

Квантово-хімічне моделювання активації та перетворень ЕАК ніобіє- та танталовмісних розтопів на поверхні скловуглецевого електрода

Л. О. Соляник

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського
НАН України
бул. Академіка Вернадського, 42, 03142 Київ, Україна
e-mail: solianyk2017@gmail.com*

Робота присвячена квантово-хімічному моделюванню впливу адсорбційних властивостей поверхні електрода зі скловуглецю на механізм формування електрохімічно активних ніобіє- та танталовмісних комплексів в розбавлених розтопах. Для досліджуваних об'єктів були розраховані параметри, які визначають їх стабільність та реакційну здатність у процесах електровідновлення – енергія зв'язку катіон-аніон, величини енергетичної щільності ΔE , які оцінювалися як різниця між енергіями верхньої заповненої й нижньої вакантної молекулярних орбіталей, та енергії активації та адсорбції електрохімічно активних комплексів на поверхні електрода. Виявлено, що в об'ємній фазі ніобіє- та танталовмісних розтопів утворюються стабільні електрохімічно активні комплекси, в зовнішній оболонці яких координовані катіони 3Li^+ , 2Ca^{2+} , 2Mg^{2+} , які беруть участь в процесах електровідновлення та адсорбуються на поверхні електрода. Встановлено, що катіонні домішки значно знижують енергії верхньої заповненої й нижньої вакантної молекулярних орбіталей для $\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_7^{2-}$, вказуючи на істотну роль катіонного оточення в збільшенні електровідновлювальної здатності електрохімічно активних комплексів. Виявлено електроно-акцепторні властивості ніобію і танталу в реакціях електровідновлення. Шляхом електрохімічних вимірювань встановлено зміну констант швидкості переносу заряду при зміні кислотності розтопу. В роботі приділено увагу визначенню залежності енергії адсорбції ніобію та танталу від типу електрохімічно активних ніобіє- та танталовмісних комплексів. Знайдено, що енергія адсорбції для ніобію дещо вища, ніж для танталу, а відстань до поверхні електрода менша. Висунуто припущення, що можливість керування взаємодією між електрохімічно активними комплексами та поверхнею регулюється катіонним складом розтопу, контактуючого з поверхнею електрода.

Ключові слова: Електрохімічно активні комплекси ніобіє- і танталовмісних розтопів, поверхня скловуглецевого електрода, енергії активації, енергії адсорбції, константи швидкості, квантово-хімічний розрахунок

1. Вступ

Останнім часом спостерігається стійке зростання споживання і постійне розширення областей застосування ніобію і танталу [1]. Цим пояснюється зростаючий інтерес до вивчення їх поведінки в іонних розтопах, дослідження механізму й електродних реакцій у них. Наразі загострені питання, пов'язані з дослідженням структури та властивостей об'ємної фази розтопів та її впливу на осад на катоді [1]. Для технологічного процесу одержання якісних покриттів на поверхні електроду відсутні надійні експериментальні дані, особливо у високотемпературній області, та глибоке розуміння природи й механізму спостережуваних явищ. Водночас встановлення емпіричних кореляційних співвідношень для властивостей рідкої та твердої фаз залишає значною мірою осторонь питання про причини такого взаємозв'язку та явища, які лежать у їхній основі [1–3]. З огляду на це можна вважати, що для вивчення фундаментальних питань, пов'язаних з комплексоутворенням в об'ємній фазі розтопу та процесів електровідновлення на міжфазній межі, більш надійним є застосування квантовохімічних методів дослідження.

