

ence on Molten Salts and Ionic Liquids (24-29 August, 2008, Copenhagen Denmark). Book of Abstracts. — ISC, Department of Chemistry, Technical University of Denmark. — 2008. — P. 211.

4. Кременецкий В.Г. Квантово-химическая оценка устойчивости комплексов NbClF_6^{2-} и NbClF_7^{3-} в расплавах хлоридов щелочных металлов / В.Г. Кременецкий, С.А. Кузнецов, В.В. Соловьев, Л.А. Черненко, О.В. Кременецкая, А.Д. Фофанов // Расплавы. — 2009. — №6. — С. 48-54.

5. Soloviev V.V. Quantum-chemical estimation of outersphere cations influence on charge transfer at the NbF_7^{2-} reduction. I. Electronic structure of complexes / V.V. Soloviev, L.A. Chernenko, V.G. Kremenetsky, S. A. Kuznetsov // Z. Naturforsch. — 2010. — №65a. — P. 245 – 250.

ПРИМЕНЕНИЕ КАТИОН-АНИОННОЙ КОНЦЕПЦИИ К ОБРАЗОВАНИЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ

Соловьев В.В., д.х.н., проф.; Черненко Л.А., к.х.н.; Кременецкий В.Г. *, к.х.н.;
Кузнецов С.А. *, д.х.н., проф.

Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка,
*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Российская федерация

На сегодняшний день В.И. Шаповалом и сотрудниками при проведении электрохимических исследований процессов восстановления ЭАЧ в ряде разбавленных расплавов [1], было установлено влияние кислотно-основных свойств расплава на процессы восстановления анионов при введении в расплав катионов сильного поляризующего действия: Li^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} . То есть кислотно-основное взаимодействие, проявляющееся между анионами сложного строения и катионами ионного расплава, обуславливает электрохимическую активность анионов в процессах восстановления и определяется кислотными свойствами среды. Последовательное изменение этих свойств экспериментально осуществляется введением катионных примесей в достаточно разбавленный расплав, а теоретически – постепенным «наращиванием» катионов в сольватной оболочке аниона, в соответствии с предложенной В. И. Шаповалом и сотрудниками модельной схемы катион-анионных взаимодействий [1]. В основе этой схемы лежит концепция кислотно-основного механизма образования ЭАЧ в кислородсодержащих расплавах, согласно которой «изолированный» анион не принимает непосредственного участия в электродной стадии восстановления, а ЭАЧ образуются в результате кислотно-основного (катион-анионного) взаимодействия [2] в объемной фазе расплава. Таким образом, применение такой теоретико-экспериментальной модели кислотно-основного взаимодействия в ряде расплавов [1,2], позволяет как подтвердить результаты полученных экспериментальных закономерностей и получить информацию о механизме формирования ЭАЧ, так и прогнозировать тенденции в изменении ряда термодинамических и кинетических характеристик электрохимического поведения наночастиц расплавленных солей [2].

Следует сказать, что данная работа является частью систематических работ [1] по исследованию каталитического влияния катионного состава расплава на перенос заряда в редокс реакциях, поэтому, согласно [1], модельная схема образования ЭАЧ в ниобийсодержащих расплавах может быть представлена следующим образом: