

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИОБИЯ
В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭКВИМОЛЯРНОЙ СМЕСИ
ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ**

© *И. Б. Половов, О. И. Ребрин, А. С. Мухамадеев,
Г. Л. Фофанов, М. В. Чернышов, 2013*

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия, polovov@dpt.ustu.ru

Понимание электрохимических свойств, поведения и ионно-координационного состояния ниобия в хлоридных расплавах необходимо для оптимизации промышленного электрохимического процесса по получению металлического ниобия высокой чистоты. Наряду с практической значимостью, информация о кинетике электродных реакций может быть эффективно использована для проверки теоретических предсказаний относительно природы гетерофазных электрохимических реакций.

В настоящей работе для изучения электродных процессов с участием ниобия в расплавах на основе $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}$ применяли различные стационарные (потенциометрия, гальваностатический коммутаторный метод), нестационарные (хроноамперометрия, хронопотенциометрия, линейная, циклическая и квадратно-волновая вольтамперометрия) и переменноточковые (импедансная спектроскопия) электрохимические методы. Все эксперименты проводили с использованием автоматизированного электрохимического комплекса, позволяющего получить цифровую запись изменения потенциала электрода в процессе поляризации и во время бестоковых пауз, а также потенциостата/гальваностата Autolab 302N с высоковольтным блоком Booster 20A. Для электрохимических измерений использовали рабочие электроды из ниобия, стеклоуглерода и вольфрама. Все потенциалы измеряли относительно хлорного электрода сравнения. Эксперименты проводили в интервале 700–850 °С. Ниобийсодержащие электролиты готовили методом сухого хлорирования металлического ниобия с улавливанием продуктов реакции солевым расплавом. Во всех полученных таким образом электролитах оксидиметрически определенная степень окисления ниобия была близка к четырем, что подтверждает устойчивость в расплаве соединений Nb(IV).

При изучении взаимодействия с металлическим ниобием ниобийсодержащих расплавов, приготовленных выше описанным способом, было установлено, что средняя степень окисления ниобия и разность потенциалов уменьшаются, асимптотически приближаясь к некоторому постоянному значению. Необходимое для установления стационарного состояния время выдержки электролита в контакте с металлом составляло 9–12 ч. Показано, что средняя степень окисления, устанавливающаяся в процессе длительной выдержки ниобийсодержащего электролита в контакте с металлом, зависит от аналитически определяемой концентрации ниобия в расплаве.

На анодных поляризационных кривых, соответствующих растворению металлического ниобия (рис. 1), можно выделить две выраженные волны.

Первая в интервале потенциалов от начального значения $-1,71$ В до потенциала около $-1,35$ В достигнутого при плотности поляризующего тока $0,1$ А/см². Наступающий вслед за этим перегиб, отмеченный как на поляризационных кривых, так и зависимостях «потенциал – время» может быть отнесен к перезаряду ионов ниобия. Полученные линейные зависимости « $\varphi - \ln\sqrt{t}$ » для хронопотенциограмм в интервале до $0,1$ А/см² указывают на диффузионный контроль процесса и условиях диффузии, а рассчитанное среднее число электронов принимающих участие в акте ионизации ниобия в рассмотренном интервале плотностей тока равно трем. Дальнейшее повышение плотности поляризующего тока приводит к преимущественному растворению ниобия по четырехэлектронной схеме, а в дальнейшем к солевой пассивации вследствие насыщения приэлектродного слоя газообразным NbCl_4 .

