

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РЕДОКС ПАРЫ Nb(V)/Nb(IV) В РАСПЛАВАХ NaCl-KCl-K₂NbF₇ И KCl-K₂NbF₇ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ

А.В. Попова*, С.А. Кузнецов

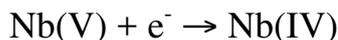
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: popova@chemy.kolasc.net.ru

Целью настоящего исследования являлось определение стандартных констант скорости переноса заряда (k_s) редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в расплавленных галогенидах щелочных металлов в интервале температур 973–1223 К при введении в них катионов кальция и бария. Были изучены следующие системы: NaCl-KCl-K₂NbF₇ и KCl-K₂NbF₇ с добавками CaCl₂ и BaCl₂.

Электрохимические исследования проводились с помощью динамической электрохимической лаборатории «VoltaLab 40» с пакетом прикладных программ «VoltaMaster 4» (версия 6). Контейнером для расплава служил тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, который являлся вспомогательным электродом. Вольтамперные кривые регистрировали на электроде из стеклоуглерода (стержень СУ-2000, диаметром 2 мм), относительно квази-электрода сравнения из платины.

На основании диагностических критериев метода циклической вольтамперометрии [1] было установлено, что до скорости поляризации 0.7 В с⁻¹ процессы перезаряда



являются обратимыми, а в диапазоне скорости изменения потенциала 0.7–2.0 В с⁻¹ становятся квазиобратимыми (рисунок 1). На квазиобратимость процесса указывает отклонение экспериментальных точек от прямой в координатах $I_p(\text{К})-v^{1/2}$ (рисунок 1, а) при скорости поляризации выше 0.7 В с⁻¹ и криволинейность зависимости $E_p(\text{К})$ от $\lg v$ (рисунок 1, б).

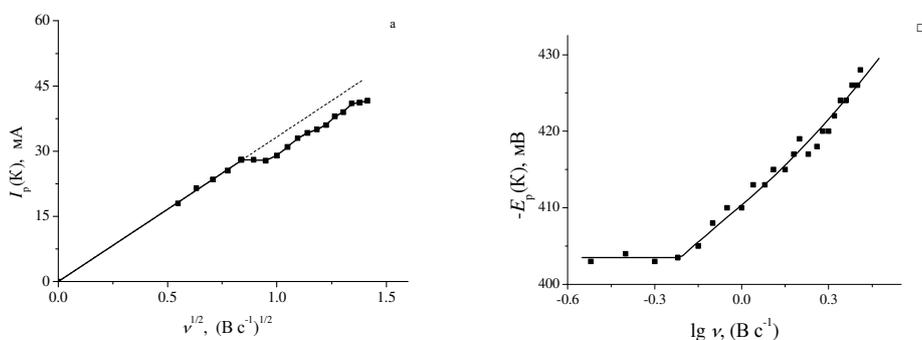


Рисунок 1. Зависимость силы тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Nb(V) до Nb(IV) от скорости поляризации в расплаве

NaCl-KCl-K₂NbF₇-BaCl₂. Температура – 973 К. Рабочий электрод – стеклоуглерод.

Для расчета k_s был использован метод Николсона [2], справедливый для квазиобратимых процессов.

Влияние состава второй координационной сферы на кинетику переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в расплавах галогенидов щелочных металлов было изучено ранее в работах [3-5].

В данном исследовании установлено, что константы скорости переноса заряда возрастают по сравнению с исходным расплавами при введении в них катионов Ca²⁺ и Ba²⁺. Ионный потенциал катионов кальция и бария значительно выше, чем у катионов щелочных металлов, поэтому происходит замена катионов щелочных металлов на катионы кальция (бария) во второй координационной сфере комплексов, что и приводит к возрастанию стандартных констант скорости переноса заряда. Влияние концентрации CaCl₂ на k_s редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в расплаве KCl-K₂NbF₇-CaCl₂ представлено на рисунке 2. Уменьшение стандартных констант скорости переноса заряда при увеличении концентрации катионов Ca²⁺ обусловлено увеличением вязкости расплава. Подобные зависимости были получены и в других исследованных системах.