2. Методика розрахунків

Розрахунки проводилися квантовохімічними методами HF, MP2, DFT за допомогою програмного пакета GAMESS/FireFly та візуалізатора ChemCraft [4]. У даній роботі величина енергії активації обчислювалася у відповідності з формулою Маркуса:

$$E_{act} = (E_r + \Delta G_r)^2 / 4E_r \approx E_r / 4 \quad (1)$$

Величина енергії реорганізації E_r визначалася в даному випадку як різниця повних енергій вихідного електрохімічно активного комплексу (ЕАК): $nM^+ \cdot Nb(Ta)F_7^{2-}$ в рівноважній геометрії кінцевого ЕАК $nM^+ \cdot Nb(Ta)F_7^{3-}$ та в його власній рівноважній геометрії.

Енергію адсорбції ніобію та танталу на поверхні електроду було розраховано як: $E_{адс} = E(пов) + E(ЕАК) - E(пов-ЕАК)$, де $E(пов)$ – енергія поверхні електроду, що моделюється кластером, а $E(ЕАК)$ – повна енергія електрохімічно активного комплексу ніобіє- чи танталовмісного розтопу. Зміну енергії кластера при взаємодії з реагентом (ЕАК) в системі пов–ЕАК було оцінено як енергію спотворення кластера $E_{сп} = E(пов^*) - E(пов)$, де $E(пов^*)$ та $E(пов)$ – повні енергії кластера в присутності ЕАК та ізольованого кластера, відповідно.

3. Результати та обговорення

Електрохімічно активні комплекси (ЕАК) формуються в об'ємній фазі розтопу та відновлюються на поверхні електроду, проходячи через перехідний стан (рис.1).

Енергію адсорбції ніобію та танталу на поверхні електроду було розраховано як (табл.1):

$$E_{адс} = E(пов + E(\{Li_4^+[Nb(Ta)F_7]^{2-}\}^{2+})) - E(пов - \{Li_4^+[Nb(Ta)F_7]^{2-}\}^{2+}). \quad (2)$$

Табл. 1: Характеристики адсорбції ЕАК на поверхні електроду ((а), (б) та (с) – початковий, перехідний та кінцевий стан комплексу відповідно до рис.1; θ – кут нахилу між нормаллю до поверхні електроду і прямою, яка проходить через дипольний момент ЕАК).

Параметр	(а)	(б)	(с)
R (Nb-C), Å	1,97	1,86	0,96
R (Ta-C), Å	2,02	1,98	1,05
θ	90,6	113,1	180,2
E_{ads} (Nb), кДж/моль	168,8		
E_{ads} (Ta), кДж/моль	142,6		

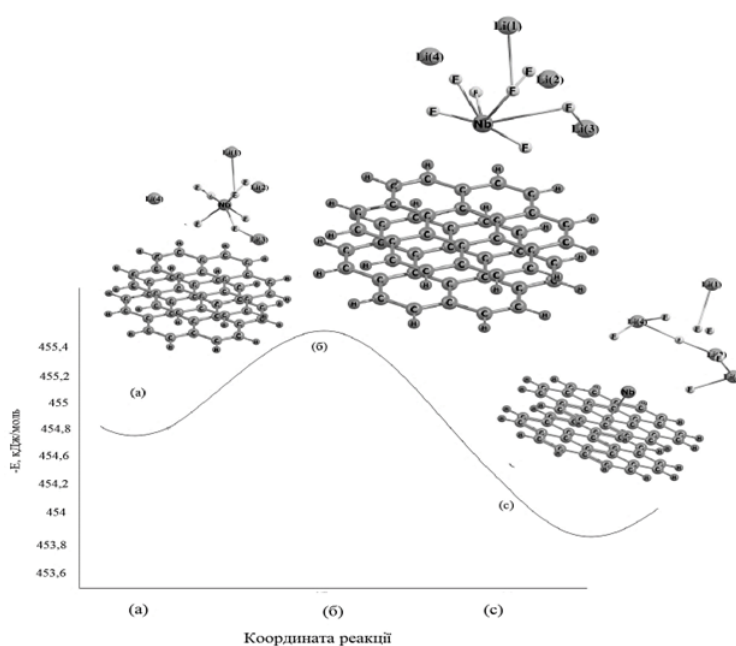


Рис. 1: Енергетичний профіль поверхні потенціальної енергії вздовж узагальненої координати реакції: $\{M_n^{m+}NbF_7^{2-}\}^{(n-m-2)+} + e^-$, де (а), (б) та (с) – початковий, перехідний та кінцевий стан комплексу відповідно.

