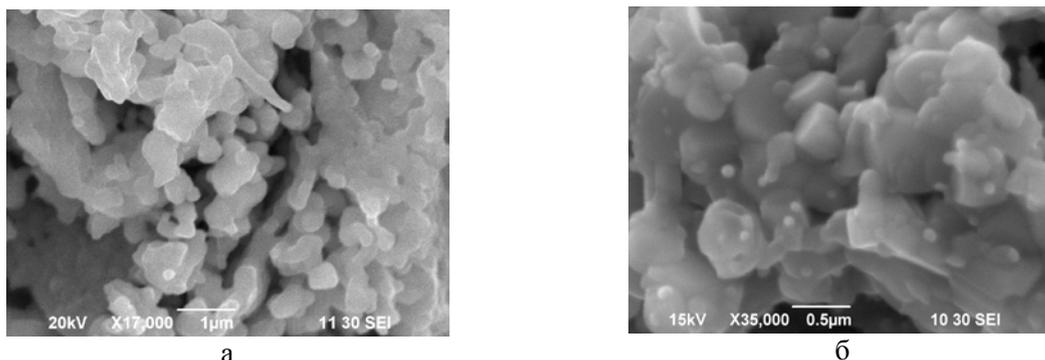


Рисунок 2 – Кривые ТГ и ДТА La_{1.875}Sr_{0.125}Ni(HCOO)₈·5H₂O



а – на воздухе; б – термогидролиз

Рисунок 3 – СЭМ изображения продуктов термолиза $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{Ni}(\text{HCOO})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии сложный карбоксилат $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{Ni}(\text{HCOO})_8$ и продукты его термолиза на воздухе и в атмосфере водяного пара имеют сходную морфологию агрегатов со средним размером 0.5 мкм, что характерно для псевдоморфного превращения карбоксилатных прекурсоров в оксиды (рис.3). По результатам РФА процесс формирования структуры $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{NiO}_4$ при термолизе, как на воздухе, так и в парах H_2O полностью завершается при 950°C (рисунок 4). Попытка осуществить синтез соединения с использованием гидроксидов в качестве прекурсоров не привела к формированию структуры $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{NiO}_4$.

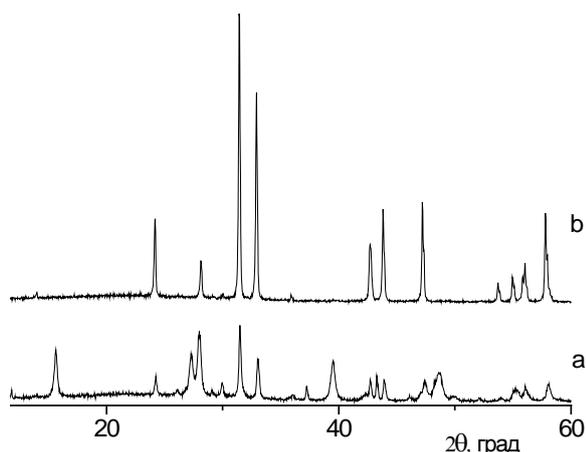


Рисунок 4 – Дифрактограммы продуктов термогидролиза $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{Ni}(\text{HCOO})_8$ при 600°C (а) и 950°C (б)

Таким образом, на примере термолиза формиатного прекурсора в различных условиях нами обоснована и реализована возможность получения многофункциональной керамики $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{NiO}_4$. Показано, что инициатором

