

На правах рукописи



ПОПОВА Анна Викторовна

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА
НА СКОРОСТЬ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС ПАРЫ Nb(V)/Nb(IV) В
ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург - 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук

Научный руководитель: Кузнецов Сергей Александрович,
доктор химических наук

Официальные оппоненты: Демидов Александр Иванович,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский
Государственный политехнический
университет»

Ефименко Людмила Павловна,
кандидат химических наук, ученый секретарь,
Институт химии силикатов РАН

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)»

Защита состоится 30 мая 2012 г. в ___ час. на заседании диссертационного совета Д 212.229.02 в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, корп. __, ауд. ____

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан «___» апреля 2012г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

д.ф.-м.н. Бочарова Татьяна
Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Электрохимическое поведение расплавов, содержащих соединения ниобия, является объектом исследований во многих странах мира. В основном это объясняется тем, что порошки и покрытия ниобия находят широкое применение в инновационных областях техники, в частности в аэрокосмической и авиационной индустрии, атомной энергетике, электронике. Существующие металлургические технологии получения порошков ниобия являются многопередельными, включающими в себя получение и переработку промежуточных продуктов, содержащих значительное количество посторонних примесей и отходов, содержащих ценные компоненты. Следствием этого является удорожание технологии, высокая себестоимость металла. При электрохимическом получении из солевых расплавов ниобия металл высокого качества можно получить при минимальном числе переделов.

Одним из самых перспективных методов нанесения покрытий ниобия является электроосаждение из солевых расплавов.

Организация промышленного получения порошков и покрытий ниобия невозможна без электрохимических данных, позволяющих обоснованно и целенаправленно подходить к проведению и организации технологических процессов.

При изучении электрохимического поведения редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в основном указывалось, что процесс перезаряда для этой пары протекает обратимо, т.е. лимитируется диффузией. Были определены коэффициенты диффузии (D) для некоторых солевых систем. Однако данные по коэффициентам диффузии Nb(V) и Nb(IV) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах практически отсутствуют, а сведений по стандартным константам скорости переноса (k_s) для редокс пары Nb(V)/Nb(IV) нет. Тем более нет систематических исследований по влиянию состава первой и второй координационной сферы, материала электрода на константы скорости переноса заряда для этой пары. Поэтому данные исследования позволят внести определенный вклад в развитие кинетики электродных реакций и теорию механизма элементарного акта.

Актуальность и важность данной работы подтверждена включением ее в качестве темы проекта, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований (проект №08-03-00397-а). Тематика включена в планы Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН и находится в соответствии с

«Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008-2012 годы».

Цель работы

Изучение влияния комплексообразования и материала электрода на стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в расплавах галогенидов щелочных металлов.

Основные задачи работы:

1. Определение коэффициентов диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах щелочных металлов.
2. Установление зависимостей коэффициентов диффузии от температуры, состава второй координационной сферы комплексов, степени окисления ниобия.
3. Определение стандартных констант скорости переноса заряда для редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридных, хлоридно-фторидных и фторидных расплавах щелочных металлов.
4. Исследование влияния состава второй и первой координационной сферы на k_s для редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридных, хлоридно-фторидных и фторидных расплавах.
5. Изучение влияния материала рабочего электрода на кинетику редокс реакции.

Научная новизна

1. Впервые определено влияние второй координационной сферы на коэффициенты диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) в солевых расплавах галогенидов щелочных металлов.
2. Определены стандартные константы скорости переноса заряда для редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридных, хлоридно-фторидных и фторидных расплавах при различных температурах на электродах из стеклоуглерода и платины.
3. Впервые проведены систематические исследования влияния состава второй и первой координационной сферы на стандартные константы скорости переноса заряда для редокс пары Nb(V)/Nb(IV).
4. Получены обобщения, позволяющие установить закономерности, определяющие механизм и кинетику электродных процессов. Это, в свою очередь, позволяет сократить заметное отставание теории

электрохимического акта в солевых расплавах от уровня аналогичных работ для водных систем.

Практическая значимость

1. Коэффициенты диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) необходимы для оптимизации режимов электролитического получения и рафинирования ниобия в солевых расплавах галогенидов щелочных металлов.
2. Значения стандартных констант скорости переноса заряда могут быть использованы для выбора условий электролиза при использовании реверсивного тока.
3. Многочисленные электрохимические характеристики являются данными справочного характера.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследований по влиянию второй координационной сферы на коэффициенты диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) в солевых расплавах галогенидов щелочных металлов.
2. Экспериментальные результаты по определению стандартных констант скорости переноса заряда для редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридных, хлоридно-фторидных и фторидных расплавах.
3. Установленные закономерности влияния состава второй и первой координационной сферы на k_s в расплавах галогенидов щелочных металлов.
4. Данные по влиянию материала рабочего электрода на кинетику редокс реакции.

Личный вклад автора

Соискателем лично получены, обработаны и систематизированы экспериментальные данные, приведенные в данной работе. Постановка задач исследования и обсуждение результатов осуществлялись совместно с научным руководителем.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на международных конференциях по расплавленным солям и ионным жидкостям EUCHEM 2008 (Copenhagen, Denmark, 2008), EUCHEM 2010 (Bamberg, Germany, 2010); 8th conference on Solid State Chemistry Slovak Republic (Bratislava, Slovakia, 2008); 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry

and Technology - MS 9, (Trondheim, Norway, 2011); Научно-технической конференции «Наука и образование - 2007» (Апатиты, 2007); Российской конференции с международным участием “Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов” (Екатеринбург, 2007); 9th International Frumkin Symposium «Electrochemical technologies and materials for XXI century» (Moscow, 2010); Всероссийской конференции "Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов" (Апатиты, 2010).

Публикации

Материалы диссертации отражены в 21 публикации, из них 8 статей, в т.ч. 7 статей опубликованы в рецензируемых журналах из списка ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 132 страницах, включая 47 рисунков, 9 таблиц и список литературы из 107 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы задачи, дана общая характеристика работы, включая научную новизну и практическую значимость результатов.

В первой главе рассмотрены диагностические критерии вольтамперометрии, хронопотенциометрии и хроноамперометрии для электродных процессов, проведен анализ имеющихся литературных данных, характеризующий электрохимическое поведение ниобия в хлоридных, хлоридно-фторидных и фторидных расплавах.

