

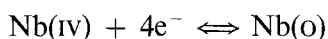
Comportement électrochimique de NbCl₅ en milieu NaCl–KCl pur et additionne d'ions fluorure

A. KHALIDI, J. BOUTEILLON*

Centre de Recherche en Electrochimie Minérale et en Génie des Procédés, U. A. au CNRS 1212, B. P. 75, Domaine Universitaire, 38402 Saint Martin d'Hères, France

Received 27 May 1992; revised 8 October 1992

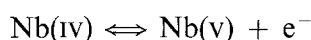
Dans le domaine de température 700–800°C, les solutions d'ions niobium obtenues par addition de NbCl₅ dans le mélange équimolaire NaCl–KCl, sont réduites jusqu'au métal en une seule étape:



Cet échange est réversible, il lui correspond le potentiel standard apparent:

$$E'_{\text{Nb(IV)/Nb}} = -0.64 \text{ V(Ag-AgCl)} \pm 0.01 \text{ V}$$

Les espèces Nb(IV) sont oxydées selon le processus réversible:

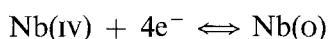


Le potentiel standard apparent associé est:

$$E'_{\text{Nb(V)/Nb(IV)}} = +0.74 \text{ V(Ag-AgCl)} \pm 0.05 \text{ V}$$

L'ajout d'ions fluorure déstabilise le complexe NbCl₆²⁻ au profit du complexe NbF₆²⁻. Ceci se traduit par un déplacement du pic cathodique vers des potentiels plus cathodiques mais le mécanisme de réduction comporte toujours une seule étape mettant en jeu quatre électrons. Dans ces milieux des dépôts de niobium métallique ont été obtenus caractérisés par rayon X.

In the 700–800°C temperature range, NbCl₅ solutions in equimolar NaCl–KCl mixtures are reduced to the metal through a single step:



This exchange is reversible and the corresponding apparent standard potential is:

$$E'_{\text{Nb(IV)/Nb}} = -0.64 \text{ V(Ag-AgCl)} \pm 0.01 \text{ V}$$

The Nb(IV) species are oxidized according to the following reversible process:



The associated apparent standard potential is:

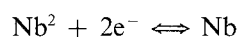
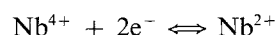
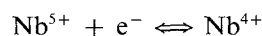
$$E'_{\text{Nb(V)/Nb(IV)}} = +0.74 \text{ V(Ag-AgCl)} \pm 0.05 \text{ V}$$

The addition of fluoride ions destabilizes the NbCl₆²⁻ complex and yields the NbF₆²⁻ complex. The cathodic peak potential moves toward more cathodic potentials, but the reduction mechanism still involves a single step with four electrons exchanged. In these media, metallic niobium deposits have been obtained, and characterized through X-ray analysis.

1. Introduction

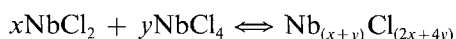
Malgré les nombreuses études de l'élaboration du niobium par voie électrolytique en milieu chlorure et chloro-fluorure fondus [1–8], les mécanismes proposés restent divergents. Kuznetsov et coll [8] ont ainsi proposé pour la réduction des solutions LiCl–KCl–

NbCl₅, entre 400 et 630°C, un mécanisme comportant trois étapes d'échange électronique:

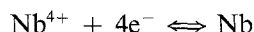
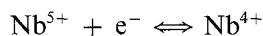


* Université Joseph Fourier, Grenoble, France

avec une réaction chimique secondaire de formation de 'clusters' peu solubles:



Au delà de 630°C, Nb^{2+} ne se forme plus, et Nb^{4+} est réduit jusqu'au métal en une seule étape. D'autres auteurs [6] ont proposé, dans le mélange NaCl-KCl-NbCl_5 à 800°C, un mécanisme plus simple:



Le but de ce travail, effectué dans le cadre de l'ARC 'Procédés de métallurgie extractive utilisant les sels fondus', est l'étude du mécanisme d'oxydo-réduction des ions niobium en milieu NaCl-KCl-NbCl_5 pur et additionné d'ions F^- en vue d'obtenir et de caractériser des dépôts de niobium métallique.

2. Techniques expérimentales

2.1. Préparation du solvant

Le mélange équimolaire NaCl-KCl est préparé à partir des produits Prolabo 'pour analyse' selon le mode opératoire mis au point par Taoumi [9]. Les mélanges avec les autres sels (NaF ou KF), préalablement déshydratés, sont réalisés en boîte à gants, sous atmosphère d'argon. L'électrolyte est placé dans un creuset en graphite (Vicarb TS 1792) juste avant l'introduction dans la cellule.