процесса фазообразования является не гидролиз, а разложение карбоксилатной группы, причем катализатором служит катион металла, предположительно никель.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 14-03-00103 и УрО РАН № 12-У-3-1016.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. S. Krohns, P. Lunkenheimer, Ch. Kant et.al // Appl. Phys.Lett., **94**, P. 122903, (2009).
2. Chen-Yang Shi., Zhong-Bo Hu., Yong-Mei Hao. //Jurnal of Alloys and Compounds. **509**, P. 1333, (2011).
3. Красильников В. Н., Шкерин С. Н., Корнева А. А., Гырдадова О. И., Никонов А. В., Липилин А. С. // ЖНХ. Т. 56. № 7. С. 1059, (2011).
4. Chen W., Li F., Yu J. // Mater. Lett. 2006. V. 60. P. 57.
5. Takeda T., Kato K., Kikkawa S. // J. Ceram. Soc. Japan. 2007. V. 115. P. 588.
6. Михалева Е. В., Васильев В. Г., Носов А. П., Владимирова Е. В., Слободин Б. В. // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 1. С. 102-108.
7. Карпова Т. С., Васильев В. Г., Владимирова Е. В., Носов А. П. // Перспективные материалы. 2011. № 4. С. 18-24.
8. Doncova V., Mehandjiev D. // Termochim. Acta. 2004. V. 421. P. 141-149.

ОЦЕНКА СТАНДАРТНОЙ ЭНТРОПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДА КЮРИЯ

Еценков И. А.¹, Потапов А. М.^{1, 2}

¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН»

В настоящее время легководяные энергетические реакторы и реакторы на быстрых нейтронах в качестве топлива используют керамический диоксид урана UO_2 . В незначительном объеме (в основном, во Франции) АЭС работают с частичной загрузкой уран-плутониевого $(UPu)O_2$ топлива. Достоинствами UO_2 , обеспечивающими его широкое применение в атомной энергетике, являются высокая температура плавления (~ 2800 °С) и химическая устойчивость в широком диапазоне температур по отношению ко многим конструкционным материалам. Однако диоксид урана обладает и существенными недостатками - низкой теплопроводностью и малой плотностью. Под низкой плотностью здесь понимается низкое содержание самого урана в топливе. Для компенсации этого недостатка приходится увеличивать степень обогащения урана. Низкая теплопроводность UO_2 приводит к необходимости сильного разогрева топлива и увеличению запасенной энергии в нем. Эти недостатки оксидного топлива ограничивают возможности повышения эффективности топливного цикла и безопасности АЭС.

Нитридное топливо имеет значительные преимущества над оксидным. Его теплопроводность примерно в 7 раз, а плотность в 1,3 раза выше, чем у оксидного топлива. Оно хорошо совместимо с оболочками тепловыделяющих элементов из нержавеющей сталей и с жидкометаллическими и газовыми теплоносителями - натрием, свинцом, гелием, CO_2 . В настоящее время свойства нитридного топлива интенсивно изучаются, в том числе методами термодинамического моделирования. Одной из проблем при этом является отсутствие термодинамических данных по ряду веществ.

Целью настоящей работы является оценка стандартной энтропии образования моонитрида кюрия, CmN . Эта величина требуется для расчета состава отработавшего ядерного топлива. Однако никаких, даже оценочных сведений о ней в литературе не имеется.

