

На правах рукописи

Волков Михаил Александрович

**ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ Mo(VI) и Tc(VII) В
ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛАТ-ИОНЫ, С
ОБРАЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОСАДКОВ**

02.00.14 Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва 2021

Работа выполнена в ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина Российской академии наук в лаборатории химии технеция

Научный руководитель: Кандидат химических наук
Герман Константин Эдуардович
заведующий лабораторией химии технеция
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, **Сидоренко
Георгий Васильевич**, ведущий научный
сотрудник Радиевого института им.
В.Г.Хлопина

Кандидат химических наук, **Бойцова
Татьяна Александровна**, начальник отдела
радиохимических технологий АО
«Высокотехнологический научно-
исследовательский институт неорганиче-
ских материалов им. академика
А.А.Бочвара»

Ведущая организация ФГБУН Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук

Защита состоится «27» мая 2021 г. в 16.30 на заседании
диссертационного совета института Д.002.259.02 в конференц-зале
Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (119071,
Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы РАН (Москва, Ленинский проспект, 31, ИФХЭ РАН).

Отзывы на автореферат можно присылать по адресу: npplatonova@yandex.ru

Автореферат разослан _____ 2021 г.

Ученый секретарь совета

Кандидат химических наук



Н.П. Платонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одной из целевых задач современной атомной энергетики является эффективное замыкание ядерного топливного цикла, подразумевающее выделение, утилизацию или длительное хранение долгоживущих продуктов распада отработавшего ядерного топлива. Технеций и молибден в большом количестве накапливаются как продукты деления во множестве химических форм (Tc – 6%, Mo – 15%). Наличие большого числа электроактивных соединений у Tc и Mo делает перспективным изучение электрохимического поведения соединений Tc(VII) и Mo(VI) в водных растворах с возможностью их выделения в форме удобной для долговременного хранения или дальнейшего использования. Получение компактных металлов или дисперсных фаз поливалентных, переходных элементов – актуальная задача современной науки. Изучение химического и электрохимического поведения соединений Tc, а также похожего по химическому и электрохимическому поведению, модельного элемента – Mo, важно с точки зрения фундаментальной химии, а также для изыскания возможных инновационных методов переработки технеций-содержащих растворов.

Электролитические осадки, содержащие технеций как в виде металла так и в виде его соединений, востребованы в метрологии в качестве стандартных источников β -излучения на средний диапазон энергий (150-300 кэВ), в офтальмологии, дефектоскопии, а также для получения изотопно-чистого ^{100}Ru , необходимого для современной микроэлектроники и полупроводниковой техники. Для радиохимической переработки технеция особое значение имеет стадия получения устойчивых матриц для его долговременного хранения. В последние годы возобладала точка зрения, что оптимальная форма для хранения технеция — это металл. Использование электрохимических методов позволит ограничить применение высокотемпературной переработки и, соответственно, предотвратить

образование летучего оксида технеция (VII). Сопоставление электрохимических свойств соединений Tc и Mo приводит к выводу, что электровосстановление пертехнетат-ионов до металлического состояния облегчено по сравнению с молибдат-ионами. Описание процессов электровосстановления Tc(VII) в водных растворах в литературе разрозненно, исследования в электролитах с $\text{pH} > 3$ сводится к образованию инертных оксидных осадков, соответствующих гидратированному диоксиду Tc. Аналогично электрохимическому поведению Tc(VII), восстановление Mo(VI) до металлического состояния в водных электролитах, не содержащих фторид-ионы и металлы соосадители, до недавнего времени считалось невозможным.

В 2012 году в научной литературе появились сообщения [1, 2] о возможности получения молибденовых покрытий из концентрированных ацетатных растворов ($[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 7$ моль/л), однако химический состав образующихся катодных осадков и закономерности реакций ступенчатого восстановления, протекающих при электровосстановлении соединений Mo, не были установлены. Схожее электрохимическое поведение соединений Mo(VI) и Tc(VII) позволяет предполагать, что в ацетатном электролите [1,2] возможно глубокое электровосстановление пертехнетат-ионов с образованием металлической фазы. Однако, в литературе отсутствует информация о возможности выделения металлического Tc электрохимическим путем из водных растворов с $\text{pH} > 3$, а также присутствуют заявления, что образование металлического Mo из ацетатного электролита невозможно [3], что ставит задачу получения надежной информации о катодных осадках Mo полученных из водных нейтральных электролитов, содержащих карбоксилат-ионы.

Цель работы: Определение химического состава катодных осадков, образующихся из водных растворов, содержащих Tc (Mo) и карбоксилат-ионы, при электровосстановлении. Установление промежуточных валентных форм и закономерностей электровосстановления соединений Tc(VII) и

Mo(VI) в водных растворах, содержащих карбоксилат-ионы. Оптимизация процесса электроосаждения технециевых и молибденовых покрытий. Разработка процесса электрохимического извлечения технеция из жидкофазных отходов, содержащих карбоксилат-ионы.

Задачи исследования:

– Определение химического состава электродных осадков, образующихся на поверхности твердых электродов из карбоксилатных растворов, содержащих соединения Mo(VI) и Tc(VII), при их катодной поляризации.

– Определение закономерностей электровосстановления соединений Mo(VI) и Tc(VII) в растворах, содержащих карбоксилат-ионы. Установление природы продуктов восстановления при различных потенциалах катода.

– Разработка двухстадийного процесса регенерации технеция из водных растворов, включающего электрохимическую стадию и стадию химического осаждения.

Научная новизна работы:

1. Впервые катодным осаждением получены покрытия металлическим технецием из растворов, содержащего анионы карбоновых кислот (уксусной, муравьиной, пропионовой и лимонной). Показано, что электроосажденный технеций находится в аморфном состоянии. Определены межатомные расстояния в электролитических осадках металлического технеция.

2. Установлено, что при электролизе растворов, содержащих соединения Mo(VI) и карбоксилат-ионы, образуются катодные осадки, содержащие как металлический молибден, так и его оксиды. Впервые показано, что включение оксидов в состав образующихся покрытий уменьшается при понижении температуры раствора.

3. Впервые систематически исследовано ступенчатое электровосстановление соединений Tc(VII) и Mo(VI) в водных растворах,

при сильно отрицательных потенциалах катода приводящее к образованию металлических технеция и молибдена.

4. Предложен гидротермальный метод синтеза новых полимерных кластерных соединений технеция, содержащих карбоксилатные лиганды, которые по своей химической природе близки к промежуточным продуктам электровосстановления пертехнетат-ионов в ацетатных растворах.

Практическая значимость

1. Оптимизированы условия электроосаждения молибденовых покрытий, содержащих минимальное количество оксидов, из водных ацетатных растворов.

2. Получены равномерные технециевые покрытия на медной и алюминиевой подложках, которые могут быть использованы в источниках β -излучения метрологического назначения.