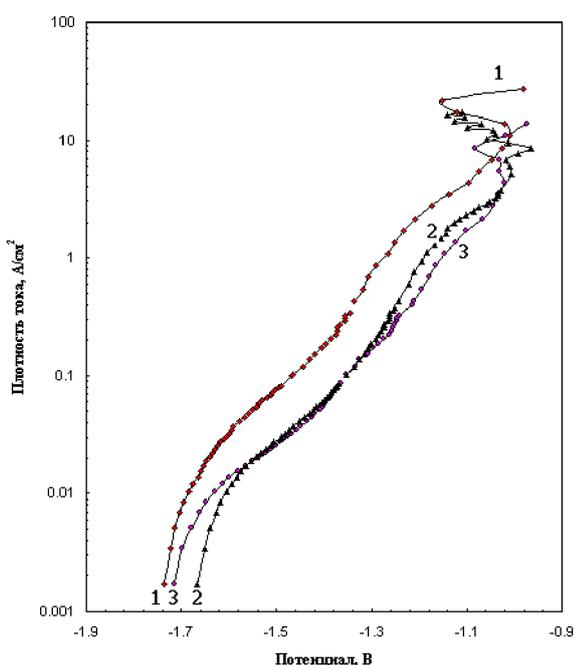


Рис. 1. Анодная поляризация ниобия в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{ЭКВ}}$ ($I - 815$ °С; 2 – 765 °С; 3 – 714 °С)

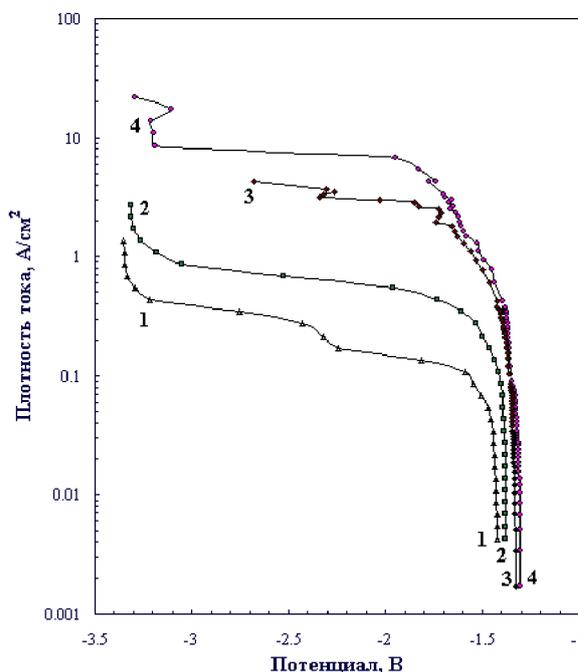


Рис. 2. Поляризация ниобиевого катода в $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{ЭКВ}}-\text{NbCl}_n$, $T = 718 \pm 8$ °С, концентрация Nb, мас. %: 1 – 1,11, 2 – 1,91, 3 – 5,12, 4 – 7,80

Анализ различных вольтамперных зависимостей, снятых на электроде из стеклоуглерода показал, что высшей валентной формой ниобия в электролитах на основе $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{ЭКВ}}$ являются ионы ниобия (V). Установлено, что образование Nb(V) в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{ЭКВ}}-\text{NbCl}_n$ ($n = 3,8-4,1$) протекает в квазиобратимом режиме и сопровождается диспропорционированием Nb(V) на ниобий (IV) и газообразный хлор. Механизм электродных реакций остается неизменным при скоростях развертки потенциала до 200 мВ/с. Дальнейшее увеличение скорости поляризации приводит к смешанному диффузионно-кинетическому режиму протекания реакций. Также было показано, что металлический вольфрам реагирует с ионами Nb(V) и следовательно не может быть использован в качестве электрода для изучения реакции перезаряда $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Nb}^{4+}$.

На зависимостях «потенциал – плотность тока», снятых на ниобиевом катоде (рис. 2), можно выделить несколько характерных участков. Первый охватывает интервал плотностей тока приблизительно от 0,005 до 0,09 А/см² и связан с разрядом ионов трехвалентного ниобия до металла, образование которого наблюдали на электроде. Хронопотенциограммы включения и выключения тока на этом участке имеют плавный характер. При достижении плотности тока 0,1 А/см² на поляризационных кривых и хронопотенциограммах заметен перегиб, связанный с наложением перезаряда ионов ниобия Nb(IV) → Nb(III). При дальнейшем повышении плотности тока наблюдали совместный разряд ионов Nb (IV) и (III) до металла, а затем процесс вторичного восстановления ионов ниобия щелочными металлами.