Электроосаждение из расплавленных солей ниобиевых покрытий, обладающих высокой коррозионной стойкостью в разнообразных агрессивных средах, изучено достаточно широко. Электрохимические исследования показали, что комплексы Nb(V) в хлоридных, хлоридно-фторидных и фторидных расплавах восстанавливаются в две последовательные стадии:



Причем первая (одноэлектронная) стадия до определенной скорости поляризации является обратимой, а вторая (четырёхэлектронная) стадия протекает необратимо и контролируется скоростью переноса заряда.

Во второй главе изложены применявшиеся в работе методы электрохимического исследования, приведены методики подготовки реактивов и проведения экспериментов, дано описание конструкции электрохимической ячейки.

Для осуществления поставленных задач в работе использованы следующие электрохимические методы: линейная вольтамперометрия, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия и хронопотенциометрия.

Электрохимические исследования проводились с помощью динамической электрохимической лаборатории «VoltaLab-40 PGZ301», с программным обеспечением «VoltaMaster-4» (версия 6). Скорость развертки потенциала (v) варьировалась от 0.05 до 2.0 В с⁻¹. Эксперименты проводились в диапазоне температур 973-1223 К. Вольтамперные кривые регистрировали на электроде из стеклоуглерода марки СУ-2000 диаметром 2 мм относительно платинового квази-электрода сравнения диаметром 0.5 мм, и, наоборот, если рабочим электродом была платина, то квази-электродом сравнения служил стеклоуглерод. Тигель из стеклоуглерода выполнял роль вспомогательного электрода.

При определении k_s особое внимание уделялось возможному влиянию нескомпенсированного сопротивления на экспериментальные данные. При протекании фарадеевского тока через рабочий электрод влияние омического падения потенциала при использовании метода циклической вольтамперометрии приводит в случае процесса электровосстановления к более отрицательным значениям потенциалов катодных пиков $E_p(K)$, а в случае электроокисления к более положительным значениям потенциалов анодных пиков $E_p(A)$. Это ведет к увеличению разности потенциалов пиков ΔE_p , уменьшению тока пика и увеличению ширины пика. Вышеперечисленные эффекты увеличиваются с ростом сопротивления между рабочим электродом и электродом сравнения, концентрации электрохимически активных частиц и увеличением скорости развертки потенциала. Таким образом, влияние нескомпенсированного сопротивления приводит к уменьшению k_s . Особенно прецизионная компенсация омического падения потенциала необходима для систем с высокими значениями стандартных констант скорости переноса заряда, то есть для систем, слабо отличающихся от обратимого поведения.

В данном исследовании для компенсации омического сопротивления в основном использовался режим автоматической обратной связи.

Третья глава посвящена определению коэффициентов диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах.

Для хлоридных расплавов использовались литературные данные по коэффициентам диффузии.

Циклическая вольтамперная кривая расплава KCl, содержащего K_2NbF_7 представлена на рис. 1. Она характеризуется двумя пиками электровосстановления R_1 и R_2 , отвечающим процессам (1) и (2), и двумя пиками электроокисления Nb до Nb(IV) и комплексов Nb(IV) до Nb(V) – пики Ox_2 и Ox_1 , соответственно. Аналогичные вольтамперограммы были получены во всех исследуемых солевых расплавах.

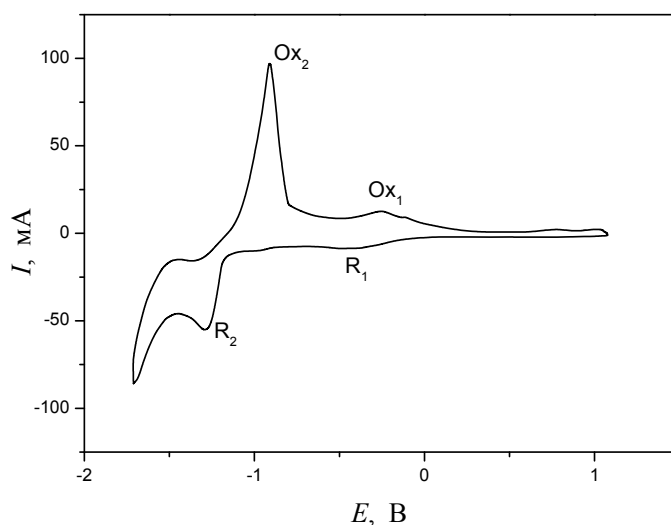


Рисунок 1 – Циклическая вольтамперограмма расплава KCl – K_2NbF_7 . Площадь поверхности электрода из платины: 0.385 см^2 ; скорость развертки потенциала: 0.1 В с^{-1} ; $T = 1073 \text{ К}$; $C_{K_2NbF_7} = 1.11 \cdot 10^{-4} \text{ мол см}^{-3}$; квази – электрод сравнения: платина

При введении металлического ниобия в расплавы, содержащие комплексы Nb(V) в них наблюдалось протекание реакции металл-соль:



причем равновесие этой реакции во всех электролитах существенно сдвинуто вправо, что подтверждается увеличением концентрации ниобия в расплавах в 1.25 раза и трансформацией вольтамперных кривых. После достижения равновесия реакции (3) на вольтамперограммах в катодной области наблюдалась лишь волна электровосстановления Nb(IV) до металла, а в анодной области волна электроокисления Nb(IV) до Nb(V):



Для определения коэффициентов диффузии Nb(IV) использовались расплавы, содержащие лишь Nb(IV) комплексы.

Коэффициенты диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах при $\nu = 0.1 \text{ В с}^{-1}$ определяли методом циклической вольтамперометрии с использованием уравнения Рэндлса-Шевчика:

$$I_p = 0.4463 F^{3/2} R^{-1/2} T^{1/2} n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (5)$$

Здесь I_p – ток катодного пика (А), A – площадь электрода (см^2), C – концентрация электроактивных частиц (мол см^{-3}), D – коэффициент диффузии ($\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$), ν – скорость поляризации (В с^{-1}), n – число электронов, участвующих в процессе.

Значения D комплексов Nb(IV) были найдены из данных о токе пика, отвечающего электроокислению Nb(IV) в Nb(V). Величину D определяли также из наклона прямой в координатах $I_p - \nu^{1/2}$ (при $0 < \nu \leq 0.5 \text{ В с}^{-1}$).