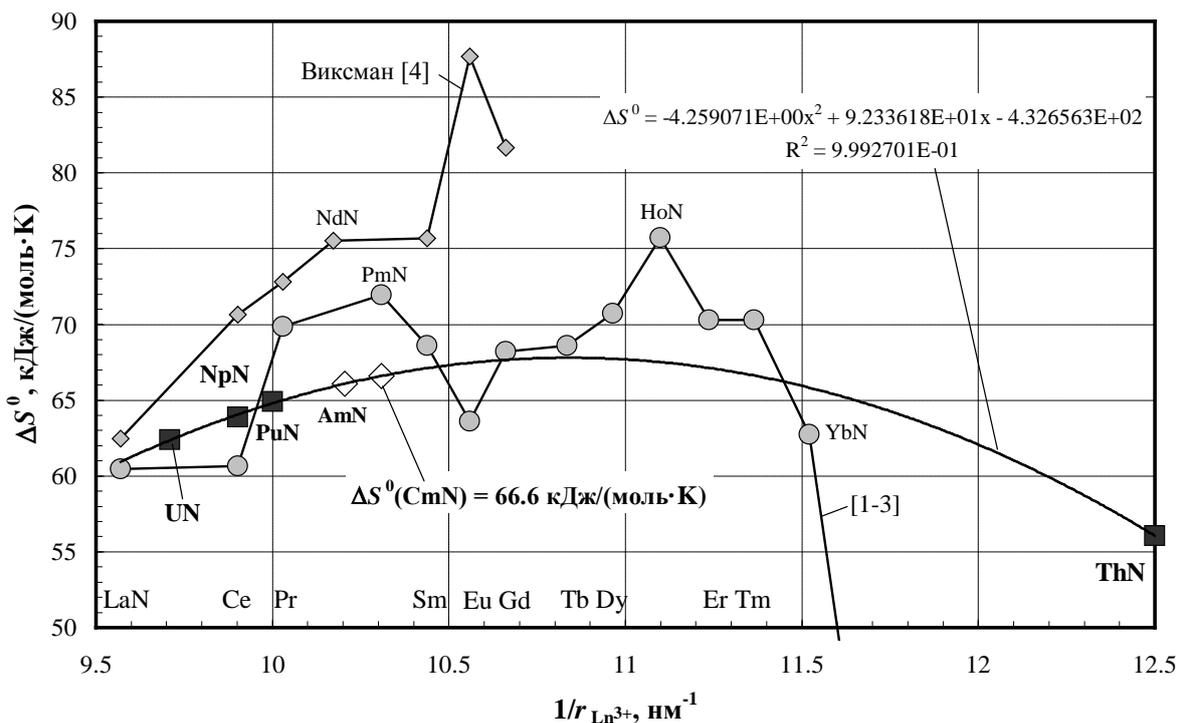
Оценка была произведена методом интерполяции. Известные величины стандартных энтропий образования ThN , UN , NpN и PuN [1] были отложены в зависимости от обратного радиуса катиона, см. Рис. 1. Как видно из рисунка данные хорошо ложатся на плавную линию, не содержащую экстремумов. Кюрий при этом находится между имеющимися данными и, следовательно, оценка интерполяцией вполне обоснована. Аппроксимируя имеющиеся данные квадратным уравнением, получаем зависимость:

$$\Delta S^0 = -432.6563 + 92.33618 \cdot \frac{1}{r_{An^+}} - 4.259071 \cdot \left(\frac{1}{r_{An^+}} \right)^2, \quad (1)$$

где ΔS^0 – стандартная энтропия образования актинидов, кДж/(моль·К); r_{An^+} – радиус катиона актинида, нм.

Согласно [5] радиус катиона Cm^{3+} равен 0.097 нм. Подставляя эту величину в уравнение (1), получаем оценку стандартной энтропии образования: $\Delta S^0(CmN) = 66.6 \pm 0.3$ кДж/(моль·К).

На рисунке 1 для сравнения также приведены стандартные энтропии образования нитридов лантанидов согласно справочным данным [1-3]. Лантаниды в значительной степени являются аналогами актинидов. Поскольку они нерадиоактивны, их свойства изучены значительно лучше. Они помещены на рисунок для уверенности, что полученная нами оценка $\Delta S^0(CmN)$ находится в разумных пределах. Желательность такой предосторожности продемонстрирована также на рисунке 1. Данные Виксмана с соавторами [4] также являются оценочными. Как видно, они завышены, то есть, вероятно, содержат какую-то систематическую ошибку, которая не была своевременно выявлена.



Энтропии образования нитридов актинидов (ThN, UN, NpN, PuN) [1] отложены в зависимости от обратного радиуса катионов. Для сравнения на рисунке также показана зависимость стандартных энтропий образования нитридов лантанидов от обратного радиуса их катионов (кружочки). Радиусы катионов взяты по Шеннону [5]