Les impuretés métalliques contenues dans le solvant sont éliminées par préélectrolyse, à 700°C, entre une cathode de nickel et une anode de graphite (durée: 12 h, densité le courant: 3 mA cm^{-2}). Le domaine de potentiel utilisable, déterminé avec une électrode de carbone vitreux pour la limite anodique et de tungstène pour la limite cathodique, est voisin de 2.3 V à 750°C.

2.2. Soluté

Le pentachlorure de niobium (Alfa) est introduit dans la solution sous forme de pastilles. Celles-ci sont préparées sous argon, en boîte à gants: chaque pastille est pesée, introduite dans un tube en pyrex fermé d'un côté par un rodage 'SVL' et de l'autre côté par un robinet, puis transférée vers le sas d'introduction des additions.

2.3. Dispositif expérimental et électrodes

Le dispositif expérimental a été décrit précédemment [9]. Pour atténuer la corrosion des parties métalliques par les vapeurs de NbCl_5 , et par le chlore formé au cours de l'oxydation du solvant, celles-ci sont recouvertes d'un film de nitrure de bore avant chaque manipulation. De même la partie supérieure des creusets est prolongée par une gaine de graphite fermée par un couvercle de nitrure de bore, percé de trous permettant le passage des électrodes.

L'électrode de travail est un fil de tungstène de

diamètre 1 mm, ou un bâtonnet de carbone vitreux (Carbone Lorraine V.25) de 3 mm de diamètre, inséré dans un embout de graphite. L'amenée de courant est un fil métallique gainé par un tube de quartz, lui-même contenu dans une gaine en monel et recouvert d'un film de nitrure de bore.

Les potentiels sont mesurés, sauf indication contraire, par rapport à celui d'une électrode de référence Ag/AgCl . L'électrolyte de référence est une solution, $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de chlorure d'argent dans le mélange équimolaire NaCl-KCl , contenue dans une boule en quartz à paroi mince.

3. Résultats

3.1. Comportement électrochimique des solutions de NbCl_5 en milieu NaCl-KCl fondu

3.1.1. Identification des étapes d'oxydo-réduction.

Electrode de carbone vitreux. Le voltampérogramme (Fig. 1), typique du comportement d'une électrode de carbone vitreux dans le mélange NaCl-KCl-NbCl_5 fondu à 750°C, montre que la réduction des solutions d'ions niobium jusqu'au métal s'effectue en une seule étape (D) caractérisée par une surtension de cristallisation. Lors de l'inversion du sens de balayage, on observe un pic (D') correspondant à la réoxydation du métal et un couple d'oxydo-réduction (G/G') proche du dégagement du chlore. Les mêmes phénomènes sont observables sur les chronopotentiogrammes.

Electrode de tungstène. Le voltampérogramme de la Fig. 2 est caractéristique du comportement d'une électrode de tungstène dans NaCl-KCl-NbCl_5 à 700°C. La réduction des solutions d'ions niobium jusqu'au métal à partir du potentiel d'abandon s'effectue en une seule étape (LL') précédée d'une augmentation progressive du courant (MM') indiquant soit la formation d'un alliage avec le tungstène (le diagramme de phase Nb/W [10] comporte une solution solide à très haute température), soit le dépôt d'une couche d'espèces peu solubles.

L'étude chronopotentiométrique confirme l'existence d'une seule étape cathodique et conforte l'hypothèse de formation d'un alliage Nb/W .

3.1.2. Etude cinétique des étapes d'oxydo-réduction.

Couple (D/D'). Sur la Fig. 3, on constate d'une part que le potentiel du pic D évolue vers des valeurs plus négatives quand on augmente la vitesse de balayage du potentiel. Ce comportement peut être expliqué par l'intervention d'une chute ohmique, et/ou par l'irréversibilité du transfert électronique. D'autre part, on vérifie que la densité de courant de pic D, i_{pD} , est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel, ce qui indique que les espèces niobium arrivent à l'électrode par diffusion.