С помощью комплекса нестационарных вольтамперометрических методов подтверждено, что катодное восстановление ниобий(IV)-содержащих расплавов на вольфрамовом электроде при –1,45 В приводит к образованию металлического ниобия. Установлено, что в ходе электровосстановления расплавов (Na-K)Cl_{экв}-NbCl_n может образовываться промежуточная форма ниобия (III). Показано, что характер циклических вольтамперограмм, снятых в ниобийсодержащих расплавах, зависит от скорости поляризации (рис. 3). Эта зависимость вызвана наложением следующих электродных реакций: Nb(IV) → Nb(III), Nb(IV) → Nb(0) и Nb(III) → Nb(0) из-за близости условных стандартных потенциалов Nb(III)/Nb(0) и Nb(IV)/Nb(0). Вид измеренных линейных вольтамперограмм (рис. 4) подтверждает вывод о том, что в ходе электровосстановления расплавов (Na-K)Cl_{экв}-NbCl_n может образовываться промежуточная форма ниобия (III). Варьирование температуры и концентрации ниобия не оказывает существенного влияния на механизм электродных процессов.

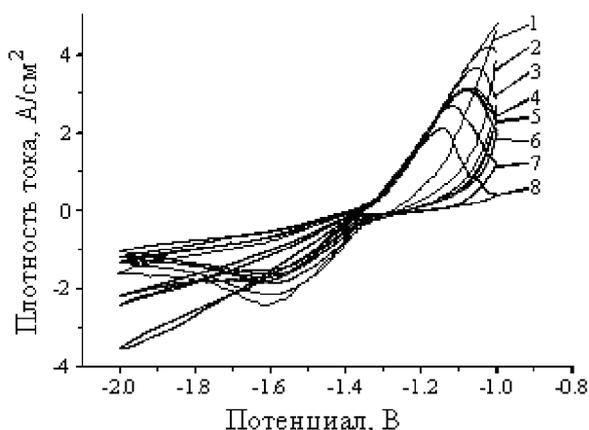


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, измеренные на вольфрамовом электроде в расплаве (Na-K)Cl_{экв}-NbCl_n ($\omega_{\text{Nb}} = 1,14$ мас.%, $n = 3,4$) при 775 °С. Скорость развертки потенциала, В/с: 1 – 3; 2 – 2; 3 – 1; 4 – 0,5; 5 – 0,3; 6 – 0,2; 7 – 0,1; 8 – 0,05

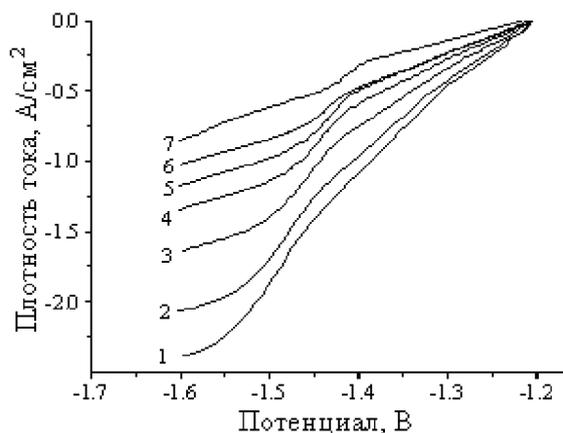


Рис. 4. Линейные вольтамперограммы, измеренные на вольфрамовом электроде в расплаве (Na-K)Cl_{экв}-NbCl_n ($\omega_{\text{Nb}} = 0,60$ мас. %, $n = 3,4$) при 765 °С. Скорость развертки потенциала, В/с: 1 – 3; 2 – 2; 3 – 1; 4 – 0,5; 5 – 0,3; 6 – 0,2; 7 – 0,1; 8 – 0,05