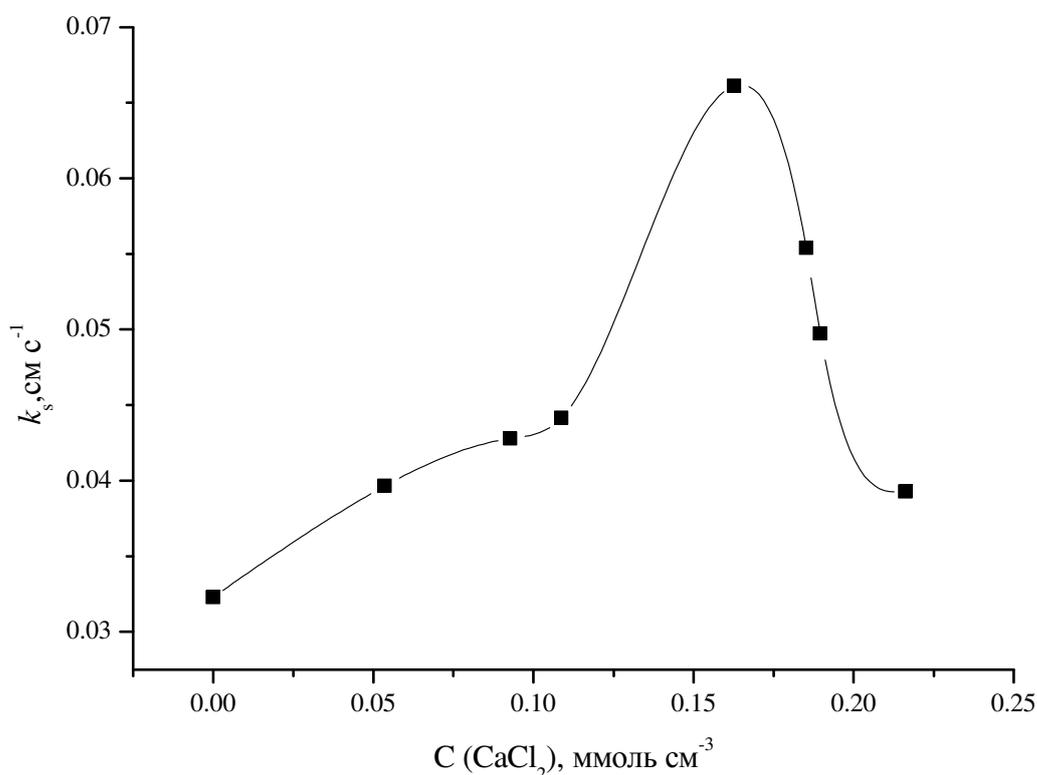


Рисунок 2. Зависимость k_s от концентрации CaCl₂ в расплаве KCl-K₂NbF₇-CaCl₂. Концентрация K₂NbF₇ – 0.097 ммоль см⁻³, температура – 1073 К, скорость поляризации – 1.5 В с⁻¹.

На рисунке 3 представлены зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от скорости поляризации в расплавах NaCl-KCl-K₂NbF₇ и KCl-K₂NbF₇ с добавками в расплав соли кальция. Константы скорости переноса заряда уменьшаются при переходе к расплаву KCl (рисунок 3), что связано с уменьшением контрполяризующего эффекта. Определено некоторое возрастание k_s с увеличением скорости поляризации, что может быть обусловлено протеканием побочного электрохимического процесса. Установленный экспериментальный факт требует дальнейших исследований.

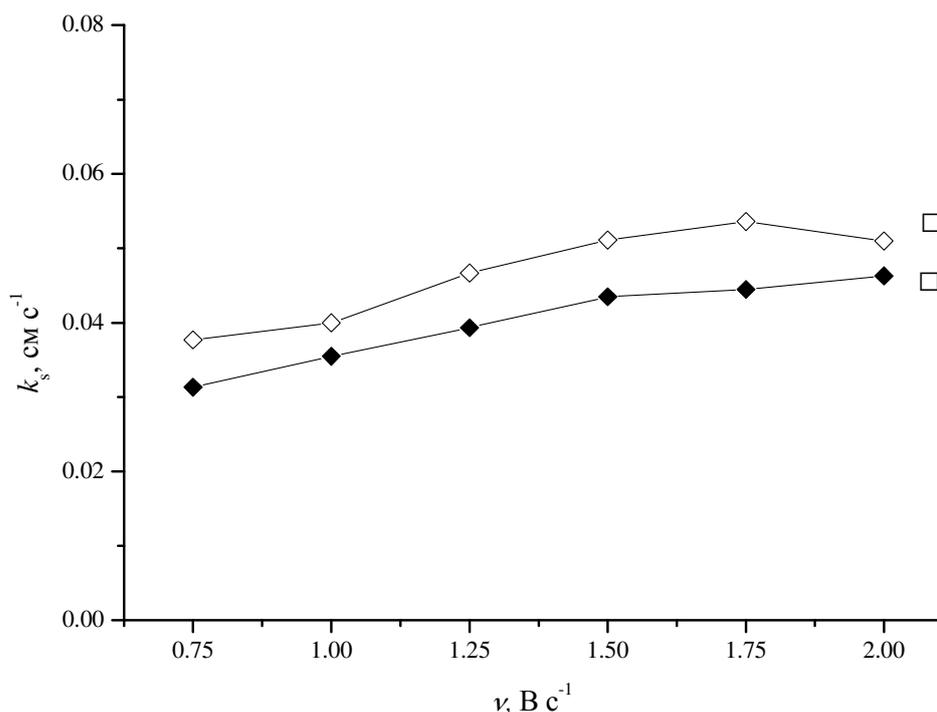


Рисунок 3. Зависимость k_s от скорости поляризации в расплавах NaCl-KCl-K₂NbF₇-CaCl₂ (а) и KCl-K₂NbF₇-CaCl₂ (б). Температура – 1098 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-02290_a).

Список литературы

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975.
2. Nicholson R.S. // Anal. Chem. 1965. V. 37. P.1351-1355.
3. Попова А.В., Кременецкий В.Г., Кузнецов С.А. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 9. С.899-906.
4. Popova A.V., Kuznetsov S.A. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. Iss. 2. P. H53-H58.
5. Popova A.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. Iss. 8. P. H1-H6.