L'allure des pics D et D' montre à nouveau que le

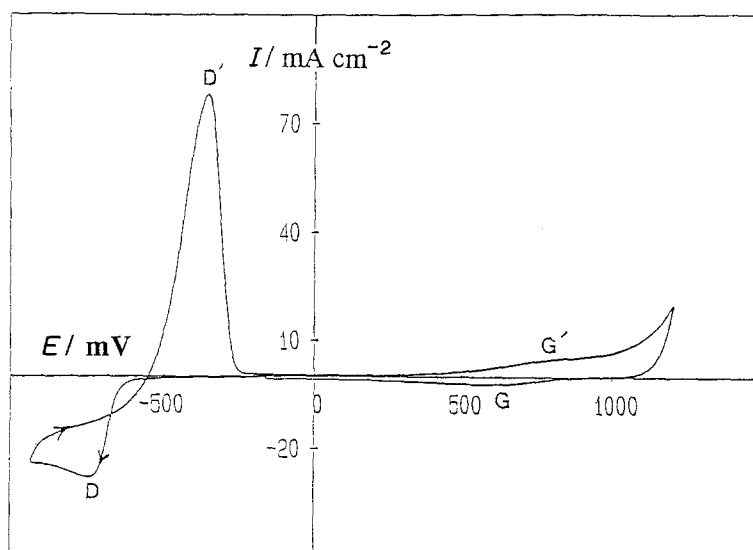


Fig. 1. Voltampérogramme tracé sur électrode de carbone vitreux à 750°C dans le mélange NaCl-KCl-NbCl₅. $c = 0.13$ M; $v = 0.5$ V s⁻¹. Cycle: -0.17 V \rightarrow -0.95 V \rightarrow $+1.35$ V \rightarrow -0.17 V/réf.

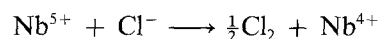
produit de réduction correspondant au pic D est insoluble; ceci est confirmé par l'égalité des quantités de courant cathodique et anodique ($Q_A = Q_C = 1, 2$ C cm⁻²). L'analyse aux rayons-X des produits formés, par électrolyse dans le domaine de potentiel du pic D ($E = -0.7$ V/réf.), correspond à la présence de niobium métal.

La Fig. 4 représente l'évolution des chronopotentiogrammes tracés sur une électrode de tungstène en fonction de la densité de courant. Les écarts entre les paliers des chronopotentiogrammes sont attribués à la différence d'importance de la chute ohmique. L'invariance du produit $it^{1/2}$ (loi de Sand) observé sur la Fig. 5(a), prouve que la diffusion contrôle la cinétique de la réaction. La variation du potentiel en fonction de $\ln((\sqrt{\tau} - \sqrt{t})/\sqrt{\tau})$, Fig. 5(b), est linéaire dans le domaine de potentiel $-0.6/-0.57$ V. La pente de la droite obtenue, égale à 0.018 V decade⁻¹ correspond à un échange réversible de 4.5 électrons.

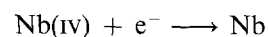
Dans ces conditions, l'extrapolation de la droite à l'origine donne un potentiel d'équilibre du couple D/D'

$$E_{th} = -0.56 \text{ V/réf} \pm 0.01 \text{ V.}$$

Les travaux de Gaune-Escard et Bogacz [11], ont montré que les ions niobium de degré d'oxydation +5 ne sont pas stables dans un électrolyte présentant un excès d'ions chlorure. Ils réagissent spontanément avec les ions chlorures selon la réaction:



Dans ces conditions, nous pouvons attribuer le couple D/D' à la réaction:



Couple (G/G'). Cet échange, n'est observable que sur électrode de carbone vitreux. La Fig. 6 représente une série de voltampérogrammes, caractéristiques de cet

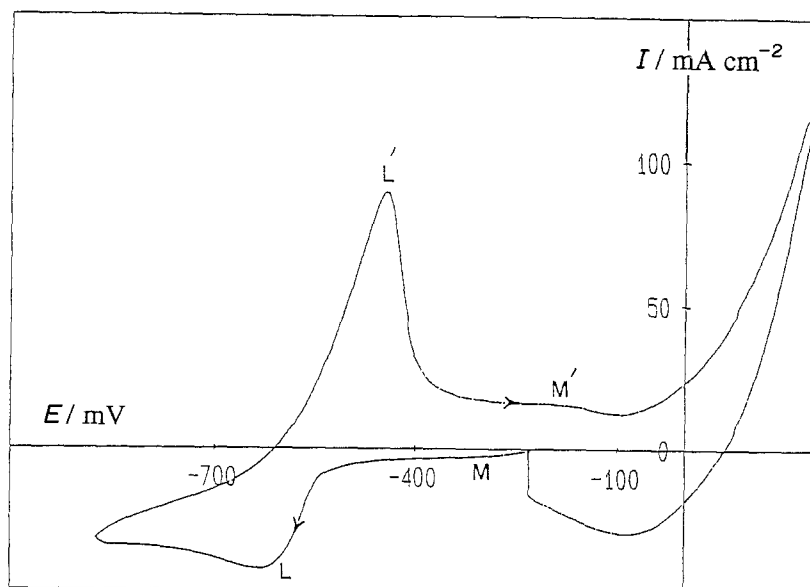


Fig. 2. Voltampérogramme tracé sur électrode de tungstène à 700°C dans le mélange NaCl-KCl-NbCl₅. $c = 0.13$ M; $v = 0.5$ V s⁻¹. Cycle: -0.23 V \rightarrow -0.85 V \rightarrow $+0.18$ V \rightarrow -0.23 V/réf.