3. Предложен двухстадийный метод извлечения технеция из водных растворов, включающий электрохимическую стадию: извлечения технеция в виде металла на поверхности катода и вторую стадию: химического осаждения остаточного технеция органическими осадителями. Полученные твердые технеций-содержащие материалы могут быть переведены в устойчивые матрицы для долговременного хранения.

Достоверность и обоснованность выводов обусловлена воспроизводимостью и внутренней непротиворечивостью полученных результатов. Надежность экспериментальных данных следует из применения современных физических методов исследования (СЭМ, РФЭС, EXAFS) образующихся покрытий и корректным проведением электрохимических исследований (вольтамперометрия на жидких (Hg) и твердых электродах в различных режимах, спектрофотометрическая идентификация растворимых продуктов электровосстановления и др.). Для проведения физических исследований на современных приборах привлекались центры коллективного

пользования ИФХЭ РАН, РХТУ, Курчатовский источник синхротронного излучения, МГУ.

Основные результаты работы изложены в 4 статьях, опубликованных в международных и российских журналах, рекомендованных ВАК, входящих в международные индексы и РИНЦ, и были доложены на восьми профильных конференциях. Работа, доложенная на конференции ФИЗИКОХИМИЯ-2020, получила премию им. В.И. Спицына за лучшую работу в области радиохимии.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования химического состава и морфологии технециевых и молибденовых покрытий, полученных электролизом водных растворов, содержащих карбоксилат-ионы.

2. Результаты исследования электровосстановления молибдат- и пертехнетат-ионов в водных растворах, содержащих от 1 до 8 моль/л карбоксилат-ионов и экспериментально определенные параметры электрохимических реакций с участием соединений Мо и Тс.

3. Электрохимические методы концентрирования технеция в твердую фазу, которые могут быть реализованы при переработке жидкофазных радиоактивных отходов.

4. Метод синтеза полимерных кластерных соединений гетеровалентного технеция, содержащих карбоксилатные лиганды и результаты определения структуры новых соединений: $[\text{Tc}_2\text{Ac}_4(\mu\text{-Ac})]_n$, $[\text{Tc}_2\text{Pr}_4(\mu\text{-Pr})]_n$.

Личный вклад автора : Все электрохимические и синтетические эксперименты выполнены автором лично. Освидетельствование технециевых образцов проводилось научной группой КИСИ на базе Курчатовского института. Автор выражает отдельную благодарность лаборатории синхротронных исследований и лично Александру Тригубу за помощь в интерпретации результатов EXAFS- спектроскопии. Разработка стратегии эксперимента, планирование работы, обработка результатов экспериментов и

написание статей проводились автором как совместно с научным руководителем, так и лично. Диссертация написана лично автором.

Апробация работы: Основные результаты работы были доложены на 8 профильных конференциях, в том числе на 2-х международных и 1-й с международным участием.

Фундаментальные основы современных методов обращения с радиоактивными отходами, Москва-2018; The 5th China-Japan Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle (ASNFC 2019). — Harbin, China, 2019; Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов, памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова, Москва-2017; XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН ФИЗИКОХИМИЯ – 2018; XIV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН ФИЗИКОХИМИЯ – 2019; XV конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН ФИЗИКОХИМИЯ – 2020; XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2020; 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, Moscow 2018.

Публикации: Основные результаты работы были опубликованы в 3 статьях, входящих в список журналов, реферируемых в базах Scopus, Web of Science и рекомендованных ВАК, 2-х статьях индексируемых в РИНЦ, в 8 тезисах докладов конференций, а также в 1-м печатном издании индексируемом в РИНЦ в виде главы в книге.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, включающих в себя три раздела, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 159 наименований и приложения. Диссертация написана на русском языке и содержит 124 страницы, 47 рисунков и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение: Во введении сформулирована актуальность тематики, связанной с исследованием электрохимического восстановления пертехнетат- и молибдат-ионов с образованием металлических осадков.

Сформулированы научная новизна, цель работы и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1. Обзор литературы

В обзоре литературы рассмотрены различные способы получения молибдена и технеция, обсуждены их преимущества и недостатки. Поскольку основное внимание в диссертационной работе уделено электроосаждению этих металлов, при написании литературного обзора существенное внимание было уделено работам, посвященным электровосстановлению молибдат- и пертехнетат-ионов в водных растворах, обобщены возможные механизмы электровосстановления. Отмечается, что электровосстановление соединений Mo(VI) и Tc(VII) в большинстве исследованных водных растворов имеет ступенчатый характер. По этой причине в литературном обзоре кратко рассмотрены устойчивые в водных растворах соединения молибдена (+4,+5,+6) и технеция (+4) в промежуточных степенях окисления, которые могут образоваться при восстановлении молибдат- и пертехнетат-ионов.

Аммонийно-ацетатные растворы недавно были предложены для электроосаждения молибдена [1–2], однако литературные данные противоречивы. Одни авторы [2] утверждают, что их использование позволяет получить толстые слои металлического молибдена (до 90 мкм), в то время как другие сообщают, что из подобных растворов возможно осадить лишь оксиды молибдена [3]. Противоречивость литературных данных не позволяет сформулировать возможные области применения полученных покрытий. В литературе отсутствуют сведения о маршруте и механизме электровосстановления соединений Mo(VI) и Tc(VII) в ацетатных растворах ($[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 7$ моль/л).

На основании обзора литературы сделан вывод, что, несмотря на большое количество работ, посвященных проблеме электрохимического восстановления тугоплавких переходных металлов в водных растворах,

механизм этих процессов до сих пор не установлен, что стимулирует проведение новых экспериментальных исследований в этом направлении. Полученные электроосаждением технециевые и молибденовые покрытия не охарактеризованы: в литературе отсутствуют данные о валентном состоянии элементов в осадках, полученных из растворов, содержащих большие концентрации карбоксилат-ионов.

Глава 2. Методическая часть

В главе приведены характеристики использованных в работе реактивов и газов. Подробно описано проведение электрохимических экспериментов, включая использованные конструкции ячеек, подготовку поверхности электродов, режимы получения вольтамперных зависимостей. В методической части работы приведены сведения обо всех физических методах (СЭМ, РФЭС, РФА, EXAFS-спектроскопия), применявшиеся в работе для охарактеризации катодных осадков.

Глава 3. Результаты и обсуждение

Для понимания процессов нанесения металлического Tc на подложки электрохимическим осаждением и отработки методики электрохимических измерений, в электролитах, содержащих большие концентрации ацетат-ионов, были проведены исследования электрохимического поведения соединений Mo(VI) взятого в качестве модели, что позволило в конечном счете сравнить закономерности электрохимического восстановления пертехнетат- и молибдат-ионов.

