

УДК 546.11:546.212

*Л.О. Соляник***КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ РЕДОКС-ПАРИ Nb(V)/Nb(IV) У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНИХ РОЗТОПАХ****Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А.В. Думанського Національної академії наук України, м. Київ, Україна****Інститут безпеки ПрАТ ВНЗ «Міжрегіональна академія управління персоналом», м. Київ, Україна**

У роботі досліджено процеси комплексоутворення та електровідновлення сполук ніобію в хлоридних і хлоридно-фторидних розтопах. На основі електрохімічних вимірювань встановлено, що перенесення заряду між комплексами Nb(V) і Nb(IV) має квазіоборотний характер і відбувається переважно в дифузійному режимі. Визначено коефіцієнти дифузії комплексів ніобію та енергії активації їх дифузії в широкому температурному інтервалі. Показано, що зі зростанням поляризовуючої здатності катіонів і зменшенням їх радіуса коефіцієнти дифузії знижуються, тоді як енергія активації процесу зростає. Результати квантово-хімічних розрахунків дали змогу встановити будову, енергетичні характеристики та особливості розподілу заряду в комплексах ніобію. Виявлено, що взаємодія катіонів лужних і лужноземельних металів з аніоном  $\text{NbF}_7^{2-}$  супроводжується перерозподілом електронної густини та послабленням зв'язків Nb–F. Посилення катіон-аніонної взаємодії призводить до зменшення рухливості комплексів у розтопі та зростання енергії активації їх дифузії. Сукупність експериментальних даних і результатів розрахунків свідчить про утворення в розтопах електрохімічно активних комплексів типу  $\{\text{M}^{n+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}$ , які істотно впливають на перебіг електродних процесів і транспортні властивості системи.

**Ключові слова:** Nb(V)/Nb(IV), кінетика, дифузія, розтопи, електрохімія, координація, комплекси, катіони, перенесення, електрони.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2026-167-4-118-125

**Вступ**

Електрохімічні процеси у високотемпературних сольових розтопах мають важливе значення для розвитку електromеталургії тугоплавких металів, створення функціональних матеріалів та вдосконалення високотемпературних технологій [1–3]. Значний інтерес викликає дослідження кінетики електродних реакцій, ос-

ільки швидкість переносу заряду визначає ефективність процесів електровідновлення та електроосадження металів. Одним із основних параметрів, що характеризує перебіг електродного процесу, є стандартна константа швидкості переносу заряду ( $k_s$ ). Проте для більшості редокс-систем у сольових розтопах дані щодо величин  $k_s$  та факторів, які впливають на їх зміну, залиша-

© Л.О. Соляник, 2026



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*L. O. Solianyk*

ються обмеженими [4].

Згідно із сучасними уявленнями про механізм переносу заряду, швидкість електронного обміну визначається енергією реорганізації системи, яка включає перебудову внутрішньої та зовнішньої координаційних сфер комплексних частинок. У зв'язку з цим суттєву роль у перебігу електродних процесів можуть відігравати зовнішньосферні катіони, що впливають на поляризованість, міцність та геометрію комплексів у розтопі. Зміна природи катіона здатна змінювати довжину зв'язку метал–ліганд і стабільність координаційного оточення, що безпосередньо позначається на кінетиці переносу електрона.

У літературі наведено суперечливі дані щодо впливу другої координаційної сфери на стандартні константи швидкості переносу заряду. Для редокс-пар  $\text{Hf(IV)/Hf(0)}$  та  $\text{Cr(III)/Cr(II)}$  встановлено зменшення  $k_s$  при переході від розтопів  $\text{NaCl–KCl}$  до  $\text{KCl–CsCl}$  [2]. Таку закономірність пояснюють збільшенням міцності комплексів і зростанням енергії реорганізації системи. Водночас для редокс-пар  $\text{Eu(III)/Eu(II)}$ ,  $\text{Sm(III)/Sm(II)}$  та  $\text{Yb(III)/Yb(II)}$  у хлоридних розтопах спостерігалось зростання  $k_s$  зі збільшенням радіуса зовнішньосферного катіона [4,5]. Це може свідчити про зміну механізму переносу заряду та можливу участь катіонів у стабілізації перехідного стану.

Редокс-пара  $\text{Nb(V)/Nb(IV)}$  становить практичний інтерес у зв'язку з її участю у процесах електрохімічного добування та очищення ніобію. Разом з тим кінетичні параметри цієї системи в хлоридно-фторидних розтопах вивчені недостатньо. Наявні дані стосуються переважно розтопу  $\text{NaCl–KCl–K}_2\text{NbF}_7$ , тоді як вплив природи зовнішньосферних катіонів на величини  $k_s$  практично не досліджений. Це ускладнює встановлення загальних закономірностей перебігу електродних процесів у подібних системах. Тому метою роботи є встановлення закономірностей впливу катіонного складу другої координаційної сфери на кінетику переносу заряду в редокс-парі  $\text{Nb(V)/Nb(IV)}$  у хлоридно-фторидних розтопах. Для досягнення поставленої мети досліджено електрохімічну поведінку систем  $\text{KCl–K}_2\text{NbF}_7$  та  $\text{CsCl–K}_2\text{NbF}_7$ , визначено стандартні константи швидкості переносу заряду та проаналізовано їх залежність від природи зовнішньосферних катіонів. Особливу увагу приділено встановленню взаємозв'язку між структурними характеристиками комплексів ніобію, енергією реорганізації

системи та кінетичними параметрами електродного процесу. Отримані результати сприяють встановленню ролі другої координаційної сфери у механізмі переносу електрона та формуванні реакційної здатності комплексів ніобію в розтопах.