Электрохимическое поведение редокс пары Nb(V)/Nb(IV) было исследовано методом хронопотенциометрии. Переходное время τ определяли графическим методом из величины протяженности площадки потенциала. Известно, что заряджение двойного слоя сказывается на величине τ , если переходное время имеет порядок 10^{-3} с . В наших измерениях переходное время на три порядка больше, поэтому влиянием заряджения двойного слоя можно пренебречь. Прямые линии получены в координатах $I - \tau^{-1/2}$ для различных концентраций Nb(V). Также установлено, что значение корня квадратного из переходного времени возрастало линейно с увеличением добавленного в расплав K_2NbF_7 при различных значениях катодной плотности тока. С увеличением катодной плотности тока не наблюдался сдвиг потенциала в отрицательную область. Все выше перечисленные критерии метода хронопотенциометрии указывают на то, что процесс восстановления Nb(V) в Nb(IV) контролируется диффузией.

Обратимый процесс описывается уравнением Санда:

$$I \tau^{1/2} = (n F C D^{1/2} \pi^{1/2} A) / 2 \quad (6)$$

Коэффициенты диффузии Nb(V) находили с помощью уравнения (6) с учетом наклона в координатах $I - \tau^{-1/2}$. Та же процедура была использована для процесса электроокисления Nb(IV) в Nb(V).

Коэффициенты диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) можно определить также с использованием метода хроноамперометрии. Установлена линейная зависимость между величиной тока и обратной величиной от корня

квадратного из времени. Катодный ток для обратимого процесса можно выразить уравнением Коттрелла:

$$I = nFD^{1/2}AC/\pi^{1/2}t^{1/2} \quad (7)$$

Из наклона в координатах $I - t^{-1/2}$ были рассчитаны D комплексов Nb(V) и Nb(IV).

Коэффициенты диффузии Nb(V) и Nb(IV), полученные в расплаве KCl, содержащем K_2NbF_7 , с использованием различных электрохимических методов на электродах из платины и стеклоуглерода представлены в табл. 1. Видно, что значения D Nb(V) и Nb(IV), полученные различными методами, хорошо согласуются друг с другом.

Таблица 1 – Коэффициенты диффузии ($D \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$) комплексов Nb(V) и Nb(IV) в расплаве KCl, полученные с использованием различных электрохимических методов на электродах из стеклоуглерода и платины

Методы	Материал электрода	1073 К		1123 К		1173 К	
		$D_{\text{Nb(V)}}$	$D_{\text{Nb(IV)}}$	$D_{\text{Nb(V)}}$	$D_{\text{Nb(IV)}}$	$D_{\text{Nb(V)}}$	$D_{\text{Nb(IV)}}$
ЛВА	СУ	1.37	1.79	1.79	2.31	2.29	2.93
	Pt	1.37	1.83	1.80	2.34	2.30	2.92
ХП	СУ	1.40	1.81	1.83	2.30	-	2.90
	Pt	1.41	-	1.82	-	2.32	-
ХА	СУ	1.35	-	1.77	-	2.27	2.94
	Pt	1.32	1.82	1.80	2.30	2.32	-

Температурная зависимость коэффициентов диффузии была определена в интервале 973 - 1223 К с учетом всех данных, полученных методами линейной вольтамперометрии, хронопотенциометрии и хроноамперометрии. Коэффициенты уравнения

$$\lg D = -A-B/T \pm \Delta \quad (8)$$

и D при 1100 К для Nb(V) и Nb(IV) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах, содержащих комплексы Nb(V) и Nb(IV), представлены в табл. 2. Энергии активации процесса диффузии (ΔU) для комплексов Nb(V) и Nb(IV) также включены в эту таблицу. Они были рассчитаны по уравнению

$$-\Delta U/2.303R = \partial \lg D / \partial (1/T) \quad (9)$$

Таблица 2 – Коэффициенты A , B и Δ в уравнении (8), коэффициенты диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) при 1100 К и энергии активации процесса диффузии (ΔU) в расплавах хлоридов и фторидов щелочных металлов

Расплав	A	B	Δ	$D \cdot 10^5$, см ² с ⁻¹	ΔU , кДж моль ⁻¹
Комплексы Nb(V)					
NaCl-KCl	2.29	2686	0.04	1.85	51.4
KCl	2.25	2804	0.02	1.59	53.6
CsCl	1.93	3314	0.03	1.14	63.4
NaF-KF	1.91	3406	0.03	0.99	65.1
KF	1.89	3582	0.04	-	68.5
CsF	1.85	3765	0.03	0.53	72.0
Комплексы Nb(IV)					
NaCl-KCl	2.26	2600	0.04	2.38	49.7
KCl	2.23	2702	0.02	2.06	51.7
CsCl	1.86	3253	0.02	1.52	62.2
NaF-KF	1.81	3338	0.03	1.43	63.8
KF	1.80	3461	0.04	-	66.2
CsF	1.78	3588	0.03	0.91	68.6

Как видно из табл. 2, значения D уменьшаются при изменении состава второй координационной сферы от натрия к цезию. Логарифмы коэффициентов диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) линейно зависят от обратной величины радиуса щелочного металла (рис. 2). Подобные изменения связаны с уменьшением контр-поляризующего эффекта при переходе от Na к Cs, что вызывает уменьшение длины связи металл–лиганд в комплексах. Коэффициенты диффузии уменьшаются с увеличением степени окисления, в то время как энергия активации процесса диффузии увеличивается. Таким образом, значения D уменьшаются, а ΔU возрастает с увеличением ионного потенциала диффундирующих частиц. Переход от хлоридно-фторидного к фторидному расплаву приводит к уменьшению D комплексов Nb(V) и Nb(IV) (рис. 2), что обусловлено большей вязкостью фторидных расплавов.

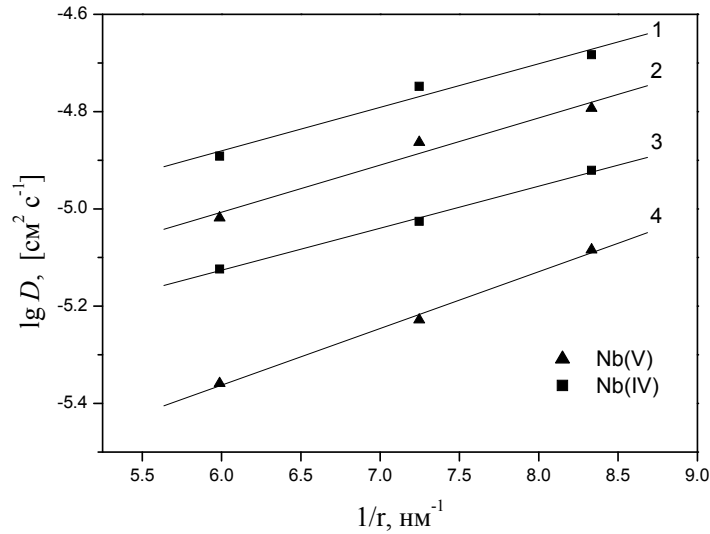


Рисунок 2 – Зависимость коэффициентов диффузии Nb(V) и Nb(IV) от радиуса катионов солевой среды (в координатах $\lg D - 1/r$); $T = 1073$ К; 1, 2 – хлоридно-фторидные расплавы, 3, 4 – фторидные. Значения D в расплаве KF получены экстраполяцией на температуру 1073 К

В четвертой главе описаны результаты исследований стандартных констант скорости переноса заряда для редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в следующих фторидных расплавах: NaF – KF (эвтектика) – K_2NbF_7 (1073 – 1173 К), KF – K_2NbF_7 (1173 – 1223 К) и CsF – K_2NbF_7 (973 – 1173 К) на стеклоуглеродном и платиновом электродах.