Рисунок 1 – Оценка стандартной энтропии образования CmN методом интерполяции

Полученное значение не с чем сравнить, так как никаких, даже оценочных, значений этой величины в литературе не найдено. Ближайшее значение – это стандартная энтропия образования нитрида плутония $\Delta S^0(\text{PuN}) = 64.9$ кДж/(моль·К) [2]. Основываясь на имеющихся на сегодня не слишком многочисленных данных можно сделать вывод, что в ряду актинидов энтропии образования в зависимости от обратного радиуса катионов образует плавную, выпуклую вверх линию с широким максимумом. Энтропия образования нитридов лантанидов в целом имеет примерно такую же тенденцию. Если сравнивать конкретные цифры, то полученное значение $\Delta S^0(\text{CmN})$ близко к значению $\Delta S^0(\text{GdN}) = 68.2$ кДж/(моль·К) [2]. Согласно положению в Периодической системе элементов GdN и CmN являются аналогами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Болгар А. С., Литвиненко В. Ф. Термодинамические свойства нитридов. – Киев: Наукова думка, 1980. 284 с.
2. Термические константы веществ: в 10-ти вып. – М.: ВИНТИ, 1978. Вып. 8. Ч. 1. 535 с.
3. Binnewies M., Mike E. Thermochemical data of elements and compounds. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2002. 928 p.
4. Виксман Г. Ш., Гордиенко С. П., Феночка Б. В. Термодинамические свойства моонитридов редкоземельных металлов. Сообщ. 1. Рукопись депонирована в ВИНТИ, № 3312 - 74 Деп. Реферат опубл. в Журн. физ. химии (1975) 49, № 5, с.1348.
5. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallorg. (1976) A32. № 5. PP. 751-767.

БАЗА ДАННЫХ ПО КОЭФФИЦИЕНТАМ ДИФФУЗИИ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl-KCl

Бикташев Д. В.¹, Потапов А. М.^{1,2}

¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН»

В настоящее время наиболее перспективным топливом для реакторов на быстрых нейтронах (БН) считается нитридное топливо. Его ориентировочный состав $U_{0.8}Pu_{0.2}N$. Это топливо имеет ряд достоинств, таких как высокая температура плавления, высокая теплопроводность, высокое удельное содержание делящихся элементов. Оно позволяет достичь высоких степеней выгорания, то есть доли распада урана и плутония, до величин 20 % и более, что практически недостижимо при использовании металлических U и Pu. Достижение высоких степеней выгорания возможно, в том числе, потому, что большинство образующихся продуктов распада образуют нитриды, которые растворяются в исходной матрице ($U_{0.8}Pu_{0.2}N$) с образованием твердых растворов.

Одним из недостаточно изученных аспектов использования нитридного топлива является его последующая переработка. В отработавшем ядерном топливе (ОЯТ) всё ещё остается 70-90 % нераспавшихся урана и плутония, вполне пригодных для дальнейшего использования.

Переработка ОЯТ заключается в отделении от оставшегося урана и плутония тех продуктов деления, которые являются нейтронными ядами, то есть интенсивно поглощают нейтроны. Накопление этих элементов замедляет и далее прекращает работу реактора. Таких элементов, к сожалению, большинство. К ним, в том числе, относятся все лантаниды. Одним из достоинств БН-реакторов является то, что образующиеся минор-актиниды (Np, Am, Cm) не мешают работе реактора и их можно выделять совместно с ураном и плутонием.

Известны два основных метода переработки – гидрометаллургический и пирометаллургический. Гидрометаллургический хорошо разработан, но имеет очень большой недостаток. Это водная технология, в результате которой образуется громадное количество радиоактивной воды. Её необходимо хранить саму по себе, кроме того, она подвергается радиолизу с выделением радиоактивных изотопов водорода и кислорода. Пирометаллургия использует в качестве среды расплавленные соли. Это делает её намного более компактной и безопасной. Соли не подвергаются радиолизу, а в случае аварии просто застывают и не распространяются в окружающей среде. Однако эта технология сравнительно новая и не все её технические аспекты решены к настоящему времени. В частности, нужны подробные сведения о поведении всех возможных ионов в расплаве-растворителе, в качестве которого выбрана эвтектика LiCl-KCl с рабочей температурой 450 °С.

Целью настоящей работы является создание полной и самосогласованной базы данных по коэффициентам диффузии различных ионов в расплавленной эвтектике LiCl-KCl. Предполагается сбор данных из литературы и оценка недостающих значений.