Электровосстановление соединений Mo(VI) в аммонийно-ацетатных растворах

Электровосстановление молибдат-ионов было исследовано в растворе, содержащем 4 моль/л ацетата аммония, 4 моль/л ацетата калия и 0,02 моль/л Mo(VI) в виде гептамолибдата аммония (рН был доведен до 7 ледяной уксусной кислотой). На циклических вольтамперограммах (ЦВА), снятых на твердых (Cu) электродах была зафиксирована нуклеационная петля при

потенциалах $-1,2 \dots -1,35$ В (здесь и далее все потенциалы приведены относительно Ag/AgCl), свидетельствующая об образовании на поверхности катода новой электропроводной фазы, в роли которой могут выступить либо металлический молибден, либо его электропроводные оксиды.

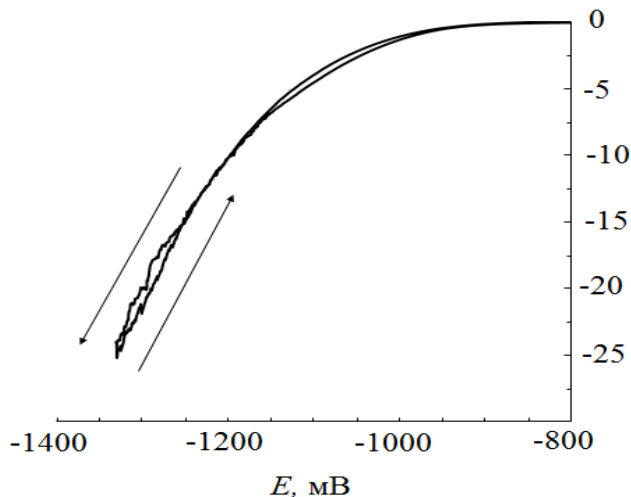


Рис. 1 Циклическая вольтамперограмма в растворе, содержащем 0,02 моль/л Mo(VI), 4 моль/л $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 4 моль/л CH_3COOK . $\text{pH} \approx 7,0$. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с. Материал основы – Си. Площадь электрода $S = 1 \text{ см}^2$.

После длительной поляризации потенциалах $E < -1,3$ В поверхность медных образцов покрывается слоем серебристо-белого металла. К тому же результату приводит и гальваностатический электролиз при плотности тока 40 А/дм^2 .

Для определения степени окисления молибдена в полученных катодных осадках был применен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Поверхность молибденовых образцов окислена в результате контакта образцов с атмосферным воздухом, произошедшим уже после электролиза. По этой причине глубина электровосстановления соединений молибдена была определена после ионного травления на глубину 20 нм, что позволило исключить вклад поверхностных оксидов в измеряемые спектры. Результаты РФЭС показали, что в полученных электроосаждением покрытиях молибден находится как в металлическом, так и в окисленном (MoO_2) состояниях (Рис. 2).

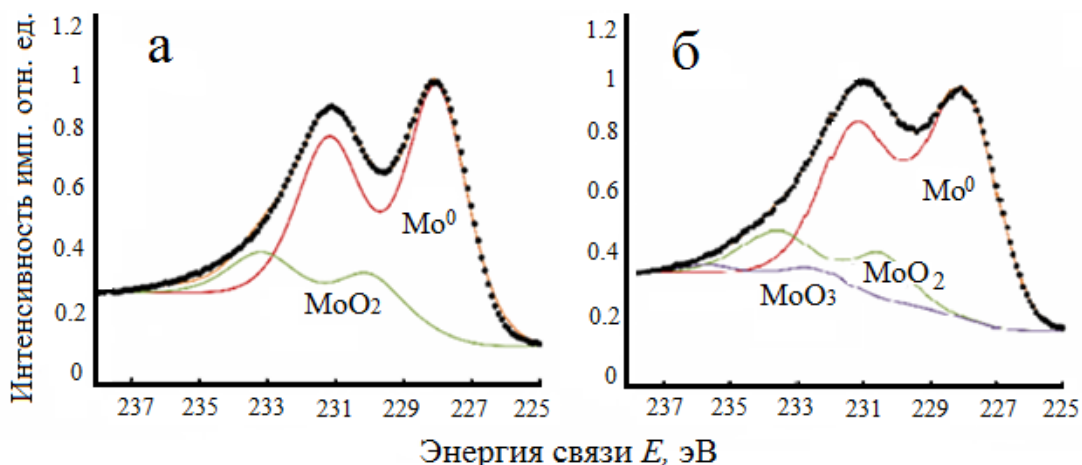


Рис. 2. Спектры РФЭС Mo-3d с поверхности (а) и на глубине 20 нм (б) электродного осадка, полученного из аммонийно-ацетатного раствора (0,02 М Mo(VI))

Содержание оксидов содержащихся в гальваническом покрытии линейно зависит от температуры электролита, минимальное содержание получено при температуре 10 °С и составило 15±5 ат.%, максимальное при температуре 95 °С и составило 85±5 ат.%. По-видимому, это может быть связано с усилением гидролиза ацетатных комплексов Mo(IV) и диспропорционированием соединений молибдена(V) при повышении температуры раствора. Учитывая, что электроосаждение молибденовых покрытий происходит при высоких плотностях тока, для получения равномерных покрытий следует проводить интенсивное охлаждение раствора, поддерживая его температуру не выше 15-20 °С. Получение молибденовых покрытий удовлетворительного качества из горячих электролитов невозможно. Согласно данным РФА, молибденовые покрытия являются рентгеноаморфными. После отжига в атмосфере аргона при температуре 900°С на дифрактограммах были зафиксированы рефлексы, соответствующие металлическому молибдену.

Исследование стадийности электровосстановления молибдат-ионов на поверхности твердых электродов затруднено, по причине малого выхода молибдена по току (~1 %), и, соответственно, интенсивного выделения

водорода. По этой причине в этой части работы была использована вольтамперометрия на ртутном капающем электроде.

Полярографические эксперименты показали плохо выраженные волны при потенциалах $E \leq -1.06$ В, связанные с восстановлением молибдат-ионов (Рис. 3), что типично для восстановления соединений Мо(VI) в условиях полярографии.

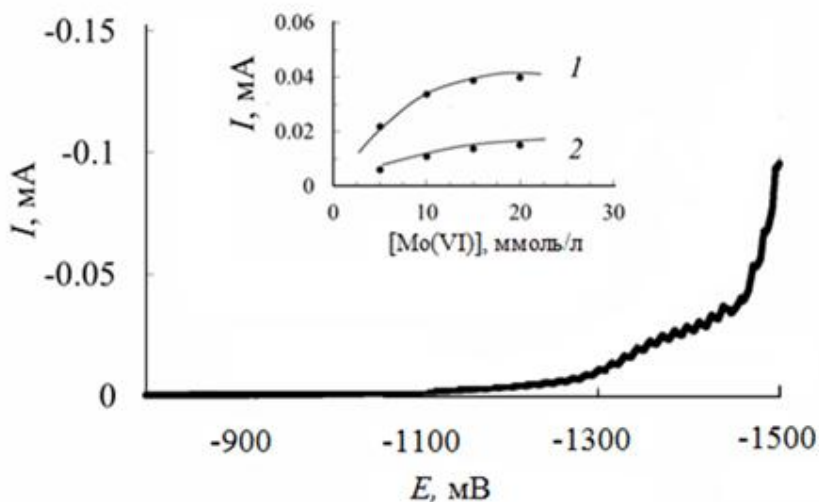


Рис. 3. Полярограмма, полученная в растворе, содержащем 0,02 моль/л Мо(VI), $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и CH_3COOK по 4 моль/л. pH 7,0.