Стандартные константы скорости переноса заряда определяли методом Никольсона, который справедлив для квазиобратимых редокс процессов, не осложненных образованием нерастворимого продукта. В его методике, основанной на данных метода циклической вольтамперометрии, установлена корреляция между функцией ψ , связанной с разностью потенциалов катодного и анодного пиков (ΔE_p), и стандартной константой скорости переноса заряда:

$$\psi_T = \frac{k_s (D_{ox} / D_{red})^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{ox} nF v) / RT}}, \quad (10)$$

где $\alpha=0.5$, электрокинетический коэффициент переноса.

Для расчета стандартной константы скорости переноса заряда необходимо данные ΔE_p и ψ , приведенные для температуры 298 К, пересчитать на рабочую температуру. Пересчет производился по уравнениям:

$$(\Delta E_p)_{298} = \frac{(\Delta E_p)_T 298}{T}, \quad (11)$$

$$\psi_T = \psi_{298} \sqrt{\frac{T}{298}} \quad (12)$$

Значения функции ψ_T , полученные по уравнениям (11) и (12), позволяли с использованием зависимости (10) и величин коэффициентов диффузии рассчитать стандартные константы скорости переноса заряда для редокс пары Nb(V)/Nb(IV).

Типичные циклические вольтамперограммы для редокс пары Nb(V)/Nb(IV), полученные на стеклографитовом электроде в расплаве NaF – KF (эвтектика) – K₂NbF₇ при различных скоростях поляризации представлены на рис. 3. Аналогичные вольтамперограммы были получены во всех исследуемых солевых расплавах.

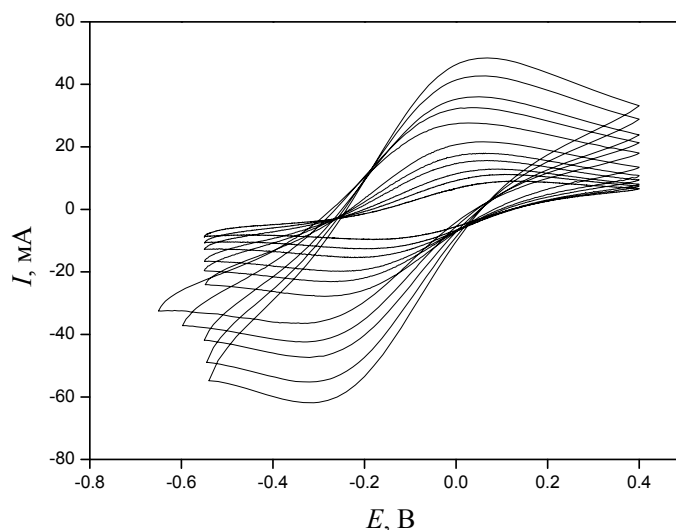


Рисунок 3 – Циклические вольт-амперные кривые первой стадии электровосстановления ниобия (1), полученные на электроде из стеклоуглерода в расплаве NaF – KF (эвтектика) – K₂NbF₇; $T=1123$ К; $C_{(K_2NbF_7)} = 1.964 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³; скорость поляризации, В·с⁻¹: 0.050 (внутренняя кривая); 0.075; 0.100; 0.150; 0.200; 0.300; 0.500; 0.750; 1.000; 1.500; 2.000 (наружная кривая)

Для доказательства квазиобратимости редокс процессов были использованы диагностические критерии вольтамперометрии. Установлено, что в расплавах хлоридов и фторидов щелочных металлов ток пика электровосстановления (1), по крайней мере до $\nu = 0.2$ В с⁻¹, был прямо пропорционален корню квадратному из скорости поляризации, в то время как потенциал пика не зависел от скорости поляризации до значений $\nu = 0.2$ В с⁻¹. Ток пика линейно зависел от концентрации K₂NbF₇. Потенциостатический электролиз при потенциалах катодного пика не приводил к образованию на

электроде твердой фазы и электрод не претерпевал видимых изменений. Согласно теории линейной вольтамперометрии, в изученных солевых системах до скорости поляризации 0.2 В с^{-1} электродный процесс (1) контролируется скоростью диффузии с образованием растворимого в расплаве продукта.

Показано, что на графиках зависимости тока пика от корня квадратного из скорости поляризации при $\nu > 0.5 \text{ В с}^{-1}$ наблюдается отклонение экспериментальных точек от прямой, исходящей из начала координат, что может указывать на переход процесса от обратимого к квазиобратимому. Для доказательства квазиобратимости электродного процесса при $\nu > 0.5 \text{ В с}^{-1}$ были использованы дополнительные диагностические критерии. Криволинейная зависимость потенциала пика от логарифма скорости изменения потенциала (для необратимого процесса характерна линейная зависимость в указанных координатах), а также бóльшая разница между потенциалами анодного и катодного пиков, чем расчетная величина для обратимой электродной реакции указывают на квазиобратимость процесса (1).

Стандартные константы скорости переноса заряда при различных скоростях поляризации, полученные на электродах из стеклоуглерода и платины во фторидных расплавах представлены на рис. 4.