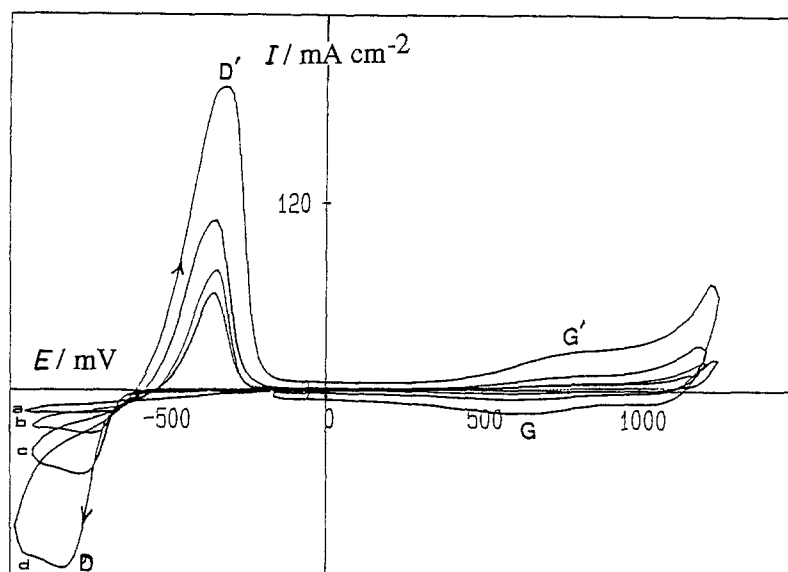
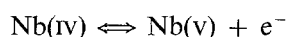


Fig. 3. Voltampérommes tracés à différentes vitesses de balayage sur électrode de carbone vitreux à 750°C dans le mélange NaCl-KCl-NbCl₅. $c = 0.13\text{ M}$; $v/\text{V s}^{-1}$: (a) 0.1, (b) 0.4, (c) 1.6 et (d) 6.4.

échange, tracés sur électrode de carbone vitreux à 750°C. Ils indiquent que le couple (G/G') correspond à un échange entre espèces solubles. La densité du courant de pic est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage. L'écart entre potentiels de pic anodique et cathodique, ($E_{pa} - E_{pc} = +0.22\text{ V} \pm 0.05\text{ V}$), estimé sur les voltampérommes, varie peu avec la vitesse et est proche de la valeur théorique calculée, $+0.196\text{ V}$, dans le cas d'un transfert réversible d'un électron entre espèces solubles à 750°C; on peut donc écrire l'échange G/G':



Il lui correspond un potentiel de demi vague

$$E_{1/2} = +0.74 \pm 0.05\text{ V/réf.}$$

3.2. Influence de la température

Nous avons observé que la variation de la température

de 700 à 800°C ne modifie pas fondamentalement le mécanisme global d'oxydo-réduction des ions niobium dans le mélange NaCl-KCl-NbCl₅. Toutefois, sur électrode de carbone vitreux nous avons observé une réversibilité croissante lorsque la température augmente, tandis que sur une électrode de tungstène on note, outre l'augmentation de la densité du courant précédant le pic cathodique principal, une tendance croissante à l'irréversibilité du couple Nb(IV)/Nb.

3.3. Influence de l'ajout des ions fluorure au mélange NaCl-KCl-NbCl₅

Les ions fluorure sont introduits dans l'électrolyte par addition de fluorure de sodium. Nous examinons l'influence de la présence de ces ions sur la nature des complexes formés et sur le mécanisme de réduction des solutions d'ions niobium.

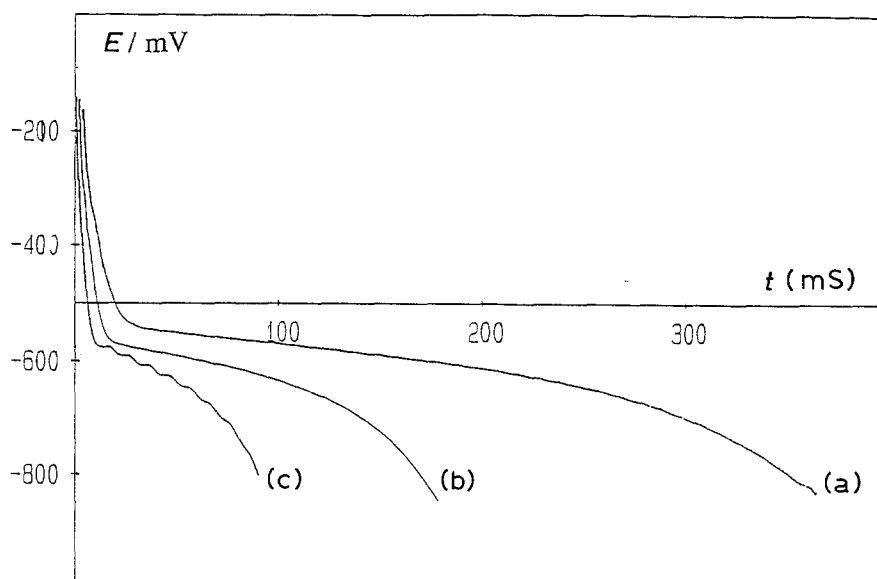


Fig. 4. Chronopotentiogrammes cathodiques tracés sur électrode de tungstène à 700°C; $c = 0.17\text{ M}$; $|i|/\text{mA cm}^{-2}$: (a) 23.6, (b) 33.4 et (c) 48.0.

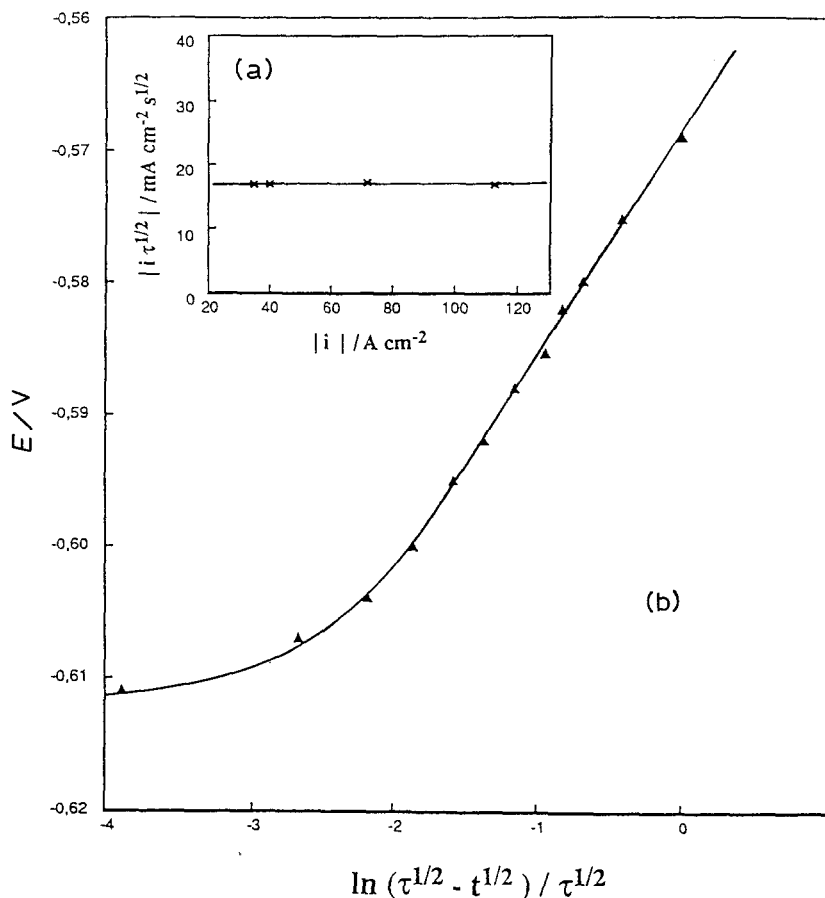


Fig. 5. (a) Vérification de la loi de sand, et (b) analyse logarithmique du chronopotentiogramme dans l'hypothèse de la formation d'un produit insoluble.

3.3.1. *Etude phénoménologique.* En présence d'ions fluorure, on observe toujours: (i) la réduction des solutions jusqu'au métal à partir du potentiel d'abandon en une seule étape. (ii) l'existence de deux couples d'oxydo-réduction du niobium. En outre, au cours de la réduction, on peut mettre en évidence la formation systématique d'un dépôt à la surface de l'électrode avant celui du métal. Ce dépôt, quelque fois présent en

milieu chlorure pur, est obtenu systématiquement ici. Il pourrait s'agir d'un oxychlorure de niobium car la présence des ions F⁻ augmente la solubilité des oxydes et conduit donc à une plus grande rétention des ions O²⁻ dans l'électrolyte.