Нам удалось найти только один достаточно большой обзор по коэффициентам диффузии ионов в расплавленных солях [1]. Это уже довольно старое издание, со времени его опубликования прошло более 30 лет. Многие данные тогда ещё не были получены, а многие не вполне достоверны. Нами проведен литературный поиск по более новой литературе. Часть результатов, для примера, приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Коэффициенты диффузии различных ионов в расплавленной эвтектике LiCl-KCl

Ион	Уравнение	Коэффициенты диффузии при		Источник
		450 °C	500 °C	
Актиниды				
U ³⁺	$D_{U(III)} = 0.0022909 \cdot \exp(-32546/RT)$	10.2	14.5	[2]
Np ³⁺	$D_{Np(III)} = 0.0030500 \cdot \exp(-36402/RT)$	7.16	10.6	[3]
Pu ³⁺	$D_{Pu(III)} = 0.0033142 \cdot \exp(-36787/RT)$	7.30	10.8	[3]
Am ²⁺	$D_{Am(II)} = 0.0017211 \cdot \exp(-44750/RT)$	10.1	16.3	[4]
Am ³⁺	$D_{Am(III)} = 0.0013886 \cdot \exp(-38981/RT)$	21.2	32.3	[4]
Cm ³⁺	$D_{Cm(III)} = 0.0010161 \cdot \exp(-25259/RT)$	9.24	12.5	[5]
Лантаниды				
La ³⁺	$D_{La(III)} = 0.0025867 \cdot \exp(-31701/RT)$	13.3	18.7	[6]
Ce ³⁺	$D_{Ce(III)} = 0.0017783 \cdot \exp(-31701/RT)$	8.45	11.9	[7]
Nd ³⁺		11.0		[8]
Sm ³⁺	$D_{Sm(III)} = 0.0054544 \cdot \exp(-39508/RT)$	7.63	11.7	[9]
Некоторые другие ионы				
Cs ⁺		17.8	21.1	*
Sr ²⁺		13.7	20.2	*
Ba ²⁺		26	34	*
Mo ³⁺	$D_{Mo(III)} = 0.003891 \cdot \exp(-38538/RT)$	6.39	9.68	[10]
Zr ⁴⁺	$D_{Zr(IV)} = 0.00358 \cdot \exp(-37000/RT)$	7.60	11.3	[11]

* Величина оценена в настоящей работе.

Некоторые коэффициенты диффузии, по-видимому, до сих пор никем не измерены. Они были оценены с использованием известных закономерностей для транспортных свойств [12]. Примеры таких величин также включены в таблицу 1.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Janz G. J., Bansal N. P. Molten Salts Data: Diffusion Coefficients in Single and Multi-Component Salt Systems. J. Phys. Chem. Ref. Data (1982) 11, № 3. PP. 505-693.
2. Kuznetsov S. A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical behavior and some thermodynamic properties of UCl₄ and UCl₃ dissolved in a LiCl-KCl eutectic melt. J. Electrochem. Soc. (2005) 152, № 4. PP. C203-C212.
3. Martinot L., Spirlet J. C., Duyckarets G., Muller W. Chronopotentiometric study of the reaction Am(III) + 3e → Am(0) in molten LiCl-KCl eutectic. Analytical Letters, (1973) 6, № 4. PP. 321-326.
4. Serp J., Chamelot P., Fourcaudot S., Konings R. J.M., Malmbeck R., Pernel C., Poignet J. C., Rebizant J., Glatz J.-P. Electrochemical behaviour of americium ions in LiCl - KCl eutectic melt. Electrochim Acta (2006) 51, № 19. PP. 4024-4032.
5. Osipenko A., Maershin A., Smolenski V., Novoselova A., Kormilitsyn M., Bychkov A. Electrochemical behaviour of curium(III) ions in fused 3LiCl-2KCl eutectic. J.Electroanal.Chem. (2011) 651, PP. 67-71.
6. Смирнов М. В. и др. // Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР (1966) / Вып. 9. С. 59.
7. Соколовский Ю. С., Смирнов М. В., Скиба О. В. Коэффициенты диффузии трехвалентного церия в расплавленных солевых смесях LiCl-KCl и LiCl-KCl-LiF // Труды Института электрохимии (1964). Вып. 5. С. 41-45.
8. Masset P., Konings R. J. M., Malmbeck R., Serp J., Glatz J. P., Thermochemical properties of lanthanides (Ln= La, Nd) and actinides (An= U, Np, Pu, Am) in the molten LiCl-KCl eutectic, J. Nucl.Mater. (2005) 344, PP. 173-179.
9. Cordoba G., Caravaca C. An electrochemical study of samarium ions in the molten eutectic LiCl + KCl. J.Electroanal.Chem. (2004) 572, PP. 145-151.
10. Смирнов М. В., Рыжик О. А., Казанцев Г. Н. Диффузия трехвалентного молибдена в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов // Электрохимия (1965) 1, № 1. С. 59-62.
11. Нарышкин И. И., Юркинский В. П. Осциллополярграфическое изучение температурных зависимостей коэффициентов диффузии для ряда хлоридов на фоне LiCl-KCl. Электрохимия (1969) 5 №7. С. 871-872.
12. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. – М.: Наука, 1965.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ УРАНА И ЦЕРИЯ В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl ОСАЖДЕНИЕМ С ПОМОЩЬЮ Li₃N