Соотношение предельного тока первой и второй волн, близкое к 1:2, позволило предположить, что ступенчатое восстановление молибдат-ионов происходит по схеме:



Зависимости тока при потенциалах $-1,26$ и $-1,36$ В, соответствующих первой и второй площадке предельного тока на полярограммах, от концентрации Мо(VI) нелинейны (рис. 3, врезка). Это свидетельствует о том, что восстановление молибденсодержащих частиц не протекает в чисто диффузионном режиме, а, по-видимому, осложнено адсорбцией оксосоединений молибдена на поверхности ртутного катода. Отнесение первой волны на полярограммах к восстановлению Мо(VI) до Мо(V) было

подтверждено спектрофотометрическим анализом растворов после длительного потенциостатирования электрода при потенциале $-1,2$ В, в ходе которого раствор приобрел характерную желто-зеленоватую окраску. На спектре католита (рис. 4) была обнаружена полоса поглощения с $\lambda = 325$ нм, соответствующая оксосоединениям Mo(V).

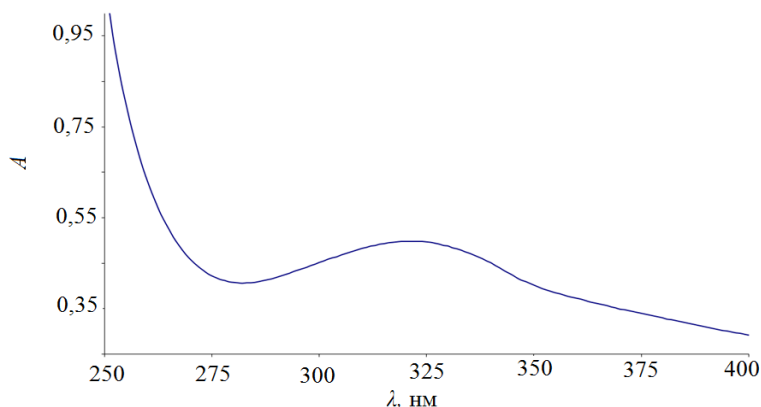


Рис. 4. Спектр католита после накопления соединений Mo(V) при потенциале $-1,1$ В. Полоса поглощения соответствует оксосоединениям Mo(V).

Волны, соответствующей восстановлению соединений Mo до металла, на этих полярограммах не было. Однако при потенциалах $E < -1,35$ В был обнаружен резкий рост тока, возможно, связанный с выделением водорода на образовавшихся при электровосстановлении атомах металлического молибдена. Торможение реакции выделения H_2 введением в раствор желатина и крахмала, использование разбавленных ($0,001$ М) по Mo растворов, а также повышение температуры до 50 °С позволило нам впервые однозначно зафиксировать волну восстановления до металла при $E_{1/2} = -1,55$ В (рис. 5).

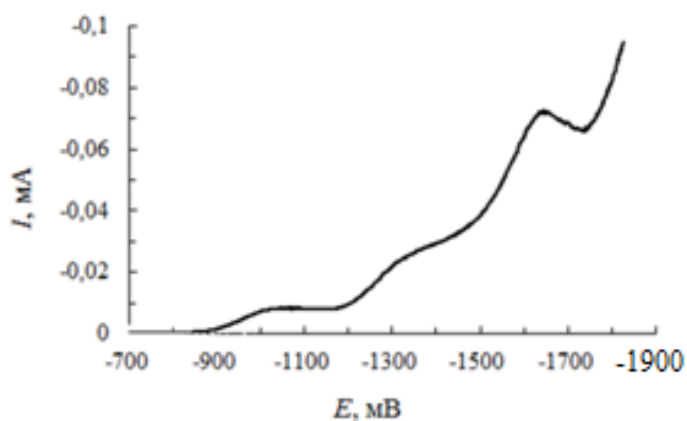


Рис.5. Полярограмма в растворе, содержащем $0,001$ М Mo(VI), 8 М CH_3COONH_4 . pH $7,0$. В раствор дополнительно введены 1 г/л желатина и 3 г/л крахмала. $T = 50$ °С.

Электровосстановление соединений Mo(VI) в аммонийно-формиатных, аммонийно-пропионатных и аммонийно-цитратных растворах

Полярографическое поведение соединений Mo(VI) в растворах, содержащих 1–10 моль/л формиата аммония и 1–4 моль/л пропионата аммония, схоже с описанным выше ацетатным раствором. Следовательно, установленные закономерности можно считать общими для растворов, содержащих анионы карбоновых кислот. В то же время, полярографические исследования поведения Mo(VI) в электролитах, содержащих 0,5–2 моль/л цитрата аммония, показали резкое торможение электровосстановления соединений Mo(VI): единственная волна была зафиксирована при потенциале $-1,2$ В и, по-видимому, соответствовала восстановлению соединений Mo(VI) до Mo(V). Столь сильное торможение восстановления соединений молибдена может быть связано с образованием при $pH = 7$ в растворе устойчивых цитратных комплексов молибдена, электровосстановление которых затруднено. Таким образом, одним из факторов, определяющих возможность глубокого электровосстановления соединений молибдена, является устойчивость его координационных соединений.

Электровосстановление пертехнетат-ионов в карбоксилатных растворах

Электровосстановление соединений технеция, исходя из литературных источников протекает при менее отрицательных по сравнению с соответствующими соединениями молибдена. Это свидетельствует о том, что электровосстановление соединений Tc до металла должно быть облегчено по сравнению с молибденом.

При катодной поляризации медного электрода в растворах, содержащих 0,001–0,004 моль/л пертехнетата аммония, ацетата аммония и ацетата калия по 4 моль/л, $pH = 7,0$, на его поверхности было отмечено образование металлического осадка. Технеций в полученных покрытиях был зафиксирован по данным EDX-анализа при проведении микроскопического

исследования образцов. Катодный осадок также включает некоторое количество углерода.

Аналогичные по составу катодные осадки были получены в формиатных, ацетатных и цитратных растворах. Для их характеристики был применен метод EXAFS-спектроскопии (рис. 6). По сравнению с технециевой фольгой, в полученных катодных осадках отсутствовал дальний порядок в расположении атомов. Тонкая структура спектров поглощения рентгеновского излучения хорошо описывается в предположении о включении углерода в состав катодных осадков, что, по-видимому, связано с деструкцией органических анионов в процессе электроосаждения. Результаты определения межатомных расстояний представлены в табл. 1.

Координационное число технеция в полученных катодных осадках меньше 12. Для покрытий, осажденных из формиатных и ацетатных растворов, координационное число Tc близко к восьми, что позволило идентифицировать их как объемно-центрированную модификацию технеция. Расстояние Tc–Tc, в нанодисперсных осадках составляет 0,262 нм, что меньше по сравнению с эталонной технециевой фольгой (0,272 нм). Прогревание полученных образцов при 900°C в атмосфере аргона привело к рекристаллизации технеция, после чего рентгенофазовый анализ показал полное соответствие металлическому технецию с характерной для него гексагональной плотной упаковкой.

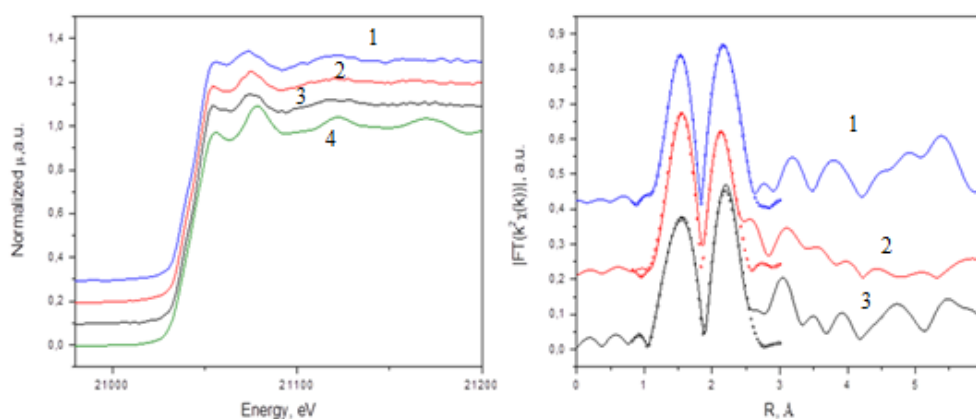


Рис. 6. EXAFS-спектры и их преобразование Фурье для покрытий, полученных из формиатного – 1(синий), ацетатного – 2(красный) и цитратного – 3(черный) электролитов в сравнении с фольгой металлического технеция – 4(зеленый).

Таблица 1. Межатомные расстояния по данным EXAFS спектроскопии.

Электролит	Фаза	КЧ Tc, N	Межатомное расстояние R, нм	Погрешность σ^2 , нм ²	ΔE , еВ	R_f %
Ацетатный электролит	Tc–C	3,2	0,204	$1,7 \cdot 10^{-4}$	-12,7	0,7
	Tc–Tc	7,5	0,262	$6,0 \cdot 10^{-5}$		
Формиантовый электролит	Tc–C	3,1	0,204	$3,4 \cdot 10^{-5}$		
	Tc–Tc	7,9	2,59	$1,6 \cdot 10^{-4}$		
Цитратный электролит	Tc–C	2,7	2,02	$1,3 \cdot 10^{-4}$		
	Tc–Tc	4,5	2,60	$1,2 \cdot 10^{-5}$		

На циклических вольтамперограммах, зафиксированных для медного электрода в ацетатном электролите технецирования, наблюдается нуклеационная петля, что свидетельствует об образовании на поверхности электрода новой электропроводной фазы. По сравнению с аналогичными растворами для осаждения молибдена, нуклеационная петля фиксируется при менее отрицательных потенциалах катода (рис. 7).

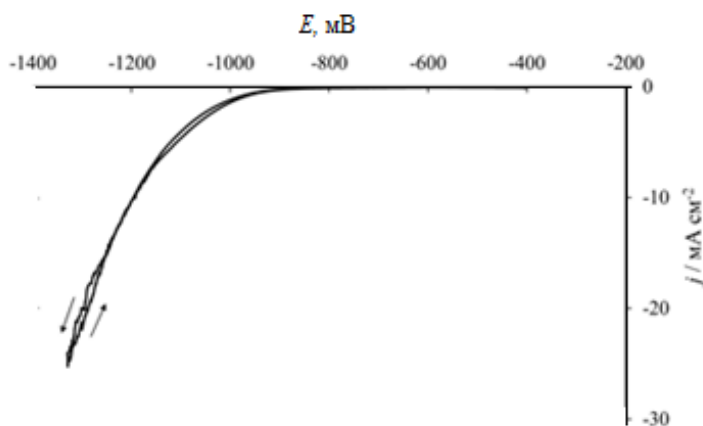


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма в растворе, содержащем 0,001 моль/л Tc(VII), $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и CH_3COOK по 4 моль/л. pH 7,0. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с. Материал основы – Си. Площадь электрода $S = 1 \text{ см}^2$.

Осаждение металлического технеция из водных электролитов с pH > 3 позволило получать технециевые покрытия на алюминиевых поверхностях с применением цинкового или железного подслоя, которые не устойчивы в кислых средах.

На полярограммах, полученных в ацетатно-аммонийных растворах, была зафиксирована волна при потенциалах $-1,4 \dots -1,0 \text{ В}$ (рис. 7). В процессе

потенциостатического электролиза в области потенциалов этой волны ($E = -0,7$ В) католит приобрел красную окраску, характерную для координационных соединений Tc(IV), о чем свидетельствуют электронные спектры поглощения раствора (Рис 9).

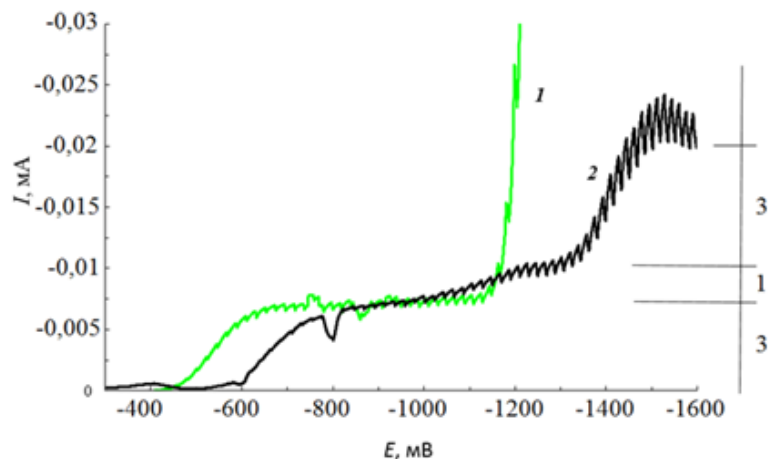


Рис. 8. Полярограммы, зафиксированные в аммонийно-ацетатном (1) и ацетатном растворе (2) для осаждения металлического технеция. $[TcO_4^-] = 0.001$ моль/л.

Это позволило рассчитать в предположении $n = 3$ ($Tc(VII) + 3e \rightarrow Tc(IV)$) коэффициент диффузии пертехнетат-ионов $D = 1,00 \pm 0,05 \cdot 10^{-5}$ см²/с, что соответствует радиусу гидратированного пертехнетат-иона $0,19 \pm 0,01$ нм. Полученные данные совпадают с литературными и вполне реалистичны, что также доказывает правильность отнесения волны на полярограммах к восстановлению пертехнетат-ионов до соединений Tc(IV).

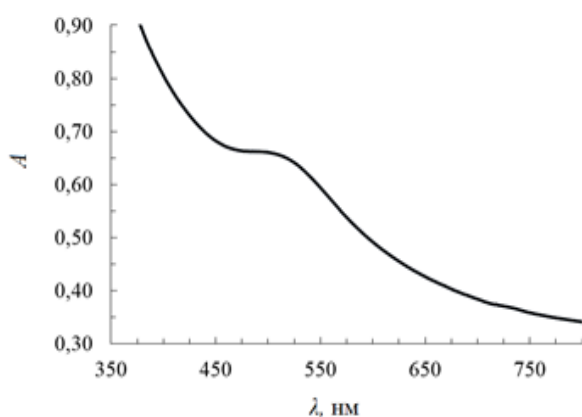


Рис. 9. Электронный спектр поглощения раствора после длительного потенциостатирования при потенциале $-0,7$ В.

Зависимости величины хорошо выраженного предельного тока от квадратного корня из высоты ртутного столба и концентрации пертехнетат-ионов близки к прямопропорциональным, что свидетельствует о том, что TcO_4^- -ионы разряжаются в диффузионном режиме.

Переход от аммонийно-ацетатных растворов к растворам, содержащим такую же (8 моль/л) концентрацию ацетат-ионов, но не содержащим ионов аммония (рис. 8), позволил зафиксировать на полярограммах волны, соответствующие восстановлению соединений технеция до степеней окисления Tc(III) и Tc(0). Вывод об этом был сделан исходя из соотношения высот площадок предельного тока. Площадка предельного тока, соответствующая окислительно-восстановительному переходу $Tc(IV) + e \rightarrow Tc(III)$ размыта, что, связано с образованием промежуточных кластерных соединений $Tc(IV/III)$ и процесс восстановления заключается в последовательной передаче электронов двум атомам металла в кластере. Образование подобных соединений при восстановлении пертехнетат-ионов отмечено в литературе [4]. Установление их строения представляет несомненный интерес для моделирования катодных процессов, происходящих в приэлектродной области при электролизе растворов, содержащих TcO_4^- -ионы. Дальнейшее электровосстановление кластерных соединений Tc(III) до металла, возможно, также протекает посредством последовательной передачи электронов с образованием более восстановленных форм. Подобное поведение технецийсодержащих кластерных соединений встречалось ранее для галогенидных многоядерных комплексов [5].

На данном этапе исследований не представляется возможным непосредственное исследование кластерных соединений, образующихся в прикатодном слое при электровосстановлении Tc(III) до металла. Для определения их возможной структуры был проведен химический синтез кластерных соединений Tc(III-0). Исходным соединением для синтеза служил оксид технеция(IV) TcO_2 , который был растворен в эквимольной смеси уксусного ангидрида и ледяной CH_3COOH ; при этом раствор приобрел яркую гетерохромную окраску. Исследование электронного спектра полученного продукта в ультрафиолетовой и видимой области позволило зафиксировать пик поглощения с максимумом при 520 ± 10 нм. Совпадение со спектром

раствора, полученного при электровосстановлении пертехнетат-ионов в области потенциалов первой волны на полярограммах, а также со спектрами, приведенными в работе [4], позволяет сделать вывод, что в растворе образовались координационные соединения Tc(IV) с ацетат-ионами, по своей химической природе схожие на теми, которые образуются при электрохимическом восстановлении TcO_4^- -ионов.

Нагревание полученного раствора при 240 °С в запаянной ампуле в течение 7 часов привело к частичному восстановлению соединений технеция и выпадению кристаллического красно-синего осадка. Аналогичным методом были получены кристаллы полимерного кластерного пропионата технеция. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при 296 К была установлена структура полученных кристаллов (Рис 10), атомы технеция в кластере обладают степенью окисления +2,5, исходя из брутто формулы полученного комплекса $[Tc_2Ac_4(\mu-Ac)]_n$.

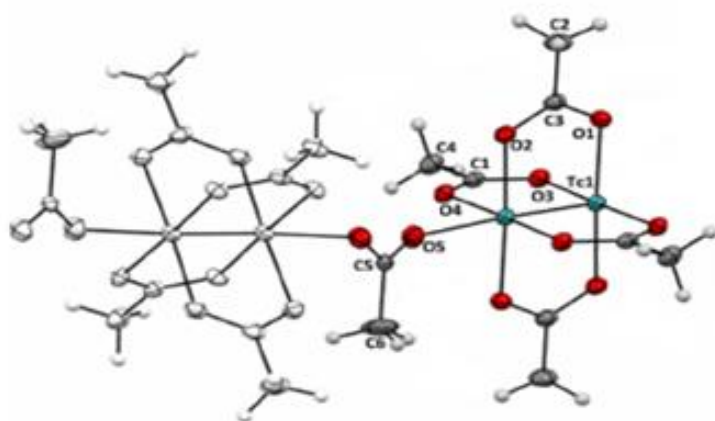


Рис. 10. Молекулярное строение кластерного соединения $[Tc_2Ac_4(\mu-Ac)]_n$

Независимо, группой ученых UNLV из $KTcO_4$ были получены и охарактеризованы эти же и некоторые другие полимерные карбоксилатные соединения [6].

Синтез осуществляли посредством восстановления газообразным H_2 , который генерировался в автоклаве *in situ* разложением $NaNH_4$. Факт образования полимерных кластерных карбоксилатов под действием H_2 позволяет сделать предположение, что в процессе электровосстановления соединений Tc(III) до металла могут образовываться подобные кластерные системы способные к последовательному восстановлению и образованию сложных олигомерных кластеров с понижением степени окисления, что в конечном счете приводит

к выпадению металлического технеция. Предположительную схему ступенчатого восстановления пертехнетат-ионов можно записать как: $Tc(VII) \rightarrow Tc(IV) \rightarrow Tc(IV/III) \rightarrow Tc(III) \rightarrow Tc(III/II) \rightarrow Tc^0$.