#### *Методика експерименту*

Для досліджень використовували хлориди та фториди лужних металів кваліфікації «ос.ч.», а також гептафтороніобат калію  $\text{K}_2\text{NbF}_7$ . Хлориди лужних металів очищували перекристалізацією з подальшим прожарюванням і вакуумною термобробкою при залишковому тиску близько 0,66 Па в інтервалі температур 473–873 К. Фториди лужних металів очищували методом подвійної перекристалізації з розтопу. Після попереднього сушіння у вакуумі при 673–773 К солі нагрівали до температури, що перевищувала температуру плавлення на 50 К, витримували протягом кількох годин і повільно охолоджували зі швидкістю 3–4 К·хв<sup>–1</sup>. Подальші операції виконували в рукавичному боксі з контрольованою атмосферою аргону (вміст  $\text{O}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  менше 2 ppm).

Електрохімічні дослідження проводили у високотемпературній герметичній установці в атмосфері очищеного аргону. Розтопи готували на основі систем  $\text{KCl–K}_2\text{NbF}_7$  та  $\text{CsCl–K}_2\text{NbF}_7$ . Фоновий електроліт завантажували у тигель зі скловуглецю та після вакуумування переводили у розплавлений стан. Як робочі електроди використовували скловуглецевий і платиновий електроди, допоміжним електродом слугував графітовий або платиновий електрод. Як електрод порівняння використовували платиновий квазіелектрод (Pt QRE), потенціал якого контролювали відносно електрода  $\text{Ag}[\text{NaCl–KCl–AgCl}]$  (2 мас.%) наприкінці кожної серії експериментів. Температуру підтримували з точністю  $\pm 2$  К.

Електрохімічну поведінку редокс-пари  $\text{Nb(V)/Nb(IV)}$  вивчали методами циклічної вольтамперометрії, хроноамперометрії та хронопотенціометрії. Стандартні константи швидкості переносу заряду визначали на основі аналізу експериментальних вольтамперних і часових залежностей із використанням відомих співвідношень електрохімічної кінетики [6] та методики, апробованої для систем  $\text{Nb(V)/Nb(IV)}$  і  $\text{Ta(V)/Ta(IV)}$  [7]. Для інтерпретації впливу катіонного складу розтопу на кінетичні параметри електродного процесу виконано квантово-хімічні розрахунки методами HF, MP2 та DFT із використанням програмного комплексу GAMESS/FireFly<sup>1</sup>. На основі оптимізованих

<sup>1</sup> 8. Firefly and PC GAMESS / Firefly version 8.0.1 [Electronic resource]. – Access mode: <http://classic.chem.msu.su/gran/games/forum/discussion.html> (accessed: 18.12.2021).

структур проаналізовано геометричні, енергетичні та електронні характеристики досліджуваних комплексів.

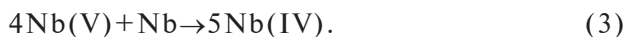
#### Результати досліджень та їх обговорення

Циклічна вольтамперна крива, зареєстрована у розтопі  $\text{KCl-K}_2\text{NbF}_7$  (рис. 1), характеризується двома піками електровідновлення  $R_1$  і  $R_2$ , що відповідають процесам:



На кривих наявні також два піки електроокиснення:  $\text{Nb}$  до  $\text{Nb(IV)}$  і комплексів  $\text{Nb(IV)}$  до  $\text{Nb(V)}$  — це піки  $\text{Ox}_2$  і  $\text{Ox}_1$ , відповідно (рис. 1). Аналогічний характер вольтамперних залежно-стей спостерігався також у розтопі  $\text{CsCl-K}_2\text{NbF}_7$ , що свідчить про збереження послідовного механізму електровідновлення  $\text{Nb(V)} \rightarrow \text{Nb(IV)} \rightarrow \text{Nb}$ .

При додаванні в розтопи, що містять комплекси  $\text{Nb(V)}$ , металевго ніобію, спостерігається проходження реакції метал-сіль:



Рівновага реакції (3) суттєво зсунута праворуч, що підтверджується збільшенням концентрації ніобію в розтопах в 1,25 рази і трансформацією вольтамперних кривих. Отримані циклічні вольтамперограми свідчать про послідовний характер відновлення  $\text{Nb(V)}$  до  $\text{Nb(IV)}$  та подальшого відновлення до металічного ніобію. Розділення піків  $R_1$  і  $R_2$  вказує на наявність проміжного стабільного стану  $\text{Nb(IV)}$ , що бере участь у подальших електрохімічних процесах.