Цапков Е. В.¹, Потапов А. М.^{1, 2}

¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН»

В настоящее время интенсивно изучают возможности использования нитридного топлива ($\sim U_{0.8}Pu_{0.2}N$) в реакторах на быстрых нейтронах (БН). Помимо сжигания топлива не вполне решена задача переработки уже отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Под переработкой подразумевается, в первую очередь, отделение оставшегося урана и плутония от продуктов ядерных реакций.

Целью настоящей работы является термодинамическое моделирование процесса разделения урана и церия в расплавленной эвтектике LiCl-KCl с помощью последовательных добавок Li₃N. Церий был выбран как представитель редкоземельных элементов.

Моделирование производили с использованием термодинамической программы HSC-7 Chemistry. Результаты показаны на рисунке 1.

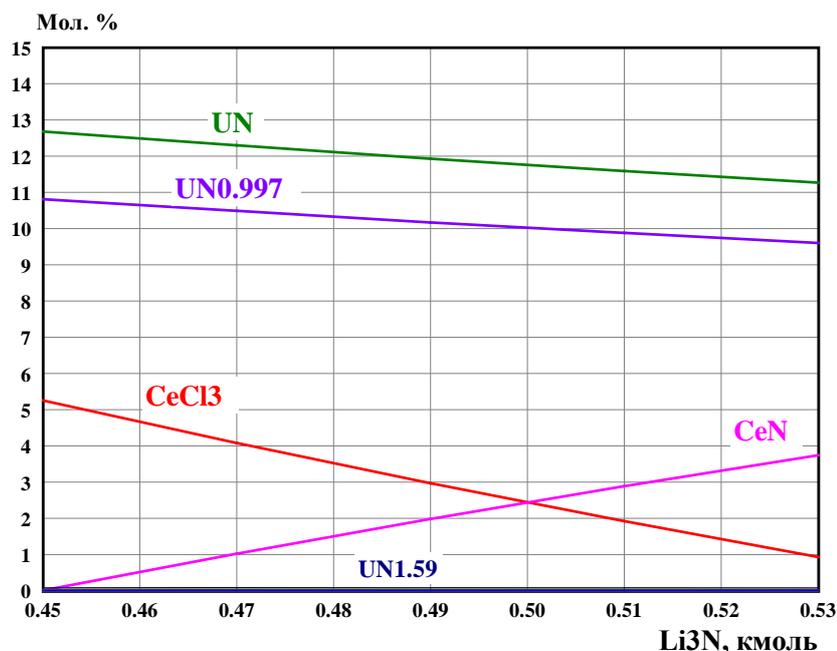


Рисунок 1 – Равновесный состав веществ, образовавшийся при взаимодействии в расплаве исходной смеси $0.45UCl_3 + 0.45Li_3N + 0.1CeCl_3$, $t = 450$ °С. Для $CeCl_3$, UCl_3 и UCl_4 заданы $\gamma=0.001$, остальные $\gamma=1$. Здесь γ – коэффициенты активности. Задавая низкие значения γ , мы учитываем тот факт, что хлориды растворимы в расплаве и, за счет комплексообразования, имеют низкие коэффициенты активности. Для твердых веществ (нитридов) приняты $\gamma = 1$.