3.3.2. *Evaluation de l'influence de l'ajout d'ions fluorure.* Les complexes des éléments de transition formés

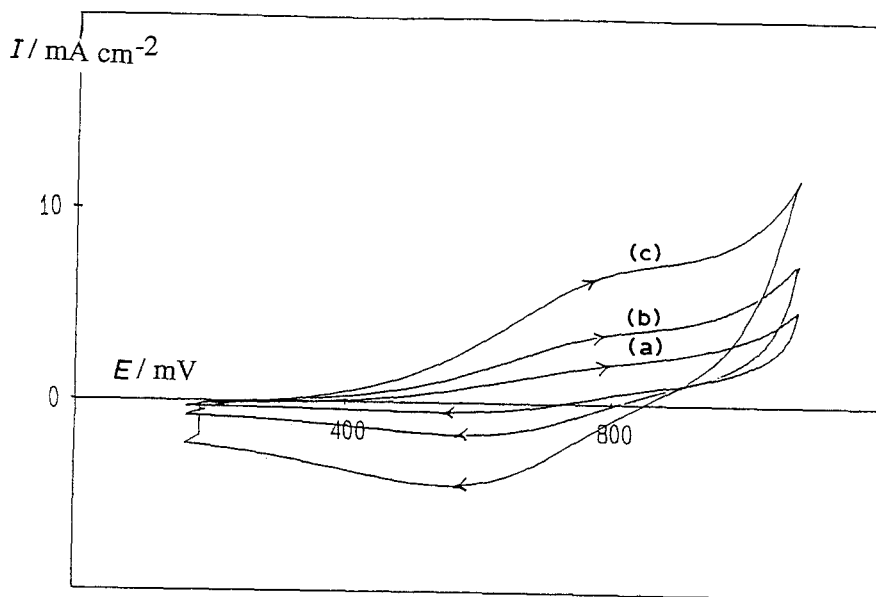


Fig. 6. Influence de la vitesse de balayage sur les voltampérogrammes relatifs à l'oxydation des solutions d'ions niobium dans le mélange NaCl-KCl-NbCl₅ à 750°C. Electrode: carbone vitreux. $c = 0.13$ M; v/Vs^{-1} : (a) 0.4, (b) 1.6 et (c) 6.4.

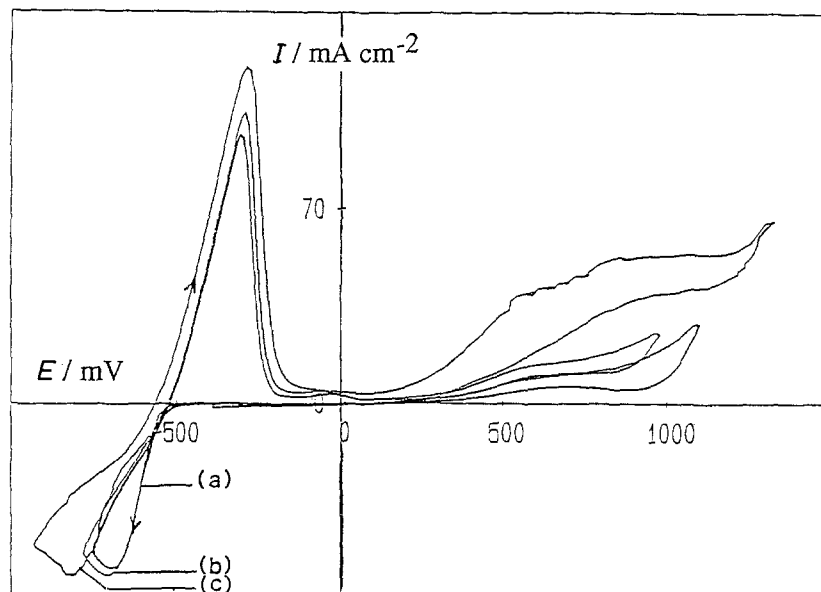
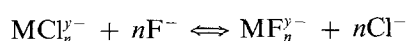


Fig. 7. Influence des ions F^- sur la réduction des ions niobium en milieu $NaCl-KCl-NbCl_5$ à $727^\circ C$. Électrode: carbone vitreux; $c = 0.15 M$; $v = 0.5 V s^{-1}$; R_F : (a) 0.2, (b) 1.2 et (c) 9.3.

avec les ions F^- sont en général plus stables que ceux formés avec les ions Cl^- [12]. La réaction suivante est déplacée vers la droite:

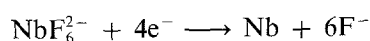


Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons examiné l'évolution des voltampérogrammes en fonction du rapport:

$$R_F = \frac{[F^-]}{[Nb(X)]}$$

La Fig. 7 montre que la présence d'ions fluorure, provoque le déplacement du pic de réduction des ions niobium vers les potentiels plus négatifs, et ceci d'autant plus que R_F augmente.