Коефіцієнти дифузії комплексів  $\text{Nb(V)}$  та  $\text{Nb(IV)}$  визначали в інтервалі температур 973–1173 К за результатами лінійної вольтамперометрії, хронопотенціометрії та хроноамперометрії з використанням рівнянь Рендлса-Шевчика, Котрелла та Санда, відповідно. Як видно з рис. 2, значення коефіцієнтів дифузії, одержані різними методами, добре узгоджуються між собою в усьому дослідженому температурному інтервалі. Для комплексів  $\text{Nb(IV)}$  коефіцієнти дифузії є вищими, ніж для комплексів  $\text{Nb(V)}$ , а підвищення температури від 1073 до 1173 К приводить до зростання значень  $D$  від  $(1,37-1,46) \cdot 10^{-5}$  до  $(2,30-2,42) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

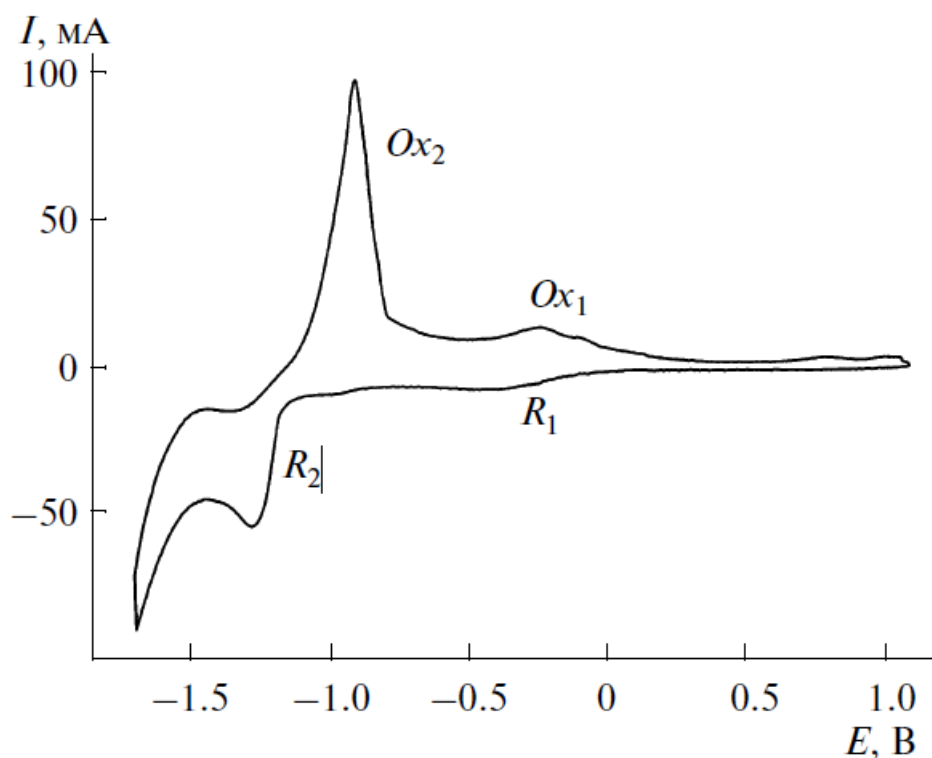


Рис. 1. Циклічна вольтамперограма розтопу  $\text{KCl-K}_2\text{NbF}_7$  на поверхні скловуглецевого електрода ( $0,385 \text{ см}^2$ ); швидкість розгортки потенціала  $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $T=1073 \text{ К}$ ;  $C(\text{K}_2\text{NbF}_7)=1,11 \cdot 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  [8,9]

для Nb(V) та від  $(1,80-1,88) \cdot 10^{-5}$  до  $(2,93-2,95) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  для Nb(IV).

Отримані значення коефіцієнтів дифузії були використані для побудови температурних залежностей  $D=f(T)$ . Для визначення енергій активації дифузії експериментальні дані апроксимували рівнянням Арреніуса:

$$\lg D = A - B/T \pm \Delta, \quad (4)$$

де  $A$  і  $B$  – емпіричні коефіцієнти,  $\Delta$  – середньоквадратичне відхилення.

