

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ Nb(V)/Nb(IV) В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Д.А. Ветрова*, С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

КНЦ РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: vetrova-darja@rambler.ru

Целью данной работы являлось определение стандартных констант скорости переноса заряда (k_s) для редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) в расплаве (NaCl-KCl)_{экв}-NaF(10 мас.%) - K₂NbF₇ и исследование влияния сильнополяризующих катионов Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ на кинетику переноса заряда данной редокс-пары.

Исследования проводились в диапазоне температур 973-1123 К методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата «VoltaLab 40» с пакетом прикладных программ «VoltaMaster 4» (версия 6). Скорость развертки потенциала варьировалась от 0.3 до 2.0 В·с⁻¹. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, который одновременно являлся вспомогательным электродом.

Вольтамперные кривые (рисунок 1) регистрировались на электроде из стеклоуглерода марки СУ-2000 диаметром 2.0 мм относительно стеклоуглеродного квази-электрода сравнения [1-3].

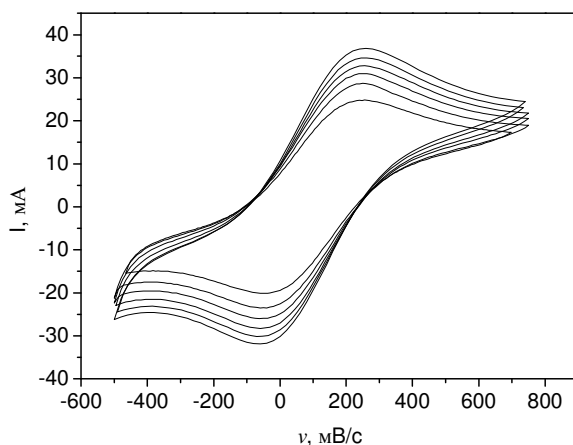


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы расплава (NaCl-KCl)_{экв}-NaF(10 мас.%) - K₂NbF₇ ($C(K_2NbF_7)=1,121 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³) при T=1023 К. Скорости поляризации (В·с⁻¹): 0.75 (внутренняя кривая); 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0 (наружная).

На основании диагностических критериев вольтамперометрии [4] было установлено, что процесс электровосстановления ниобия:



при скоростях поляризации выше 0.5 В·с⁻¹ является квазиобратимым. Стандартные константы скорости переноса заряда для редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) были рассчитаны по формуле Николсона [5]:

$$\psi_T = \frac{k_s (D_{ox} / D_{red})^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{ox} n F \nu) / RT}}, \quad (2)$$

α – коэффициент переноса,

n – число электронов, участвующих в реакции.

Пересчет ΔE_p и ψ , приведенных в работе [5] для температуры 298 К, на рабочую температуру производился по уравнениям [6]:

$$(\Delta E_p)_{298} = \frac{(\Delta E_p)_T 298}{T},$$

$$(3) \psi_T = \psi_{298} \sqrt{\frac{T}{298}}. \quad (4)$$

Полученные зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации представлены на рисунок 2. Увеличение значений k_s с температурой обусловлено возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [7].

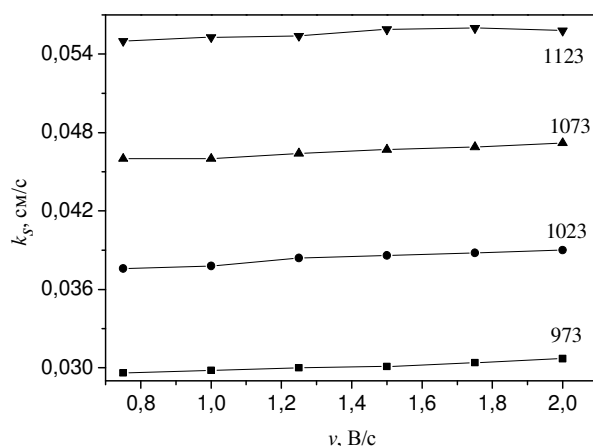


Рисунок 2. Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации.

Температурная зависимость стандартных констант скорости переноса заряда редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) в логарифмических координатах описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg k_{s(\text{Cy})} = (0.78 \pm 0.15) - (1965 \pm 390)/T \quad (5)$$

с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.995$.

Из уравнения (5) была рассчитана энергия активации переноса заряда, равная (38 ± 7) кДж·моль⁻¹.