L'ajout de fluorures aux chlorures fondus introduit un risque supplémentaire de corrosion du quartz (en milieu $NaCl-KCl$ concentré en $NbCl_5$, nous avons constaté que le quartz réagit avec les ions niobium). C'est pourquoi, en présence de fluorures, nous avons parfois remplacé l'électrode de référence, à paroi de quartz, par une électrode de comparaison en tungstène. Nous avons attribué l'évolution du pic de réduction à la formation d'un complexe fluoré du type NbF_6^{2-} . Lorsque les ions F^- sont présents en grand excès ($R_F > 6$), on remarque que les voltampérogrammes n'évoluent plus, et l'étape de réduction pourrait alors correspondre à la réaction:



3.4. Préparation des dépôts

Les essais de dépôts ont été réalisés en mode potentiostatique en milieu $NaCl-KCl-NbCl_5$, et en mode intentiostatique en milieu $NaCl-KCl-NaF-NbCl_5$. Les dépôts obtenus retiennent l'électrolyte; pour éviter les risques de décollement des dépôts de niobium au cours du lavage, ceux-ci sont examinés sans avoir subi aucun traitement.

La Fig. 8 représente l'aspect d'un dépôt de niobium obtenu en milieu $NaCl-KCl-NbCl_5$ sur électrode de carbone vitreux après polarisation dans le domaine du pic D (cf. Fig. 1). Ce dépôt se présente sous forme de cristaux de section rectangulaire, intercalés dans le sel.

En milieu $NaCl-KCl-NbCl_5$ additionné de 5% de NaF , nous avons remarqué que la densité du courant influe sur la morphologie de dépôt du niobium. Les faibles densités de courant conduisent à des dépôts très denses et parfois à des agglomérats (Fig. 9); tandis qu'à densité de courant plus élevée les dépôts sont sous forme de gros cristaux (Fig. 10). Nous n'avons pas décelé d'autre différence significative entre les électrolyses réalisées dans les deux milieux. Le niobium métal a été caractérisé dans tous les cas par diffraction X. La structure cristalline identifiée par dépouillement de ce spectre est cubique centrée, système dans lequel le niobium cristallise.

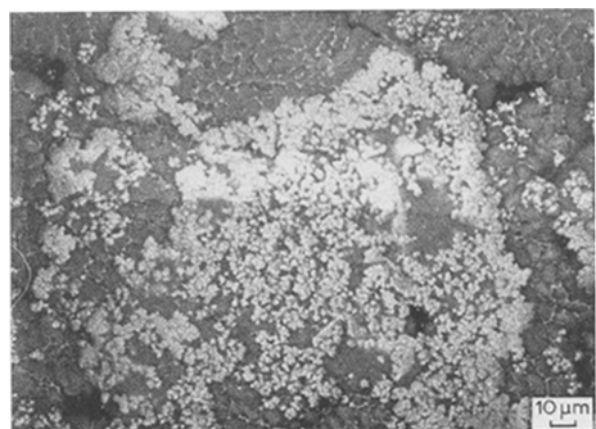


Fig. 8. Micrographie par balayage électronique d'un dépôt de niobium sur carbone vitreux dans le mélange $NaCl-KCl-NbCl_5$ à $750^\circ C$; $c = 0.26 M$. Conditions d'électrolyse: $E_{imposé} = -0.7 V$ réf; durée = 10 h.

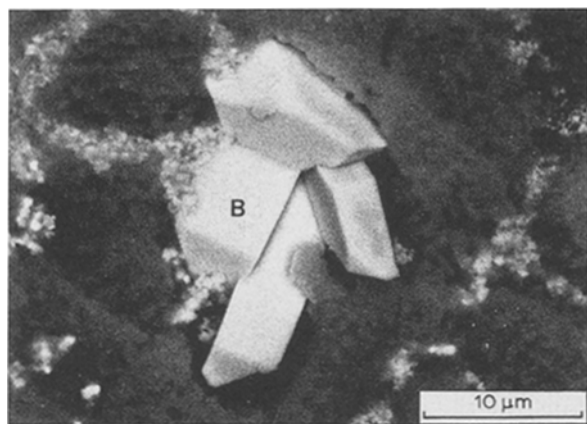


Fig. 9. Micrographie par balayage électronique d'un dépôt de niobium sur tungstène dans le mélange NaCl-KCl-5% NaF-NbCl₅ à 727°C; $c = 0.22$ M. Conditions d'électrolyse: $|i|_{\text{imposée}} = 160 \text{ mA cm}^{-2}$; durée = 1 h.