Енергії активації процесу дифузії визначали за нахилом лінійних залежностей  $\lg D=f(1/T)$  згідно з рівнянням:

$$\Delta U/2,303 \cdot R = \partial \lg D / \partial (1/T). \quad (5)$$

На основі одержаних значень коефіцієнтів дифузії для різних складів розтопу були визначені енергії активації процесу дифузії та проаналізовано вплив катіонів другої координаційної сфери на транспортні характеристики електрохімічно активних комплексів. Значення коефіцієнтів дифузії при 1100 K та енергій активації дифузії наведені на рис. 3. Встановлено, що коефіцієнти дифузії зменшуються зі зміною складу другої координаційної сфери та зі збільшенням ступеня окиснення центрального атома. Водночас енергії

активації процесу дифузії зростають. Лінійна залежність логарифмів коефіцієнтів дифузії від оберненої величини радіуса катіона свідчить про визначальну роль катіон-аніонної електростатичної взаємодії у формуванні транспортних властивостей розтопу. Посилення взаємодії між катіоном та комплексом ніобію знижує рухливість електрохімічно активних частинок, що проявляється у зменшенні коефіцієнтів дифузії та збільшенні енергії активації процесу (рис. 3). Це узгоджується з ускладненням руху більш заряджених комплексів у розтопі.

Таким чином, результати лінійної вольтамперометрії, хроноамперометрії та хронопотенціометрії свідчать про зменшення коефіцієнтів дифузії та зростання енергій активації дифузії при посиленні катіон-аніонної взаємодії в розтопі. Встановлені закономірності стали основою для подальшої інтерпретації отриманих квантово-хімічних результатів.

Для з'ясування механізмів катіон-аніонної взаємодії застосовано методи квантової хімії. Енергетичні профілі дна долини потенціальної поверхні енергії взаємодії  $M^{m+} \dots NbF_7^{2-}$ , побудовані при варіюванні міжчастинкової відстані  $R(F-M)$ , торсійного кута  $\alpha$  та валентного кута  $\Omega$ , наведено на рис. 4. Відповідні енергетичні та геометричні характеристики комплексів для монодентатного (m), бідентатного (b) і тридентатного (t) варіантів

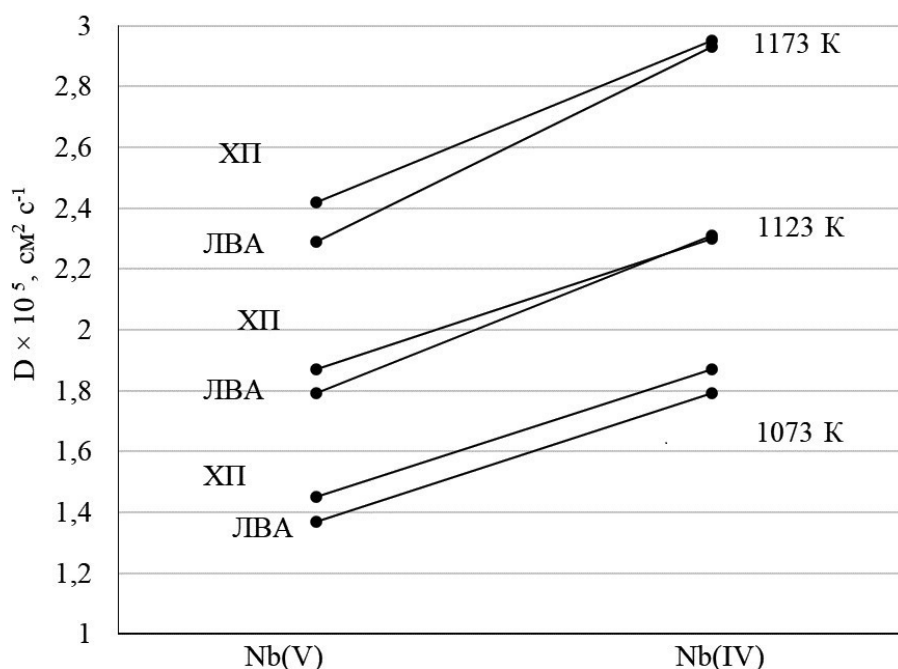


Рис. 2. Значення коефіцієнтів дифузії, одержані при різних температурах методами лінійної вольтамперометрії (ЛВА) та хронопотенціометрії (ХП)

координації катіона відносно аніона  $\text{NbF}_7^{2-}$  наведено в табл. 1. Імовірність спонтанного переходу системи з потенціальної ями одного мінімуму до іншої для нижчих коливальних станів є незначною, оскільки мінімуми на потенціальній поверхні енергії розділені високими потенціальними бар'єрами (понад 200 кДж/моль; табл. 1). Це свідчить про достатньо високу жорсткість катіон-аніонних взаємодій у досліджуваних комплексах і зумовлює можливість існування їх структурних ізомерів.

Порівняльний аналіз розподілу заряду на атомах за Льовдінім (табл. 2) показує, що при наближенні катіона  $\text{M}^{m+}$  до аніона  $\text{NbF}_7^{2-}$  супроводжується не тільки переносом заряду з атомів фтору аніона на катіон, але і з центрального атома аніона (атома ніобію), а ступінь перерозподілу посилюється зі збільшенням заряду катіона, причому ця тенденція для катіонів фонового електроліту ( $\text{K}^+$  і  $\text{Na}^+$ ) виражена не так помітно.