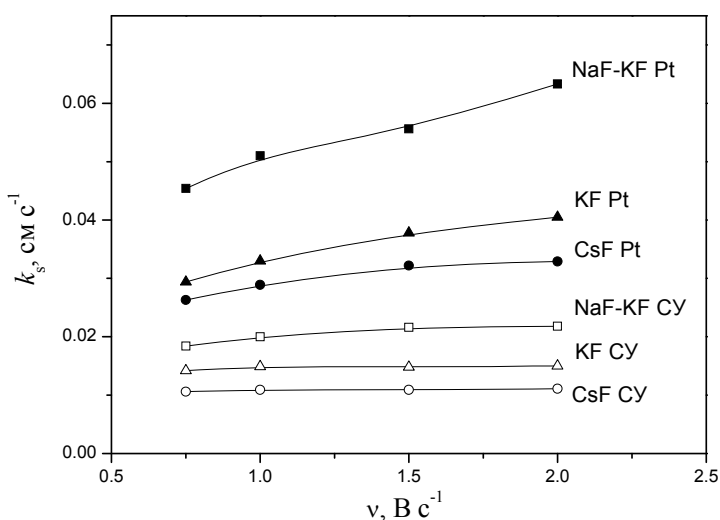


Рисунок 4 – Стандартные константы скорости переноса заряда при различных скоростях поляризации на стеклоуглеродном и платиновом электродах во фторидных расплавах. $T=1173 \text{ К}$

Из рис. 4 видно, что стандартные константы скорости переноса заряда возрастают при замене электрода из стеклоуглерода на платиновый электрод. Из теории механизма элементарного акта известно, что в общем случае влияние

природы материала электрода на скорость стадии разряда-ионизации обусловлено как изменением строения двойного слоя, так и различием в энергиях адсорбции реагирующих веществ и продуктов реакции на разных материалах. В нашем случае на основании диагностических критериев метода линейной вольтамперометрии установлено, что ни реагирующее вещество, ни продукт реакции не проявляют специфической адсорбции. Таким образом, более высокие значения k_s на электроде из платины по сравнению с электродом из стеклоуглерода связаны с изменением строения двойного электрического слоя при переходе от одного материала к другому.

Температурные зависимости k_s в координатах $\lg k_s - 1000/T$, полученные на электродах из стеклоуглерода и платины представлены на рис. 5.

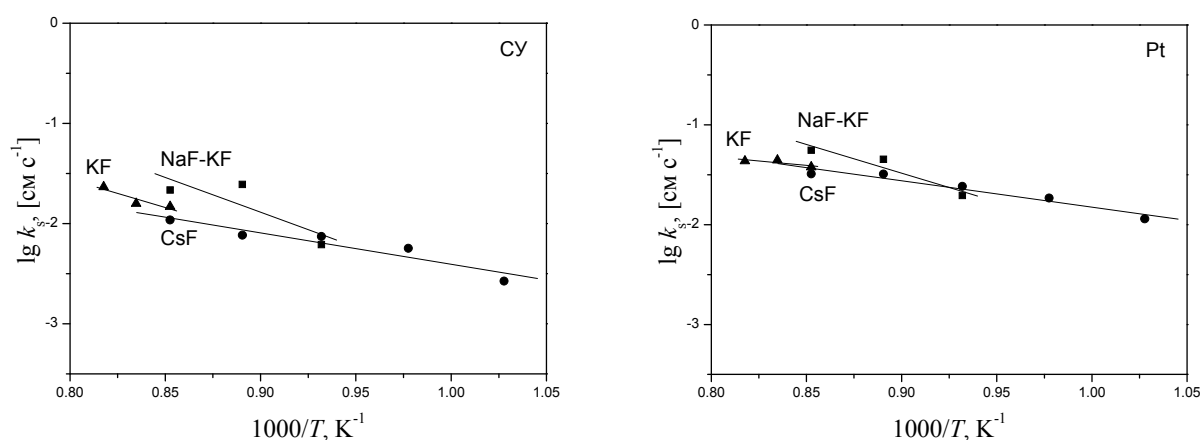


Рисунок 5 – Зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от температуры в координатах $\lg k_s - 1000/T$, полученные на катоде из стеклоуглерода и платины во фторидных расплавах. Скорость поляризации 1.5 В с^{-1}

Из рис. 5 видно, что стандартные константы скорости переноса заряда возрастают с повышением температуры. Возрастание значений k_s с ростом температуры связано со снижением высоты потенциального барьера для процесса переноса электрона. Из рис. 4 и 5 следует, что в изученном интервале температур в зависимости от состава второй координационной сферы величины k_s изменяются в следующей последовательности: $k_s (\text{CsF}) < k_s (\text{KF}) < k_s (\text{NaF} - \text{KF})$.

В пятой главе описаны результаты исследований стандартных констант скорости переноса заряда для редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридно-фторидных системах на электродах из стеклоуглерода и платины.

Методом циклической вольтамперометрии определены k_s редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в расплавах NaCl – KCl (эквимольная смесь) – K₂NbF₇ (973 – 1123 К), KCl – K₂NbF₇ (1073 – 1173 К), CsCl – K₂NbF₇ (973 – 1123 К).

Исследована зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от температуры на различных электродах.

Изучено влияние материала рабочего электрода на кинетику редокс реакции при различных скоростях поляризации. Показано, что значения k_s , полученные на электроде из платины, выше, чем значения k_s на стеклоуглеродном электроде. Подобная закономерность характерна для всех исследованных систем.

На рис. 6 представлены температурные зависимости стандартных констант скорости переноса заряда, полученные в расплавах с различным составом внешнесферных катионов.

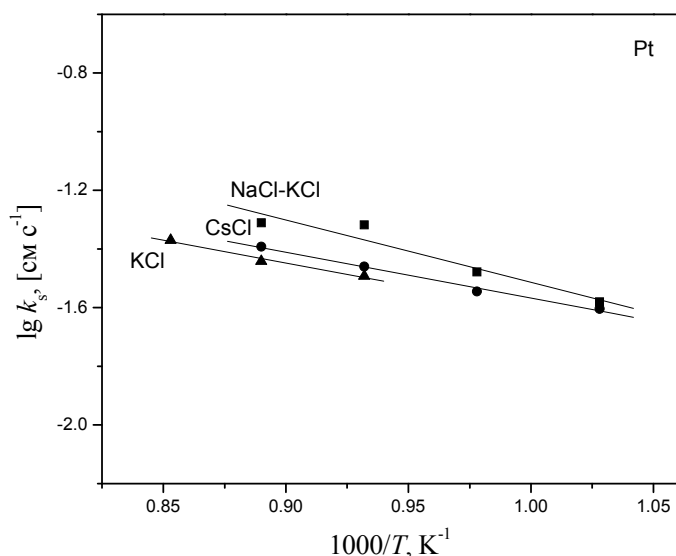


Рисунок 6 – Зависимость k_s от температуры на катоде из платины в хлоридно-фторидных расплавах. Скорость поляризации 1.5 В с⁻¹

Установлен следующий необычный ряд изменения констант скорости переноса заряда: k_s (KCl) < k_s (CsCl) < k_s (NaCl – KCl). Такой же ряд изменения k_s от состава второй координационной сферы получен и при использовании рабочего электрода из платины.