Таблица 2. Параметры кристаллических решеток для полимерных кластерных карбоксилатов $Tc(+2,5)$

	Tc_2Ac_5 (100K) [5]	Tc_2Ac_5 (296K)	$\sigma,$ $^{\circ}C^{-1}$	Tc_2Pr_5 (100K)	Tc_2Pr_5 (296K)	$\sigma,$ $^{\circ}C^{-1}$
<i>a</i>	13.0759(5)	13.6037(6)	0,0027	8.7115(4)	8.6553(5)	-0,00028
<i>b</i>	8.3475(3)	8.3763(3)	0,00015	13.8236(8)	13.9312(8)	0,00054
<i>c</i>	15.0258(6)	14.7326(7)	-0,0015	16.8600(7)	17.6046(11)	0,003799
α	90°	90°	-	90°	90°	-
β	106.1836°	105.317°	-0,00442	90°	90°	-
γ	90°	90°	-	90°	90°	-
$V, \text{Å}^3$	1575.09(10)	1619.13	0,2246	2028.33(15)	2122.7(2)	0,4816

Полученные в UNLV карбоксилаты были охарактеризованы при 100 К, в то время как мы определили структуру при 296 К, что позволило рассчитать парциальные коэффициенты температурного расширения вдоль осей кристаллической решетки, приведенные в табл. 2.

Сравнение электрохимического поведения соединений $Mo(VI)$ и $Tc(VII)$ в растворах содержащих высокие концентрации карбоксилат-ионов

Проведенное в работе исследование электрохимического поведения соединений $Mo(VI)$ и $Tc(VII)$ в водных растворах карбоксилат-ионов показало, что электровосстановление как Mo так и Tc протекает с образованием металлических осадков. Исследования морфологии полученных молибденовых и технециевых покрытий показало, что металлы образуются в ренгеноаморфном виде в виде сферических образований размерами, не превышающими 150 нм (рис. 11). Введение в электролит большого количества карбоксилат-ионов позволяет получать толстые слои металлического технеция и металлического молибдена.

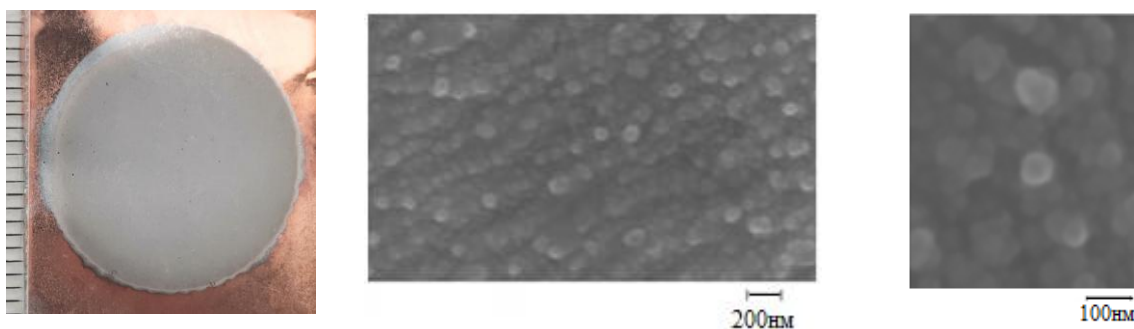


Рис. 11 Фотография покрытия из металлического технеция и микрофотографии покрытий, полученных из ацетатного электролита, технеций слева, молибден справа.

Электровосстановление Mo(VI) и Tc(VII) протекает ступенчато с образованием наиболее устойчивых валентных форм, Mo(VI)→Mo(V)→Mo(III)→Mo⁰; Tc(VII)→Tc(IV)→Tc(III)→Tc⁰, при этом реакции диспропорционирования промежуточных продуктов подавлены. Электровосстановление соединений Mo(VI) протекает в адсорбционном слое, что позволяет избежать гидролиза и диспропорционирования неустойчивых в водных растворах соединений Mo(V), при этом реакции электровосстановления соединений Tc(IV), вероятно, также протекают непосредственно в адсорбированном на катоде состоянии, поскольку все известные кластерные соединения технеция быстро гидролизуются в нейтральных водных растворах.

Регенерация отработавших электролитов и проверка матриц технеция

С точки зрения радиационной безопасности необходимо как можно более полное извлечение Tc из растворов. Эффективность выделения Tc электрохимическими методами составляет ~98 %. Для извлечения, оставшегося после электрохимической обработки технеция, может быть применено осаждение пертехнетатов тетраалкиламмония (ТАА). С этой точки зрения интерес представляют катионы тетрапентил-, тетрагексил- и тетрагептиламмония.

Изучение растворимости полученных пертехнетатов ТАА показали, что растворимости солей ТАА мало зависят от ионной силы раствора, что

позволило успешно выделять технеций в том числе и из концентрированных карбоксилатных растворов. Растворимость тетрапентиламмоний, тетрагексиламмоний и тетрагептиламмоний пертехнетатов в воде составила $(8\pm 0,2)\times 10^{-4}$, $(7,1\pm 0,5)\times 10^{-5}$, $(8,8\pm 0,8)\times 10^{-6}$ моль/л при 25 °С и рН = 6 – 7 соответственно. Растворимость пертехнетатов ТАА увеличивается при понижении рН растворов.

Остаточное содержание технеция в растворах после последовательного применения электрохимической стадии и стадии кристаллизации осадка пертехнетатов составила величину не большую чем предел растворимости для пертехнетатов ТАА, которые были выбраны в качестве осадителей.

Полученные осадки пертехнетатов ТАА были подвергнуты термическому разложению и прокаливанию $\text{Ar} + 6\% \text{H}_2$ при 700 °С. По данным РФА полученные нами порошки, соответствовали металлическому технецию. Согласно ряду исследований данная форма считается наиболее подходящей для длительного хранения. Нами показано, что при необходимости возможно также переведение его в матрицу Tc_6C .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Электродные осадки, полученные из ацетатных электролитов, представляют собой смеси металлического молибдена и оксида молибдена(IV). Количество оксидных включений в образующиеся покрытия уменьшается при понижении температуры раствора. Минимальное включение оксидов, равное 15 ± 5 ат.% было получено при поддержании температуры раствора при электролизе, равной 10°С.
2. Технеций в составе покрытий, полученных из растворов, содержащих анионы карбоновых кислот, находится в аморфном состоянии. Координационное число атомов Тс близко к восьми, что соответствует объемно-центрированной модификации технеция. Межатомное расстояние Тс–Тс в катодных осадках равно 0,262 нм, что меньше по сравнению с эталонными образцами фольги металла (0,272 нм).

3. Установлено, что электровосстановление соединений Mo(VI) происходит ступенчато, что соответствует схеме $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(III)} \rightarrow \text{Mo(0)}$. Образование соединений Mo(V) в области потенциалов первой площадки на полярограмме доказано спектрофотометрическими измерениями.
4. Электровосстановление соединений Tc(VII) в карбоксилатных растворах происходит по схеме $\text{Tc(VII)} \rightarrow \text{Tc(IV)} \rightarrow \text{Tc(III)} \rightarrow \text{Tc(0)}$. При глубоком восстановлении пертехнетат-ионов возможно образование полимерных кластерных соединений.
5. Для рекомендованных ацетатных растворов коэффициент диффузии и эффективный радиус пертехнетат-ионов рассчитаны: $D = 1,00 \pm 0,05 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $0,19 \pm 0,01 \text{ нм}$ соответственно. Пертехнетат-ионы в ацетатных растворах не образуют комплексных соединений.
6. Высказано предположение, что электровосстановление промежуточных комплексов технеция(III), находящихся в прикатодном слое, может происходить с образованием одной или нескольких промежуточных восстановленных форм, в том числе с образованием полученного кластерного полимера $[\text{Tc}_2\text{Ac}_4(\mu\text{-Ac})]_n$.
7. Показано, что последовательное применение стадий электроосаждения технеция и осаждения пертехнетат-ионов катионами тетрапентиламмония, тетрагексиламмония и тетрагептиламмония позволяет обеднить электролит до 8×10^{-6} моль/л. Образующиеся при химическом осаждении продукты могут быть переработаны в металлический технеций или в матрицу Tc_6C .