Рівноважна відстань метал-адсорбат $R(Nb(Ta)-C)$ розраховувалася як відстань між центром ЕАК і площиною, що проходить через центри атомів металу адсорбційної поверхні. Значення E_{ads} та R для ніобію і танталу досить близькі, хоча у випадку адсорбції ніобію, енергія цього процесу дещо вища, ніж у разі адсорбції танталу, а відстань до поверхні електроду менша.

Адсорбції ніобію та танталу передує стадія переносу заряду з поверхні електроду на відповідні ЕАК. Тому було здійснено розрахунок величин енергій активації пе-

реносу заряду в реакціях електровідновлення. В рамках теорії елементарного акту, електродний процес розглядається як гетерогенна red|ox реакція, що перебігає на міжфазній межі електрод-розтоп, і супроводжується переносом заряду через неї. Згідно з [5], загальні результати квантово-механічної теорії елементарного акту можуть бути застосовані для опису реакцій, що перебігають в розплавлених солях. Однак при цьому значно більшу роль будуть відігравати ефекти, пов'язані з просторовою структурою (ближньою взаємодією).

В рамках квантовомеханічного підходу перенос електрона можна представити як квантовий перехід між двома поверхнями потенціальної енергії з деяким електронним станом, при якому, згідно з принципом Франка-Кондона, при фіксованій конфігурації деформаційних (низькочастотних) ступенів свободи відбувається перебудова високочастотних ступенів свободи (координат реакції) ЕАК, а потім релаксація до рівноважної для даного електронного стану конформації.

Табл. 2: Величини активаційних бар'єрів (δ , кДж/моль) і енергій НВМО (E' , кДж/моль) електрохімічно активних комплексів реакції одноелектронного переносу $nM^+ \cdot Nb(Ta)F_7^{2-}$ та $nM^+ \cdot Nb(Ta)F_7^{2-}$.

ЕАК	n	0	1	2	3	4	5	6
$Li_n^+ [NbF_7]^{2-} \}^{(n-2)+}$	δ	72,41	58,02	43,68	30,58	22,26	13,07	-5,12
	E'	914	310	34	-247	-501	-902	-1195
$Li_n^+ [TaF_7]^{2-} \}^{(n-2)+}$	δ	73,28	73,28	73,28	73,28	73,28	73,28	73,28
	E'	932,28	316,2	34,68	-254	-507	-1007	-1102
$Mg_n^{2+} [NbF_7]^{2-} \}^{(2n-2)+}$	δ	72,41	51,93	31,21	6,14	-1,593	-	-
	E'	914	-201	-876	-1402	-1913	-	-
$Mg_n^{2+} [TaF_7]^{2-} \}^{(2n-2)+}$	δ	73,86	52,97	31,83	6,26	-1,62	-	-
	E'	932,2	-205,02	-893,5	-1430,4	-1951,2	-	-

Порівняльний аналіз величин енергій активації (для зручності – активаційних бар'єрів δ), показав істотний вплив кислотно-основних властивостей середовища на реакційну здатність ЕАК, вказуючи на перевагу електровідновлення ЕАК $\{M_n^{m+} [Nb(Ta)F_7]^{2-} \}^{(mn-2)+}$, в порівнянні з безпосереднім відновленням ніобій-(тантал)іона (табл. 2). Одержане підтверджується даними величин енергій (E') нижньої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) для всього ряду ЕАК. Зіставлення величин E' показує (табл. 2), що катіонні домішки значно знижують енергії ВЗМО й НВМО $Nb(Ta)F_7^{2-}$, вказуючи на істотну роль катіонного оточення в збільшенні електровідновлювальної здатності ЕАК. При цьому ефект зниження величини E' , аналогічно зміні δ , посилюється зі зростанням питомого заряду катіона та зі збільшенням координаційного числа для катіонів одного сорту. Для розглянутих координаційних сполук максимальне зниження величини E' обумовлене катіонами Mg^{2+} .