Одной из причин наблюдаемого изменения констант скорости переноса заряда в ряду внешнесферных катионов может являться немонокотонное изменение в этом ряду энергий активации переноса электрона, значения которых, в свою очередь, определяются величинами энергий реорганизации комплексных частиц. Имея для последних квантово-химическую оценку,

можно затем оценить и значения энергий активации переноса заряда (E_{act}) по формуле Маркуса. Такой подход является широко распространенным. Причем под комплексной частицей в данном случае следует понимать комплекс NbF_7^{2-} вместе со своей внешнесферной (ВС) оболочкой, состоящей из катионов щелочного металла.

В данной работе расчеты проведены для комплексов Nb(IV) и Nb(V) с учетом внешнесферной оболочки, т.е. для частиц типа $n\text{M}^+ \cdot \text{NbF}_7^{2-}$ и $n\text{M}^+ \cdot \text{NbF}_7^{3-}$, где M – Na, K, Cs и n – число внешнесферных катионов (n=1-6). При n>6 частицы становятся нестабильными.

Наиболее вероятным является перенос электрона на частицу $4\text{M}^+ \cdot \text{NbF}_7^{2-}$ с последующим переходом восстановленной формы $4\text{M}^+ \cdot \text{NbF}_7^{3-}$ к составу $5\text{M}^+ \cdot \text{NbF}_7^{3-}$. На рис. 7 приведены структуры комплексов Nb (с калием во второй координационной сфере) до и после электровосстановления в хлоридно-фторидном расплаве.

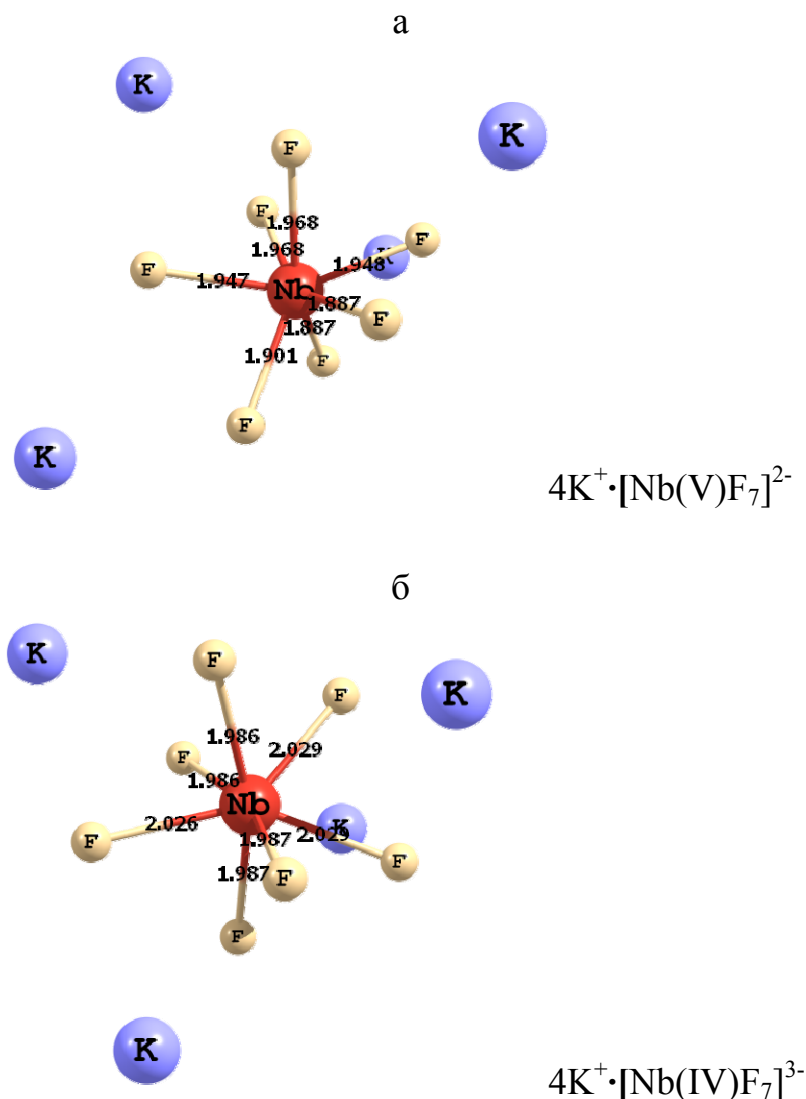


Рисунок 7 – Структуры комплексов Nb до электровосстановления (а) и после (б) в расплаве $\text{KCl} - \text{K}_2\text{NbF}_7$

Из этого рисунка видно, что в процессе переноса электрона происходит заметное удлинение связей Nb-F, отражающее влияние эффекта Яна-Теллера, но полной диссоциации не наблюдается. Расчеты, выполненные с помощью квантово-химической программы PC Gamess/Firefly *ab initio* методом, показали, что величины энергий активации переноса заряда действительно могут меняться немонотонно в ряду Na-K-Cs - в соответствии с соотношением энергий реорганизации. А это, в свою очередь, приводит к немонотонному изменению констант скорости переноса заряда, наблюдаемому экспериментально.

В шестой главе представлены результаты исследований стандартных констант скорости переноса заряда для редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридных расплавах следующего состава: NaCl – KCl (эквимольная смесь) – NbCl₅ (973 – 1123 К), KCl – NbCl₅ (1073 – 1173 К) и CsCl – NbCl₅ (973 – 1123 К) на стеклоуглеродном и платиновом электродах.

Изучено влияние второй координационной сферы на k_s редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридных расплавах (рис. 8). В расплаве NaCl – KCl (эквимольная смесь) – NbCl₅ даже при максимальной скорости поляризации ($\nu = 2.0 \text{ В с}^{-1}$) процесс электровосстановления Nb(V) до Nb(IV) является обратимым и определение k_s не представляется возможным.