Список использованных аббревиатур

РСА – Рентгеноструктурный анализ

РФА – Рентгенофазовый анализ

РФЭС – Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ТАА – Катион тетраалкиламмония

ЦВА – Циклическая вольт-амперометрия

EXAFS – Extended X-Ray Absorption Fine Structure (расширенная тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей)

UNLV – Университет Невады Лас Вегас

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Kuznetsov V.V., Volkov M.A., German K.E., Filatova E.A. Belyakova O.A., Trigub A. G. Electroreduction of pertechnetate ions in concentrated acetate solutions // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 2020. (DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114090).
2. Волков М.А., Герман К.Э., Перетрухин В.Ф. и др. Новые соединения технеция и рения с тетраалкиламмониевыми катионами для разработки методов очистки и получения материалов для трансмутации технеция // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. — 2019. — № 2(98). — С. 60–72.
3. Кузнецов В.В., Волков М.А., Жирухин Д.А., Филатова Е.А. Электровосстановление соединений Мо(VI) в аммонийно-ацетатных растворах // *Электрохимия*. — 2018. — Т. 54, № 12. — С. 1025–1031.
4. Волков М.А., Жирухин Д.А., Кузнецов В.В., Герман К.Э. Изучение кинетики электровосстановления пертехнетат-иона в нейтральных водных растворах // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2018. — Т. 32, № 7. — С. 33–35.
5. German K.E., Obruchnikova Ya.A., Belova E.V., Afanasyev A.V., Volkov M.A. Sparingly soluble technetium compounds with tetraalkylammonium cations – solubility and conversion into solid matrices for Tc transmutation. // *Sciences of Europe - CHEMICAL SCIENCES*. No. 39, (2019) pp. 23 – 26.

Глава в книге

1. Герман К.Э., Волков М.А., Лебедев А.В. и др. Обзор гексагональных плотноупакованных высокоэнтропийных сплавов, образующихся при экстремальных условиях обработки // Исторические ретроспективы и современные тенденции в физической химии, радиохимии и коррозионных исследованиях. Под редакцией проф. К.Э. Германа. — Т. 1. — Издательство Граница Москва, 2020. — С. 292–314

Опубликованные тезисы докладов

1. Kuznetsov V.V., Volkov M.A., German K.E., Afanasiev A.V. Electrochemical isolation of tc compounds from snf // В сборнике: Фундаментальные основы современных методов обращения с радиоактивными отходами Proceedings and selected lectures of the 2d International school - seminar, Moscow-2018. — Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2018. — P. 425–427.
2. Kuznetsov V.V., Volkov M.A., German K.E., Legkodimova N.S. Investigation of the electrochemical behavior of molybdenum and technetium compounds in concentrated ligand solutions // The 5th China-Japan Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle (ASNFC 2019). — Harbin, China, 2019 istina.msu.ru/conferences/presentations/222784115/.
3. Кузнецов В. В., Волков М. А. Электрохимическое восстановление Mo(VI) в концентрированных водных растворах ацетат-ионов // Тезисы докладов конференции Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов, памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова. — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

- Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук Москва, 2017. — С. 18.
4. Волков М. А., Герман К. Э., Кузнецов В. В. Потенциостатический метод получения комплексов переходных металлов в промежуточных степенях окисления // XIII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН ФИЗИКОХИМИЯ - 2018. — ФИЗИКОХИМИЯ. — 2018. — С. 175–177.
 5. Волков М. А., Панфилов О. Е., Кузнецов В. В. и др. Кинетика электрохимического восстановления пертехнетат иона в присутствии анионов карбоновых кислот как лигандов // XIV Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН ФИЗИКОХИМИЯ – 2019. — Т. 1 из ФИЗИКОХИМИЯ. — ИФХЭ РАН Москва, 2019. — С. 154–156.
 6. Волков М. А. Глубокое восстановление пертехнетатов до Tc₂S₅ и Tc₀: полимерные кластерные комплексы и пути их получения // Тезисы XV конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН ФИЗИКОХИМИЯ – 2020. — Т. 1 из ФИЗИКОХИМИЯ. — ИФХЭ РАН Москва, 2020. — С. 109–110.
 7. Волков М.А., Кузнецов В.В., Герман К.Э., Кошкин В.А. Исследование электрохимического поведения технеция и молибдена в нейтральных водных средах // XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов. — Нижний Новгород: Нижний Новгород, 2020. — С. 416–416.
 8. Volkov M. A., German K. E., Kuznetsov V. V. Electrochemical recovery of Tc from solutions issuing from SNF reprocessing // Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization,. — Vol. 1 of 1. — Publishing House Granica, Moscow, 2018. — P. 182–183.

Список использованной литературы

1. Morley Th.J., Penner L., Schaffer P., et al. The deposition of smooth metallic molybdenum from aqueous electrolytes containing molybdate ions, *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 15, p. 78–80, doi: 10.1016/j.elecom.2011.11.026
2. Syed R., Ghosh S.K., Sastry P.U., Sharma G., Hubli R.C., Chakravartty J.K. Electrodeposition of thick metallic amorphous molybdenum coating from aqueous electrolyte, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, vol. 261, p. 15–20, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.11.073.
3. Vernickaitė E., Lelis M., Tsyntsaru M., Pakštas V., Cesiulis H. XPS studies on the Mo oxide-based coatings electrodeposited from highly saturated acetate bath, *CHEMIJA*. 2020. Vol. 31. No. 4. P. 203–209, doi: 10.6001/chemija.v31i4.4317.
4. Kennedy, C. M., Pinkerton, T. C. Technetium carboxylate complexes—II. Structural and chemical studies. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes*, 1988, Vol 39(11), 1167–1177. doi:10.1016/0883-2889(88)90011-1
5. German K.E., Kryutchkov S.V. Polynuclear Technetium Halide Clusters. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2002. Vol. 47, №. 4, P. 578-583.
6. Kerlin W.M., Poineau F., Czerwinski K.R., Sattelberger A.P., Forster P.M. Solvothermal synthesis and solid-state characterization of metal-metal bonded tetracarboxylatoditechnetium(II,III) polymers. *Polyhedron* 180 (2020) 114418