

СОСТОЯНИЕ РЕНИЯ В НАТРИЙ-АЛЮМО(ЖЕЛЕЗО)-ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

С.В. Стефановский¹, О.И. Стефановская¹, И.Л. Прусаков¹, Б.С. Никонов², А.Л. Тригуб³

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

² Институт геологии рудных месторождений, минералогии, петрографии и геохимии РАН, Москва, Россия

³ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

Определено состояние окисления рения в натрий-алюмофосфатном и алюмо-железо-фосфатном стеклах, приготовленных в окислительно и слабовосстановительных условиях. Показано, что, независимо от окислительно-восстановительных условий варки, в алюмофосфатных стеклах рений распределяется между стеклофазой и металлической фазой, в то время как в алюмо-железо-фосфатных стеклах весь рений входит в стекло как Re(VII).

The rhenium oxidation state in sodium-aluminophosphate and alumino-iron-phosphate glasses prepared under oxidizing and slightly reduced conditions has been determined. In the aluminophosphate glasses regardless melting redox conditions rhenium is partitioned between vitreous and metallic phases while in the alumino-iron phosphate glasses all the rhenium enters glass as Re(VII).

Рений обычно используют как имитатор радиоактивного технеция при изучении поведения последнего при обращении с радиоактивными отходами (РАО), в частности, при остекловывании. Это обусловлено сходством их состояния окисления в стеклах, ионных потенциалов и атомных радиусов и одинаковым ионным радиусом семизарядных ионов [1]. В то время как в боросиликатных стеклах состояние технеция и рения изучено достаточно подробно [2-4], по фосфатным стеклам информация очень ограничена [5], а структурные исследования отсутствуют. Настоящая работа призвана восполнить этот пробел.

Стекла (%мол.) 40 Na₂O, 20 Al₂O₃, 40 P₂O₅ (AP) и 40 Na₂O, 10 Al₂O₃, 10 Fe₂O₃, 40 P₂O₅ (AFP), допированные 2 %мол. Re₂O₇, синтезировали из NaPO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ и NH₄ReO₄ при температурах 1100 (AP) и 1200 °C (AFP) без (Re-1 и Re-3) и с добавлением 5 % углерода (Re-2 и Re-4), т.е. соответственно в окислительных и слабовосстановительных условиях. Образцы изучали методами РФА (дифрактометр ДРОН-4) и СЭМ с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) на установке JSM-5610LV+JED-2300. Состояние окисления Re определяли методом XANES на станции «Структурное материаловедение» НИЦ «Курчатовский институт».

Рентгенодифракционные картины образцов AP-1 и AFP-1 показывают присутствие в стекле минорной фазы APO₄ (фосфотридимита), а на СЭМ-изображениях, независимо от условий синтеза стекол, отчетливо видны отдельные зерна и агрегаты металлического рения (рис. 1). Образцы AP-2 и AFP-2 полностью аморфны и гомогенны – весь Re находится в стекле, то есть, растворимость Re в стекломассах на алюмофосфатной основе возрастает при замене части Al₂O₃ на Fe₂O₃. Это согласуется с данными работы [5], в которой также не было отмечено образование каких-либо Re-содержащих фаз в натрий-алюмо-железо-фосфатном стекле, включающем также CaF₂.

Из ReL₂ XANES спектров (рис. 2) следует, что в стекломассах всех 4-х изученных образцов рений находится в виде Re(VII). Восстановления Re(VII) до Re(IV) не наблюдалось. Таким образом, поведение Re в фосфатных стеклах в принципе подобно таковому в боросиликатных стеклах и несколько отличается от поведения Tc [2, 3], в

частности, как уже указывалось, не образуется Re(IV) . Образование Re(0) отмечено в работе [4]. В нашем случае Re(VII) , по крайней мере, частично, восстанавливается до металлического Re даже при окислительных условиях варки алюмофосфатного стекла (на воздухе), что, вероятнее всего, связано с превышением растворимости Re_2O_7 в стекломассе данного состава.

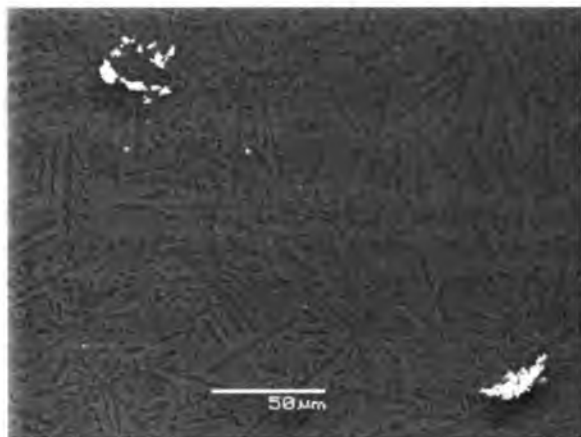


Рис. 1. СЭМ изображение образца AP-1.

Белые зерна – Re(мет.) , серая масса – стеклофаза, темно-серые дендритные кристаллы – AlPO_4 .

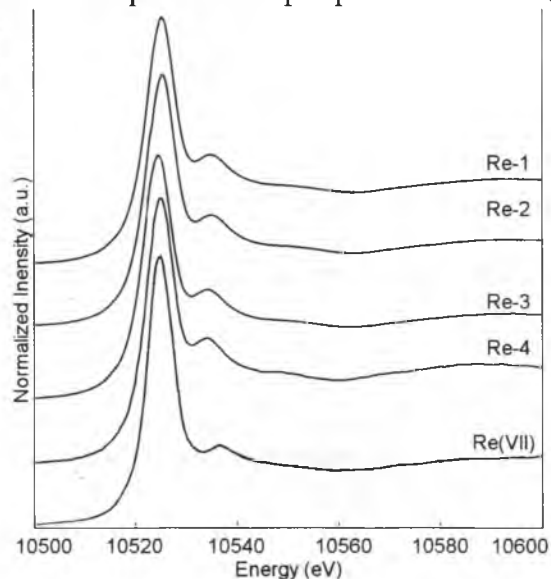


Рис. 2. XANES спектры L_2 края поглощения Re(V) натрий-алюмо(железо)-фосфатных стеклах и эталонный спектр Re(VII) .

1. Freude E. et al. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1989. Vol. 127. P. 199-204.
2. Antonini M. et al. // EXAFS and Near-Edge Structure. Springer Series in Chemical Physics. 1983. Vol. 27. P. 261-264.
3. Antonini M. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1985. Vol. 71. P. 219-225.
4. Lukens W.W. et al. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 559-566.
5. Xu K. et al. // Conf. "WM2012", Feb.26 – Mar. 1, 2012, Phoenix, AZ. 12216.