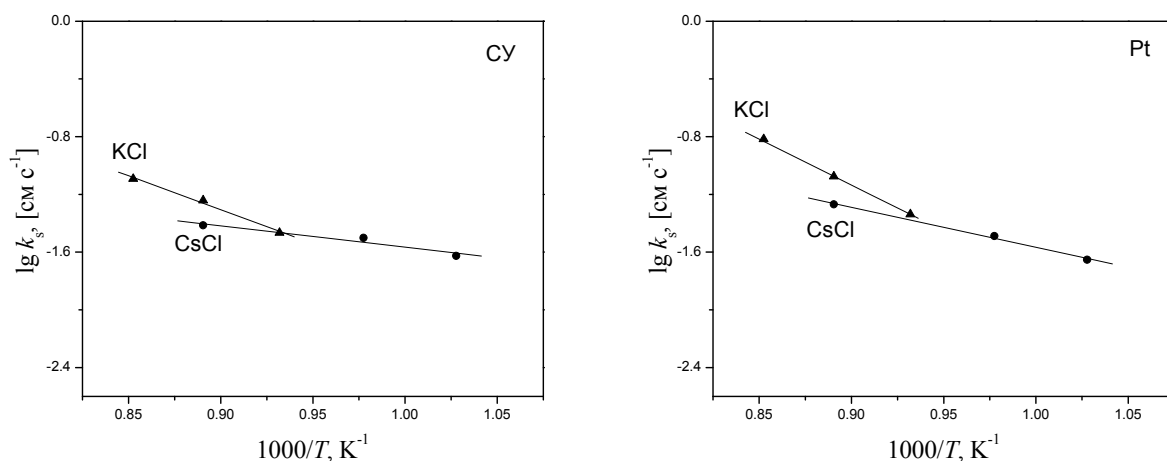


Рисунок 8 – Зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от температуры в координатах $\lg k_s - 1000/T$, полученные на катодах из стеклоуглерода и платины в хлоридных расплавах. Скорость поляризации 1.5 В с^{-1}

Наблюдается рост значений k_s при увеличении температуры как при использовании рабочего электрода из стеклоуглерода, так и из платины.

Исследовано влияние материала рабочего электрода на кинетику редокс реакции при различных скоростях развертки потенциала. Показано, что значения k_s , полученные на электроде из платины, выше, чем значения k_s на стеклоуглеродном электроде.

В седьмой главе приведен анализ экспериментальных данных по влиянию состава первой координационной сферы на k_s для редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридных, хлоридно-фторидных и фторидных расплавах на электродах из стеклоуглерода и платины.

Влияние первой координационной сферы на k_s в хлоридном, хлоридно-фторидном и фторидном расплавах, содержащих цезий, отражено на рис. 9.

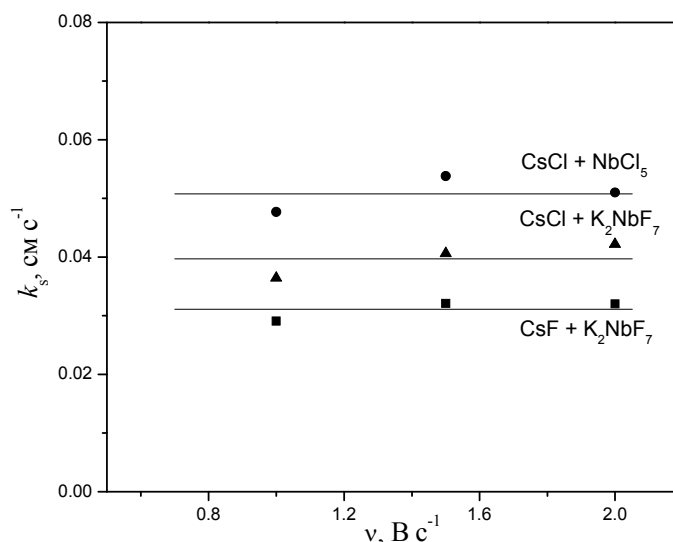


Рисунок 9 – Зависимости k_s от скорости поляризации в хлоридном, хлоридно-фторидном и фторидном расплавах, содержащих цезий. Рабочий электрод: Pt; $T=1123$ К

Следующая зависимость: k_s (фторидные расплавы) < k_s (хлоридно-фторидные расплавы) < k_s (хлоридные расплавы), как функция состава первой координационной сферы, получена как на электроде из стеклоуглерода, так и из платины. Аналогичные данные получены также в хлоридном, хлоридно-фторидном и фторидном расплавах, на основе натрия с калием и калия.

Согласно исследованию Мацуды-Аябе электрохимический процесс является квазиобратимым, если:

$$10^{-2(1+\alpha)} < k_s / (DnFv/RT)^{1/2} < 15 \quad (13)$$

Неравенство (13) получено при предположении $D_{Nb(V)} = D_{Nb(IV)} = D$. При сравнении экспериментальных и рассчитанных по уравнению (13) значений k_s

можно сделать вывод, что в галогенидах щелочных металлов перенос заряда между комплексами Nb(V) и Nb(IV) протекает квазиобратимо, с преобладанием диффузионного контроля.