Исследование влияния сильнополяризующих катионов на кинетику переноса заряда редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) показало, что при введении катионов Mg^{2+} в исходный расплав наблюдается увеличение k_s вплоть до соотношения $\text{Mg}^{2+}/\text{Nb(V)} < 1.1$ (рисунок 3). Аналогичные изменения были отмечены и при введении катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в исходный расплав. Причем соотношение $\text{Me}^{2+}/\text{Nb(V)}$, при котором достигается максимальное значение k_s , тем меньше,

чем выше ионный потенциал катиона щелочноземельного металла, поскольку чем выше ионный потенциал, тем меньшее соотношение $Me^{2+}/Nb(V)$ требуется для вытеснения катионов щелочных металлов из второй координационной сферы комплексов ниобия. Возрастание значений k_s связано с вытеснением катионами щелочноземельных металлов катионов натрия и калия из второй координационной сферы комплексов ниобия, что приводит к усилению контрполяризующего эффекта, вследствие их большего ионного потенциала, увеличению длин связи между ниобием и лигандами фтора и ослаблению фторидных комплексов ниобия. Уменьшение k_s при дальнейших добавках соли происходило из-за увеличения вязкости солевого расплава и, следовательно, уменьшения коэффициентов диффузии.

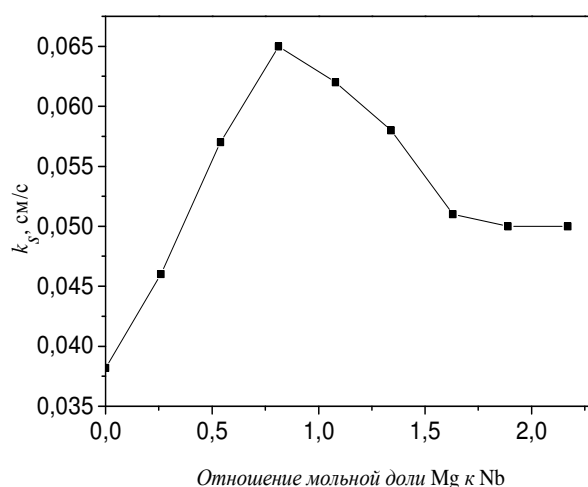


Рисунок 3. Зависимость k_s от отношения мольных долей Mg/Nb. Скорость поляризации $1,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $T=1023 \text{ К}$.

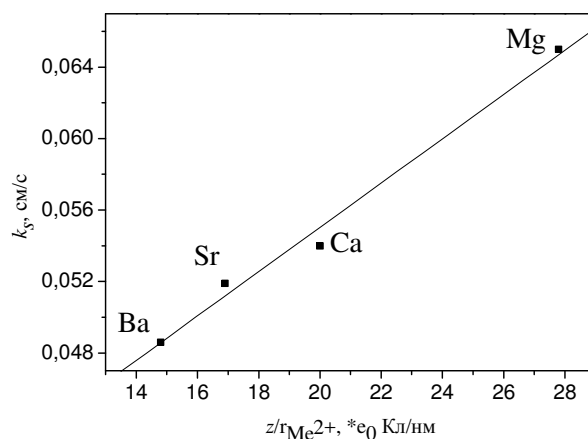


Рисунок 4. Зависимость максимального значения k_s от ионного потенциала катиона щелочноземельного металла.

На рисунке 4 представлена зависимость максимального значения k_s от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов (коэффициент корреляции $R^2 = 0,987$). Величины констант скорости переноса заряда

возрастают с увеличением ионного потенциала, достигая максимального значения для комплексов с внешнесферными катионами магния.

Исходя из полученных температурных зависимостей $k_s(T)$ при введении катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в исходный расплав были рассчитаны энергии активации переноса заряда, значения которых представлены в таблице. Видно, что энергии активации имеют близкие значения, и они существенно меньше, чем энергия активации исходной системы.

Таблица. Энергия активации переноса заряда в расплаве $(NaCl-KCl)_{эКВ}-NaF(10 \text{ мас.}\%)-K_2NbF_7$ при введении в расплав сильнополяризующих катионов

Катион	E_a , кДж/моль
Mg^{2+}	17 ± 3
Ca^{2+}	19 ± 4
Sr^{2+}	22 ± 4
Ba^{2+}	23 ± 3

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

Список литературы

1. Ветрова Д.А., Казакова О.С., Кузнецов С.А. // ЖПХ. 2014. Т. 87. №4. С. 446-450.
2. Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. // Расплавы. 2016. №6. С. 524-534.
3. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. // ECS Trans. 2016. V.75. №.15. P.363-371.
4. Nicholson R.S., Shain I. // Anal. Chem. 1964. V. 36. №4. P. 706-723.
5. Nicholson R.S. // Anal. Chem. 1965. V. 37. № 11. P.1351-1355.
6. Кузнецов С.А., Кузнецова С.В., Стангрит П.Т. // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 63-68.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975.