Расчет показывает, что пока весь уран не перешел в нерастворимый нитрид, церий в нитрид не переходит. Так при соотношении UN:Li₃N = 1:1 только ~ 0.01 моль% церия осаждается в виде CeN. После того, как весь уран перешел в нитрид, образуется и выпадает в осадок CeN пропорционально добавленному количеству Li₃N. Таким образом, показана возможность разделения урана и лантанидов осаждением их нитридов.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Федоров С. А., Смирнов А. Ю.

Научный руководитель Амдур А. М., д-р техн. наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

Элементы группы редкоземельных металлов (РЗМ) стратегически важные в многих отраслях промышленности. Ничтожные добавки этих элементов преобразуют обычные сплавы и материалы, наделяя их новыми свойствами.

РЗМ – группа из 17 элементов, включающая лантан, скандий, иттрий и группу лантаноидов. Все эти элементы – металлы серебристо-белого цвета и имеют сходные химические свойства (наиболее характерна степень окисления +3) [1]. Они пластичны и электропроводны, легко поддаются механической обработке. Редкоземельные элементы хорошие восстановители оксидов, сульфидов, галогенидов других металлов. На воздухе легкие лантаноиды окисляются при комнатной температуре, остальные - при нагревании до 180-200 °С. Они реагируют с водой, соляной, серной и азотной кислотами; образуют многочисленные интерметаллические и комплексные соединения [2].

РЗМ встречаются преимущественно в виде изоморфных примесей в минералах. Такая форма нахождения характерна для Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu. Другие элементы этой группы могут формировать свои собственные минералы: Ce- монацит CePO_4 , церианит CeO_2 , бастнезит $(\text{Ce,La})(\text{CO}_3)(\text{OH,F})$, лопарит $(\text{Na,Ce,Sr})(\text{Ce,Th})(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6$, паризит $\text{CaCe}_2[\text{CO}_3]_3\text{F}_2$; Y - (ксенотим YPO_4); Sc - (тортвейтит $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$), Cs- поллуцит $\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$, La-бастнезит $(\text{La,Nd,Ce})(\text{CO}_3)(\text{OH,F})$, паризит $\text{Ca}(\text{Ce, La})_2[\text{CO}_3]_3\text{F}_2$.

В России имеется достаточное число месторождений и отвалов, содержащих РЗМ в количествах, достаточных для промышленного извлечения

Известны физические и химические методы обогащения руд, содержащих РЗМ [1, 2, 3, 4]:

1. Гравитационное обогащение, основанное на использовании разной плотности различных минералов. Частицы разной плотности вводятся в жидкую среду, плотность которой имеет промежуточное значение между плотностями минералов, подлежащих разделению.

2. Флотация

3. Выщелачивание – химический тип получения РЗМ. В нем ценные компоненты руды растворяются и отделяются от нерастворимого остатка посредством соответствующего растворителя. В некоторых случаях для перевода ценного компонента в растворимую форму добавляются реагенты. Эффективность процесса зависит от размера частиц, свойств реагентов, применяемых для выщелачивания, температуры и метода приведения в соприкосновение руды с растворителем или реагентами. Обычно чем меньше размер частиц, выше температура и концентрация выщелачивающих химических соединений, тем быстрее идет процесс. Щелочную переработку монацита и ксенотима часто проводят в автоклавах при 140-150 °С с использованием 70 %-го раствора NaOH. Раствор хлоридов РЗМ после осаждения Th и U иногда выпаривают с выделением концентрата или направляют на разделение РЗМ. Бастнезитовые концентраты выщелачивают соляной кислотой, из нерастворимого остатка выделяют цериевый концентрат, а раствор используют для получения индивидуальных РЗМ. Лопаритовые, бастнезитовые и эксенитовые концентраты перерабатывают также хлорированием. Их брикетируют с коксом и обрабатывают Cl_2 при 800-1200 °С. Нелетучие хлориды используют для получения мишметалла (сплава РЗМ) или раствора в воде и направляют на разделение РЗМ.