Особливо слід підкреслити, що катіони більш сильної поляризує дії ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) у порівнянні з катіонами  $\text{K}^+$  та  $\text{Na}^+$ , при взаємодії з аніоном проявляють донорні властивості центрального атома Nb в аніоні  $\text{NbF}_7^{2-}$ , тим самим перетворюючи його на вірогідний центр електронної атаки, поряд із катіонами, у подальших реакціях електровідновлення електрохімічно активних комплексів (ЕАК).

Деталізація особливостей впливу катіона на геометричну й електронну будову аніона  $\text{NbF}_7^{2-}$ , отримана на основі квантово-хімічних розрахунків зарядових і геометричних параметрів досліджуваних взаємодій, дає можливість встановити специфічність деформаційної поляризації аніона  $\text{NbF}_7^{2-}$  під впливом катіонів.

Отримані квантово-хімічні результати узгоджуються з експериментальними даними щодо зміни коефіцієнтів дифузії та енергій активації дифузії. Зокрема, посилення катіон-аніонної взаємодії, встановлене за результатами квантово-хімічних розрахунків, супроводжується зменшенням рухливості комплексів у розтопі та зростанням енергії активації їх дифузії, що підтверджує формування електрохімічно активних катіон-аніонних асоціатів.

### Висновки

Методами квантової хімії та електрохімічними методами досліджено процеси комплексоутворення в об'ємній фазі розведених хлоридних та хлоридно-фторидних розтопів, що містять сполуки ніобію.

Встановлено, що в досліджених розтопах формуються електрохімічно активні комплекси ніобію, склад і властивості яких визначаються природою катіонів лужних і лужноземельних металів. Для комплексів та катіон-аніонних асоціатів розраховано геометричні, енергетичні та електронні характеристики, а також встановлено особливості перерозподілу електронної густини під час їх утворення.

Електрохімічними методами показано, що перенесення заряду між комплексами  $\text{Nb(V)}$  та  $\text{Nb(IV)}$  у досліджених розтопах перебігає квазіоборотно за переважного дифузійного контролю. Визначено коефіцієнти дифузії та енергії активації дифузії комплексів ніобію. Встановлено, що при переході до розтопів, які містять катіони меншого радіуса та більшої поляризує дії ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), коефіцієнти дифузії зменшуються, тоді як енергії активації дифузії зростають.

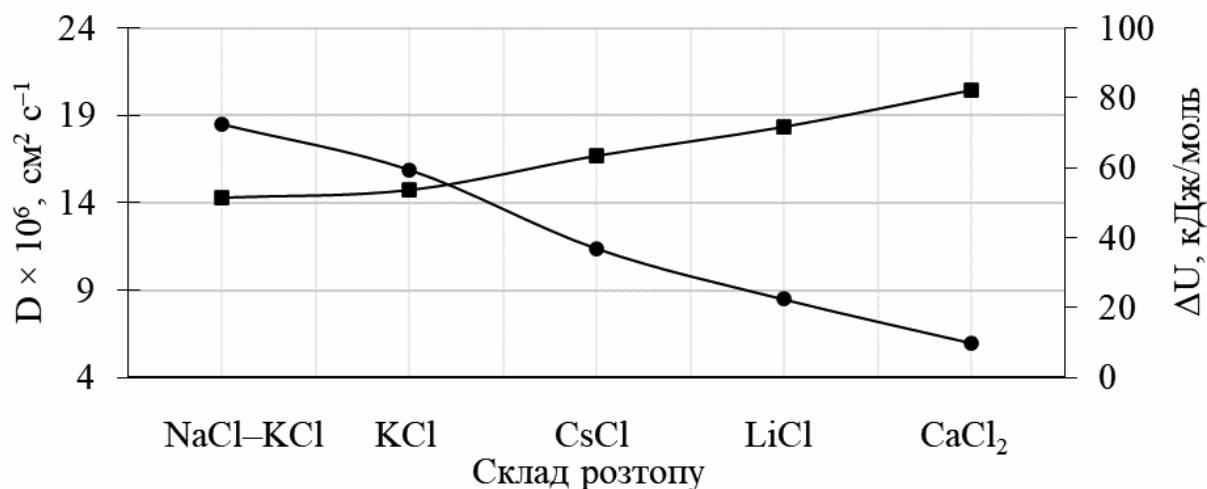


Рис. 3. Залежність коефіцієнтів дифузії  $D$  (●) комплексів  $\text{Nb(V)}$  при 1100 К та енергії активації процесу дифузії  $\Delta U$  (■) від складу розтопу

На основі квантово-хімічних розрахунків встановлено, що посилення катіон-аніонної взаємодії супроводжується перерозподілом заряду в аніоні  $[\text{NbF}_7]^{2-}$ , зростанням позитивного заряду на атомі ніобію та послабленням окремих зв'язків Nb–F. Виявлено напрямки найбільш енергетично вигідної координації катіонів відносно аніона  $[\text{NbF}_7]^{2-}$  та оцінено енергетичні характеристики відповідних взаємодій.