Аналіз зарядових характеристик ЕАК за Льовдіним дозволяє встановити положення реакційних центрів при електровідновленні. Для аніонів NbF_7^{2-} й TaF_7^{2-} такими є атоми ніобію та танталу (зміна заряду становить 5,74 та 4,81 а.о.з. від-

повідно), показуючи цим, що при електровідновленні в цьому випадку атоми Nb та Ta – головні центри електронної атаки (табл. 3).

Для ЕАК спостерігається два центри електронної атаки – центральний атом та катіони зовнішньої координаційної оболонки. При цьому перенос заряду на реакційні центри посилюється симбатно збільшенню координаційного числа катіонів n та їх питомого заряду, досягаючи максимуму при $n = 4$ для катіонів Li^+ , і $n = 2$ для двозарядних катіонів на фоні незначної зміни зарядів на атомах кисню (в середньому порядку 5 – 15%) при зміні n .

Табл. 3: Заряди на атомах для ЕАК $\{\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-(mn-2)+}\}$.

M^{m+}	n	$\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-(mn-2)+}$				$\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-(mn-2)+} + e$			
		Nb	$\text{F}_{(1)}$	$\text{F}_{(7)}$	M^{m+}	Nb	$\text{F}_{(1)}$	$\text{F}_{(7)}$	M^{m+}
Li^+	0	0,245	-0,568	-0,568	–	-5,552	-0,594	-0,681	–
	1	0,431	-0,591	-0,420	0,591	0,121	-0,500	-0,550	-5,019
	2	0,527	-0,471	-0,471	0,679	0,303	-0,604	-0,472	-2,182
	3	0,693	-0,562	-0,299	0,765	0,581	-0,382	-0,546	-1,852
	4	0,815	-0,503	-0,503	0,803	0,641	-0,495	-0,492	-0,664
	5	0,795	-0,554	-0,420	0,776	0,611	-0,530	-0,454	-0,373
Ca^{2+}	6	0,779	-0,585	-0,587	0,864	0,555	-0,567	0,567	-0,108
	1	0,468	-0,752	-0,336	1,712	-0,182	-0,700	-0,427	-3,562
	2	0,629	-0,561	-0,561	1,780	0,310	-0,567	-0,302	-1,036
	3	0,726	-0,718	-0,187	1,865	0,432	-0,304	-0,679	-0,032
Mg^{2+}	4	0,806	-0,594	-0,594	1,894	0,504	-0,598	-0,595	0,469
	1	0,528	-0,700	-0,282	1,437	-1,075	-0,693	-0,385	-2,766
	2	0,772	-0,490	-0,490	1,571	0,441	-0,668	-0,411	-0,418
	3	0,872	-0,658	-0,085	1,724	0,406	-0,264	0,631	-0,086
	4	0,963	-0,538	-0,538	1,797	0,525	-0,556	-0,552	0,418

Таким чином, вплив катіонного складу розтопу, встановлений на підставі аналізу результатів квантовохімічного моделювання (енергетичних, зарядових характеристик ЕАК), показує, що виявлене збільшення донорних властивостей центрального атома ЕАК корелює зі збільшенням його акцепторних властивостей в реакціях електровідновлення. Цей ефект значно посилюється як при збільшенні питомого заряду катіона, так і при нарощуванні числа зовнішньосферних катіонів в координаційній сфері ЕАК, проходячи через максимум при $n = 4$ для катіонів Li^+ , і $n = 2$ – Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Одержані результати корелюють із залежністю стандартних констант швидкості переносу заряду від температури на скловуглецевому катоді у хлоридних розтопах [6], вказуючи на те, що константа швидкості зростає не лише зі збільшенням температури, а й зі зростанням питомого заряду катіона (катіонний каталіз).