4. Conclusion

L'étude électrochimique du mécanisme de réduction de NbCl₅, dans le mélange équimolaire NaCl-KCl pur et additionné d'ions fluorure dans la région de température comprise entre 700 et 800°C, a montré qu'en milieu chlorure pur la solution d'ions niobium se réduit, à partir du potentiel d'abandon, jusqu'au métal en une seule étape. En outre lorsque la réduction est effectuée sur électrode de tungstène cette étape est compliquée par l'interaction entre le niobium et le tungstène.

L'observation d'une étape d'oxydation des ions niobium présents dans l'électrolyte et la mise en évi-

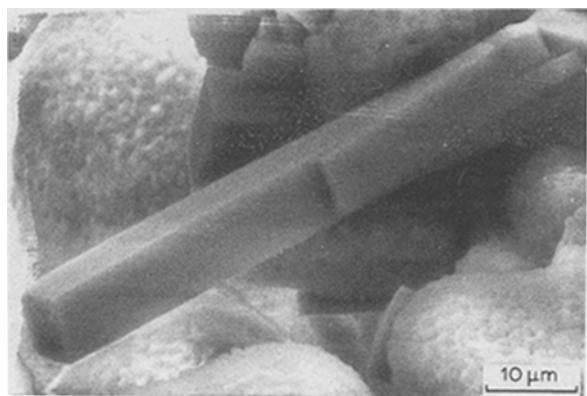
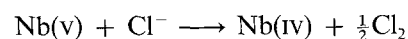


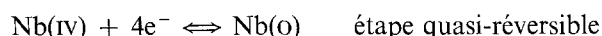
Fig. 10. Micrographie par balayage électronique d'un dépôt de niobium sur tungstène à partir du mélange NaCl-KCl-5% NaF-NbCl₅ à 727°C; $c = 0.22$ M. Conditions d'électrolyse: $|i|_{\text{imposée}} = 330 \text{ mA cm}^{-2}$; durée = 2 h.

dence par ailleurs de la formation d'un composé K₂NbCl₆ [11] permettent de situer à 4 le degré d'oxydation initial des ions niobium dans l'électrolyte.

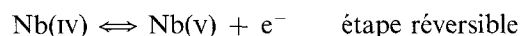
Les espèces Nb(IV) sont formées par réduction de NbCl₅ par les ions Cl⁻:



Dans ces conditions, le mécanisme d'oxydo-réduction des solutions d'ions niobium en milieu NaCl-KCl peut s'écrire:



$$(E_{\text{Nb(IV)/Nb}}^{\circ} = -0.637 \text{ V} \pm 0.01 \text{ V})$$



$$(E_{\text{Nb(v)/Nb(IV)}}^{\circ} = +0.74 \text{ V} \pm 0.01 \text{ V})$$

L'addition d'ions fluorure à l'électrolyte NaCl-KCl-NbCl₅ stabilise le complexe fluoré NbF₆²⁻.

L'étude électrochimique démontre que les fluorés complexes sont plus stables que les chlorés complexes, et que leur réduction jusqu'au métal s'effectue en une seule étape. Des dépôts de niobium métal ont été obtenus, en milieu chlorure pur ou additionné d'ions fluorure, sur différents substrats, par électrolyse intensostatique ou potentiostatique.

Reconnaissance

Remerciements au Pirsem (CNRS) et à l'AFME dont le support financier (dans le cadre de l'ARC 'utilisation des sels fondus en métallurgie extractive') a permis la réalisation de cette étude.

Référence

- [1] G. Ting, K. W. Fung and G. Mamantov, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 624.
- [2] Y. H. Yashi and I. N. Nakagawa, Reports of the Government Industriel Research Institutue, Navaga, 30, 3 (1981) 100.
- [3] A. Khalidi, PhD Thèse, Grenoble (1990).
- [4] A. Barhoun, PhD Thèse, Paris (1991).
- [5] M. Sakawa and T. Kudora, *Denki Kagaku* **37**(1) (1969) 69.
- [6] M. Chemla and V. Grinevitch, *Bull. Soc. Chim.* **3** (1973) 853.
- [7] G. M. Haarburg, C. Rosenkilade, T. Ostvold, M. Bacutler and W. Freyland, private communication 'Euchem Conference on Molten Salts', Patras, 2-8 Septembre (1990).
- [8] S. A. Kuznetsov, A. G. Morachevskii and P. T. Strangret, *Electrokhimiya* **18**(11) (1982) 1522.
- [9] M. Taoumi, PhD Thèse Grenoble (1985).
- [10] E. Rudy, Technical report AFML-TR-6J-2, part V (1969) p. 134.
- [11] M. Gaune-Escard and A. Bogacz, Communication privée, Septembre (1990).
- [12] J. P. Garnier, PhD Thèse, Grenoble (1985).