Сукупність електрохімічних даних і результатів квантово-хімічних розрахунків свідчить про утворення в ніобійвмісних хлоридно-фторидних розтопах електрохімічно активних катіон-аніонних асоціатів типу  $\{\text{M}^{n+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}$ , де  $\text{M}=\text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}, \text{Mg}$ . Формування таких асоціатів визначає транспортні характеристики розтопів та впливає на механізм електродних процесів за участю комплексів ніобію.

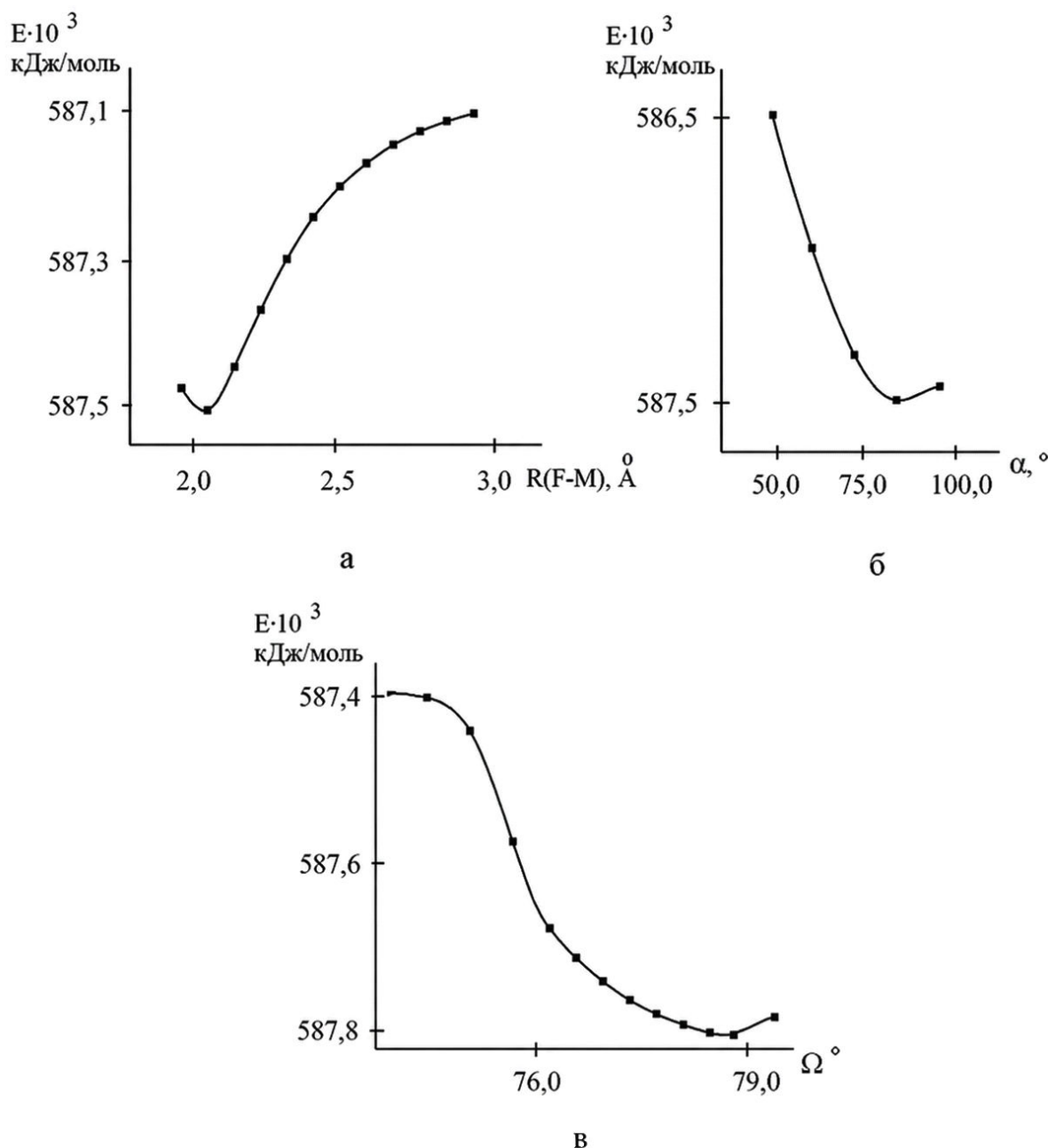


Рис. 4. Енергетичні профілі дна долини потенціальної поверхні енергії взаємодії  $\text{M}^{n+} \dots \text{NbF}_7^{2-}$ :  
а – залежність енергії від міжчастинкової відстані  $R(\text{F-M})$ ; б – залежність енергії від торсійного кута  $\alpha$ ;  
в – залежність енергії від валентного кута  $\Omega$