ВЫВОДЫ

1. Определены коэффициенты диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) в расплавленных солях галогенидов щелочных металлов. Установлено, что D , полученные разными электрохимическими методами: вольтамперометрии, хронопотенциометрии и хроноамперометрии хорошо согласуются друг с другом.
2. Показано, что D уменьшаются при изменении состава второй координационной сферы от натрия к цезию. Логарифмы коэффициентов диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) линейно зависят от обратной величины радиуса щелочного металла. Коэффициенты диффузии уменьшаются с увеличением степени окисления, в то время как энергия активации процесса диффузии увеличивается. Переход от хлоридно-фторидного к фторидному расплаву приводит к уменьшению D комплексов Nb(V) и Nb(IV), что обусловлено большей вязкостью фторидных расплавов.
3. С использованием метода циклической вольтамперометрии определены стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в различных расплавах и температурных интервалах на электродах из стеклоуглерода и платины.
4. Установлено влияние состава второй и первой координационной сферы на k_s :
 - показано, что значения k_s изменяются в ряду натрий-калий-цезий следующим образом: Cs < K < Na, исключая хлоридно-фторидные расплавы, где наблюдается последовательность: K < Cs < Na;
 - следующая зависимость: k_s (фторидные расплавы) < k_s (хлоридно-фторидные расплавы) < k_s (хлоридные расплавы), как функция состава первой координационной сферы, получена на электродах из стеклоуглерода и платины.
5. Определено, что величины k_s возрастают с повышением температуры и при переходе от электрода из стеклоуглерода к электроду из платины.
6. Установлено, что в галогенидах щелочных металлов перенос заряда между комплексами Nb(V) и Nb(IV) протекает квазиобратимо, с преобладанием диффузионного контроля.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Попова, А.В. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в эквимольном NaCl-KCl / А.В. Попова, С.А. Кузнецов // Электрохимия. – 2008. - Т. 44, № 8. - С. 992-997.
2. Попова, А.В. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридно-фторидных расплавах: экспериментальные и расчетные методы / А.В. Попова, В.Г. Кременецкий, В.В. Соловьев, Л.А. Черненко, О.В. Кременецкая, А.Д. Фофанов, С.А. Кузнецов // Электрохимия. - 2010. - Т. 46, № 6. - С. 714-722.
3. Кузнецов, С.А. Необычное влияние второй координационной сферы на стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридно-фторидных расплавах / С.А. Кузнецов, В.Г. Кременецкий, А.В. Попова, О.В. Кременецкая, академик В.Т. Калинин // ДАН. - 2009. - Т. 428, № 6. - С. 770-773.
4. Попова, А.В. Коэффициенты диффузии комплексов Nb(V) и Nb(IV) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах / А.В. Попова, С.А. Кузнецов // Расплавы. – 2010. - № 2. - С. 32-43.
5. Попова, А.В. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) во фторидных расплавах / А.В. Попова, С.А. Кузнецов // Электрохимия. – 2012. - Т. 48, № 1. - С. 102-107.
6. Popova, A.V. Standard Rate Constants of Charge Transfer for the Nb(V)/Nb(IV) Redox Couple in CsCl-K₂NbF₇ Melt / A.V. Popova, S.A. Kuznetsov // ECS Transaction. - 2009. - Iss. (16)49. - P. 375-382.
7. Popova, A.V. Electrochemistry of the Nb(V)/Nb(IV) Redox Couple in the KCl-K₂NbF₇ Melt / A.V. Popova, S.A. Kuznetsov // ECS Transaction. - 2010. - Iss. (7)33. - P. 257-271.
8. Попова, А.В. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в эквимольной смеси NaCl-KCl / А.В. Попова // В кн. Научно-практические проблемы химии и технологии комплексного использования минерального сырья Кольского полуострова. Апатиты. КНЦ РАН. - 2007. - С. 135-139.
9. Попова, А.В. Влияние второй координационной сферы и материала электрода на стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах / А.В. Попова, С.А. Кузнецов // Тез. докл. XIV Российской конференции (с международным участием) по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, в 2 томах, 10-14 сентября 2007 г.,

- Екатеринбург: Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2007. - Т. 1. - С. 162.
10. Кременецкий, В.Г. Анализ влияния внешнесферных катионов на стандартную константу скорости переноса заряда фторидных комплексов ниобия в хлоридных расплавах / В.Г. Кременецкий, А.В. Попова, С.А. Кузнецов // Тез. докл. XIV Российской конференции (с международным участием) по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, в 2 томах, 10-14 сентября 2007 г., Екатеринбург: Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2007 г., - Т. 1. - С. 103.
 11. Кременецкий, В.Г. *Ab initio* оценка энергий активации переноса электрона на хлоридно-фторидные комплексы ниобия (V) / В.Г. Кременецкий, А.В. Попова, С.А. Кузнецов // Тез. докл. IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. ФАГРАН-2008», 6-9 октября 2008 г., Воронеж. 2008. - С. 127.
 12. Popova, A.V. Diffusion Coefficients of Nb(V) and Nb(IV) Complexes in Halide Melts / A.V. Popova, S.A. Kuznetsov // “EUCHEM 2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids”, 24-29.08.2008. - Copenhagen, Denmark. - P. 125.
 13. Popova, A.V. Influence of Second Coordination Sphere on the Standard Rate Constants of Charge Transfer for the Nb(V)/Nb(IV) Redox Couple in Chloride-Fluoride Melts / A.V. Popova, V.G. Kremenetsky, L.A. Chernenko, V.V. Soloviev, S.A. Kuznetsov // “EUCHEM 2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids”, 24-29.08.2008. - Copenhagen, Denmark. - P. 211.
 14. Popova, A.V. Standard Rate Constants of Charge Transfer for the Nb(V)/Nb(IV) Redox Couple in KCl-K₂NbF₇ Melt / A.V. Popova, S.A. Kuznetsov // Book of Abstracts 8th conference on Solid State Chemistry Slovak Republic, July 6-11, 2008. - Bratislava - P. 66.
 15. Popova, A.V. Standard rate constants of charge transfer for the Nb(V)/Nb(IV) redox couple in CsCl-K₂NbF₇ melt / A.V. Popova, S.A. Kuznetsov // Abstracts of 214 Meeting of the Electrochemical Society, October 12-17, 2008. - Honolulu, Hawaii. - P. 972.
 16. Popova, A.V. Standard rate constants of charge transfer for the Nb(V)/Nb(IV) redox couple in fluoride melts / A.V. Popova, S.A. Kuznetsov // Conference on Molten Salts and Ionic Liquids EUCHEM-2010, March 14-19, 2010. - Bamberg, Germany. - P. 152.

17. Popova, A.V. Electrochemistry of the Nb(V)/Nb(IV) redox couple in the KCl-K₂NbF₇ melt / A.V. Popova, S.A. Kuznetsov // Abstracts of 218 Meeting of the Electrochemical Society, October 10-15, 2010. - Las-Vegas, USA. - P. 621.
18. Попова, А.В. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах / А.В. Попова, С.А. Кузнецов // Тез. докл. XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), 13-19 сентября, 2010 г., Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2010. - Т. 1. - С. 264-265.
19. Popova, A.V. Experimental and calculation investigations of the second coordination sphere influence on the standard rate constants of charge transfer for the Nb(V)/Nb(IV) redox couple in chloride-fluoride melts / A.V. Popova, V.G. Kremenetsky, O.V. Kremenetskaya, A.D. Fofanov, S.A. Kuznetsov // Abstracts. 9th International Frumkin Symposium. Electrochemical technologies and materials for XXI century. Moscow, October 24-29, 2010. - P. 43.
20. Попова, А.В. Коэффициенты диффузии комплексов ниобия и стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах / А.В. Попова, С.А. Кузнецов // Тез. докл. Всероссийской конференции "Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов", 28 ноября-1 декабря 2010 г., Апатиты. 2010. - С. 137-138.
21. Popova, A.V. Influence of the First Coordination Sphere on the Standard Rate Constants of Charge Transfer for the Nb(V)/Nb(IV) Redox Couple in Alkali Halide Melts / A.V. Popova, S.A. Kuznetsov // 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology (MS 9), June 5 - 9, 2011. - Trondheim, Norway. - P. 54.