4. Кислотный способ предусматривает сульфатизацию монацита избытком концентрированной H_2SO_4 при 200-250 °С, выщелачивание растворимых сульфатов РЗМ водой, осаждение РЗМ в виде комплексных солей действием Na_2SO_4 (осаждаются РЗМ цериевой

группы) или в виде оксалатов действием щавелевой кислоты. Комплексные сульфаты обрабатывают раствором NaOH, а затем растворяют в соляной кислоте.

5. Экстракционные методы более производительны и менее громоздки. Они основаны на том, что раствор, содержащий выщелоченные ценные компоненты (называемые водной фазой), взаимодействует с несмешивающимся органическим растворителем (называемым органической фазой), в результате чего полезная составляющая переходит из водной фазы в органическую. Затем органическая фаза, несущая ценные компоненты, отделяется и взаимодействует с другой водной фазой, куда компоненты и переходят. Этот процесс называется десорбированием. Новая водная фаза с извлеченными ценными компонентами обрабатывается с целью их осаждения. Для разделения используют трибутилфосфат (коэффициент разделения соседних РЗМ 1,3-1,6 в HNO₃), ди-(2-этилгексил)-фосфорную кислоту и другие алкил-фосфаты. Перспективно применение карбоновых кислот и аминов. Используют экстракционные каскады с десятками ступеней разделения.

6. Металл получают электролизом расплава безводных хлоридов РЗМ в присутствии хлоридов щелочных металлов при 800-900 °С в стальных аппаратах, стенки которых служат катодом, а графитовые стержни-анодом. Разработан электролиз смеси фторидов РЗМ, расплавов соединений РЗМ с жидким металлическим катодом (Zn, Cd), водных растворов с ртутным катодом. Индивидуальные РЗМ получают металлотермическим восстановлением их фторидов (кроме Sm, Eu, Tm и Yb, которые производят восстановлением оксидов) или хлоридов. Восстановители-Ca, реже Li или Mg, а также мишметалл, Na, Ce и др. РЗМ. Металлы рафинируют вакуумной переплавкой.

7. Метод элементного обогащения водных растворов из смеси солей РЗМ, основанный на выборочном выделении катионных аква-комплексов в растворах солей при воздействии асимметричных электрических полей. Дело в том, что при наложении такого поля возбуждается вращательно-поступательное движение сольватированных катионов. Из-за разного веса химических элементов, амплитуды этих движений оказываются разными, потому то разделение и получается возможным.

На Урале примером повышенной концентрации РЗМ могут служить Гусевогорское и Качканарское (резервное) месторождения: в них наблюдается высокое содержание Sc, которое в пироксенитах достигает 122,8 г/т [5]. Из этих месторождений извлекаются Fe, V. Отработанные руды со Sc складировали в хвостохранилища, где этот элемент на сегодняшний день имеет большую концентрацию. Несмотря на наличие подходов к извлечению, например, Sc из хвостов мокрой магнитной сепарацией, технология до сих пор не реализована.

Таким образом, показано, что существует достаточное количество технологий извлечения РЗМ. Они должны быть реализованы в России на базе геологических исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Википедия. Свободная энциклопедия. URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Обогащение_полезных_ископаемых (дата обращения: 25.03.2014).
2. Редкоземельные элементы. Технология и применение / Под ред. Ф. Виллани, пер. с англ. – М.: 1985.
3. Михайличенко А. И., Клименко М. А. // Итоги науки и техники. Металлургия цветных и редких металлов. 1977. Т. 10. С. 5-36.
4. Польшкин С. И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов – М.: Недра, 1987. 428 с.
5. Роль скандия в повышении комплексного использования титаномагнетитовых руд // Горная промышленность. 1997. № 1. URL: <http://www.mining-media.ru/ru/article/ekonomich/1744-rol-skandiya-v-povyshenii-kompleksnogo-ispolzovaniya-titanomagnetitovykh-rud> (дата обращения 1.04.2014).