Таблиця 1

Величини ентальпій утворення металокомплексів  $\{M^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(m-2)+}$  ( $\Delta H$ ) та рівноважних міжатомних відстаней ( $R$ ) при монодентатній (m), бідентатній (b) і тридентатній (t) координації катіона відносно аніона

| Металокомплекс                    | $M^{m+}$  |   | $\Delta H$ , кДж/моль | $R$ , Å             |                     |                     |
|-----------------------------------|-----------|---|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                   |           |   |                       | Nb–F <sub>(1)</sub> | Nb–F <sub>(6)</sub> | F <sub>(6)</sub> –M |
| $NbF_7^{2-}$                      | –         |   | 65,030                | 1,97                | 2,00                | –                   |
| $\{M^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(m-2)+}$ | $K^+$     | m | 71,223                | 1,96                | 2,06                | 2,17                |
|                                   |           | b | 73,770                | 1,96                | 2,06                | 2,32                |
|                                   |           | t | 75,490                | 1,96                | 2,05                | 2,43                |
|                                   | $Na^+$    | m | 71,800                | 1,96                | 2,09                | 1,99                |
|                                   |           | b | 74,558                | 1,96                | 2,09                | 2,06                |
|                                   |           | t | 76,739                | 1,95                | 2,07                | 2,15                |
|                                   | $Li^+$    | m | 73,013                | 1,95                | 2,12                | 1,68                |
|                                   |           | b | 76,237                | 1,95                | 2,10                | 1,71                |
|                                   |           | t | 78,899                | 1,95                | 2,08                | 1,86                |
|                                   | $Ca^{2+}$ | m | 73,020                | 1,90                | 2,08                | 1,71                |
|                                   |           | b | 76,232                | 1,89                | 2,13                | 1,85                |
|                                   |           | t | 78,382                | 1,90                | 2,16                | 1,96                |
|                                   | $Mg^{2+}$ | m | 74,967                | 1,89                | 2,17                | 1,73                |
|                                   |           | b | 77,072                | 1,89                | 2,19                | 1,76                |
|                                   |           | t | 79,426                | 1,89                | 2,21                | 1,89                |

Таблиця 2

Заряди ( $Q$ , а.о.з.)\* на атомах металокомплексів  $\{M^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(m-2)+}$ , (де  $M=K, Na, Li, Ca, Mg$ ) при t-координації катіона до аніона для рівноважних станів

| Метало-комплекс           | Nb    | F <sub>(4)-(6)</sub> | F <sub>(1)-(3), (7)</sub> | M     |
|---------------------------|-------|----------------------|---------------------------|-------|
| $NbF_7^{2-}$              | 1,072 | –0,433               | –0,433                    | –     |
| $\{K^+[NbF_7]^{2-}\}^-$   | 1,072 | –0,490               | –0,380                    | 0,894 |
| $\{Na^+[NbF_7]^{2-}\}^-$  | 1,100 | –0,480               | –0,360                    | 0,797 |
| $\{Li^+[NbF_7]^{2-}\}^-$  | 1,153 | –0,460               | –0,343                    | 0,637 |
| $\{Ca^{2+}[NbF_7]^{2-}\}$ | 1,192 | –0,561               | –0,298                    | 1,718 |
| $\{Mg^{2+}[NbF_7]^{2-}\}$ | 1,183 | –0,528               | –0,279                    | 1,508 |

Примітка: \* – а.о.з. – атомна одиниця заряду.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Куцова В.З., Ковзель М.А., Носко О.А. Леговані сталі та сплави з особливими властивостями. – Дніпро: НМетАУ, 2008. – 160 с.
2. Solid/liquid extraction of zirconium and hafnium in hydrochloric acid aqueous solution with anion exchange resin: kinetic study and equilibrium analyses / Favre-Reguillon A., Fiati K., Laurent P., Poriol L., Pellet-Rostaing S., Lemaire M. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2007. – Vol.46. – P.1286-1291.
3. Enderby J.E., Biggin S. Structural investigation of molten salts by diffraction methods // Advances in Molten Salt Chemistry. – 1983. – Vol.5. – P.1-35.
4. High pressure and time-resolved luminescence spectra of  $Ca_3Y_2(SiO_4)_3$  doped with  $Eu^{2+}$  and  $Eu^{3+}$  / Baran A., Mahlik S., Grinberg M., Zych E. // J. Phys. Condens. Matter. – 2012. – Vol.25. – Art. No. 025603.

5. Amorello D., Romano V., Zingales R. The formal redox potential of the Yb(III, II) couple at 0 °C in 3.22 molal NaCl medium // Ann. Chim. – 2004. – Vol.94. – P.113-121.

6. Molina A., Gonzalez J. Pulse voltammetry in physical electrochemistry and electroanalysis. – New York: Springer Cham, 2016. – 678 p.

7. Solianyk L. The charge transfer for Nb(V)/Nb(IV) and Ta(V)/Ta(IV) redox couple in electrode surface: experimental and calculation methods // J. Nano-Electron. Phys. – 2023. – Vol.15. – No. 2. – Art. No. 02024.

8. Nanostructured rhodium: electrochemical behaviour and electrodeposition from low-temperature carbamide- and acetamide-containing melts / Kochetova S., Savchuk A., Malyshev V., Gon-Eskar M., Solianyk L. // Mat.-Wiss. Werkstofftech. – 2015. – Vol.46. – No. 10. – P.1046-1049.

9. Solianyk L.O. The influence of nanosized active particles of the melt and the electrode surface on charge transfer processes at the electrode/melt interface // *J. Nano-Electron. Phys.* – 2022. – Vol.14. – No. 6. – Art. No. 06030.

Надійшла до редакції 10.05.2026

Надійшла після виправлення 22.06.2026

Прийнята до публікації 09.07.2026

Опублікована 10.08.2026

# KINETIC PATTERNS OF CHARGE TRANSFER OF Nb(V)/Nb(IV) REDOX COUPLES IN HIGH-TEMPERATURE CHLORIDE-FLUORIDE MELTS

L.O. Solianyk

A.V. Dumansky Institute of Colloidal Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Institute of Security, PrJSC «Interregional Academy of Personnel Management», Kyiv, Ukraine

e-mail: solianyk2017@gmail.com

This work investigated the processes of complexation and electroreduction of niobium compounds in chloride and chloride-fluoride melts. Based on electrochemical measurements, it was established that the charge transfer between Nb(V) and Nb(IV) complexes is quasi-reversible and occurs mainly in the diffusion mode. The diffusion coefficients of niobium complexes and the activation energy of their diffusion in a wide temperature range were determined. It was shown that with an increase in the polarizing ability of cations and a decrease in their radius, the diffusion coefficients decrease, while the activation energy of the process increases. The results of quantum chemical calculations made it possible to establish the structure, energy characteristics, and features of the charge distribution in niobium complexes. It was found that the interaction of alkali and alkaline earth metal cations with the  $\text{NbF}_6^{2-}$  anion is accompanied by a redistribution of the electron density and a weakening of the Nb–F bonds. The strengthening of the cation–anion interaction leads to a decrease in the mobility of the complexes in the melt and an increase in the activation energy of their diffusion. The combination of experimental data and calculation results indicates the formation of electrochemically active complexes of the type  $\{\text{M}^{n+}[\text{NbF}_6]^{2-}\}$  in the melts, which significantly affect the course of electrode processes and the transport properties of the system.

**Keywords:** Nb(V)/Nb(IV); kinetics; diffusion; melts; electrochemistry; coordination; complexes; cations; transfer; electrons.

## REFERENCES

1. Kutsova VZ, Kovzel MA, Nosko OA. *Lehovani stali ta splavy z osoblyvymy vlastyostyamy* [Alloyed steels and alloys with special properties]. Dnipro: NMetAU; 2008. 160 p. (in Ukrainian).
2. Favre-Reguillon A, Fiaty K, Laurent P, Poriel L, Pellet-Rostaing S, Lemaire M. Solid/liquid extraction of zirconium and hafnium in hydrochloric acid aqueous solution with anion exchange resin: kinetic study and equilibrium analyses. *Ind Eng Chem Res.* 2007; 46: 1286-1291. doi: 10.1021/ie060444p.
3. Enderby J. E., Biggin S. Structural investigation of molten salts by diffraction methods. In: Mamantov G, editor. *Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. 5.* Amsterdam: Elsevier; 1983. p. 1-35.
4. Baran A, Mahlik S, Grinberg M, Zych E. High pressure and time-resolved luminescence spectra of  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$  doped with  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ . *J Phys Condens Matter.* 2012; 25: 025603. doi: 10.1088/0953-8984/25/2/025603.
5. Amorello D, Romano V, Zingales R. The formal redox potential of the Yb(III, II) couple at 0 °C in 3.22 molal NaCl medium. *Ann Chim.* 2004; 94: 113-121. doi: 10.1002/adic.200490030.
6. Molina A, Gonzalez J. *Pulse voltammetry in physical electrochemistry and electroanalysis.* New York: Springer Cham; 2016. 678 p. doi: 10.1007/978-3-319-21251-7.
7. Solianyk L. The charge transfer for Nb(V)/Nb(IV) and Ta(V)/Ta(IV) redox couple in electrode surface: experimental and calculation methods. *J Nano-Electron Phys.* 2023; 15: 02024. doi: 10.21272/jnep.15(2).02024.
8. Kochetova S, Savchuk A, Malyshev V, Gon-Eskar M, Solianyk L. Nanostructured rhodium: electrochemical behaviour and electrodeposition from low-temperature carbamide- and acetamide-containing melts. *Mat Wiss Werkstofftech.* 2015; 46(10): 1046-1049. doi: 10.1002/mawe.201500400.
9. Solianyk LO. The influence of nanosized active particles of the melt and the electrode surface on charge transfer processes at the electrode/melt interface. *J Nano-Electron Phys.* 2022; 14(6): 06030. doi: 10.21272/jnep.14(6).06030.