Оскільки реакційну здатність молекул в рамках методу ССП МО ЛКАО відповідно до теорії Фукуї пов'язують зі значеннями ВЗМО і НВМО взаємодіючих молекул, доповнюючи аналіз величинами енергетичного зазору $\Delta E = E(\text{ВЗМО}) - E(\text{НВМО})$, була проведена квантовохімічна оцінка цих параметрів, для подальшого

їх аналізу, як величин, пропорційних енергії Фермі, для взаємодій кластера поверхні з ЕАК розтопу (рис. 2).

Аналіз проведеного моделювання гетерогенних реакцій для зазначених взаємодій показав, що на міжфазній межі електрод-розтоп відбувається поступове зниження величин ΔE розглянутих систем в ряду: Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} (рис. 2), яке посилюється зі збільшенням числа ЗС-катіонів (n).

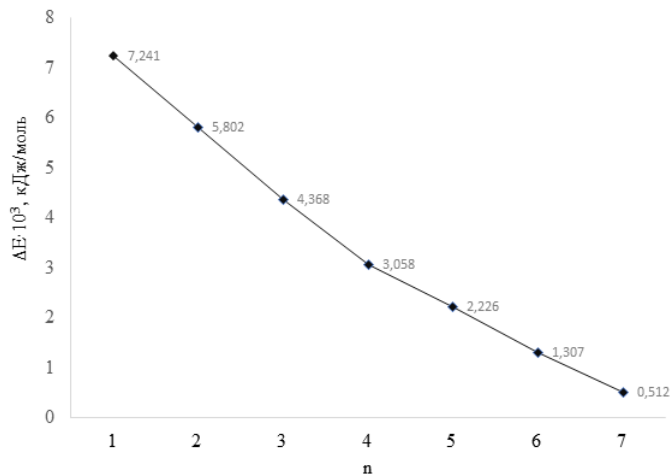


Рис. 2: Залежність різниці енергій ВЗМО і НВМО від координаційного числа n за зовнішньосферним катіоном на прикладі металокомплексу $\{\text{Mg}_n^{2+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}_{(2n-2)+}$.

Необхідно відзначити, що енергії НВМО для розглянутих систем при збільшенні числа зовнішньосферних катіонів в сольватній оболонці ніобій-іона при $n = 3 - 4$ та $n = 2 - 3$ для одно- і двохзарядних ЗС-катіонів, відповідно, максимально наближаються до величини ВЗМО кластера поверхні електрода, (рис. 3). Очевидно, що це свідчить про електровідновлення ЕАК. Експериментальним підтвердженням сказаного може служити той факт, що електродний процес лімітується тільки дифузиею ЕАК до поверхні електрода і швидкість утворення ЕАК не накладають обмежень на електродний процес [6–8].

Причиною ефекту зрівняння енергій електронів, що знаходяться поблизу рівня Фермі матеріалу катода і тих, що знаходяться на вакантних орбіталях ЕАК є перерозподіл електронної густини між адсорбентом і адсорбатом, що приводить до зміни величин енергій граничних МО ЕАК, при підборі ЕАК різного типу і форми в умовах катіонного каталізу.

Методом циклічної вольтамперометрії визначено стандартні константи швидкості переносу заряду в таких розтопах при різних швидкостях поляризації на скло-вуглецевому електроді (рис. 4).

З отриманих залежностей видно, що стандартні константи швидкості переносу заряду збільшуються з підвищенням температури. Прямопропорційна залежність значень k_s від температури пов'язана зі зниженням висоти потенціального бар'єру процесу переносу електрона. Результати електрохімічних вимірювань вказують також на залежність констант швидкості переносу заряду від катіонного складу роз-

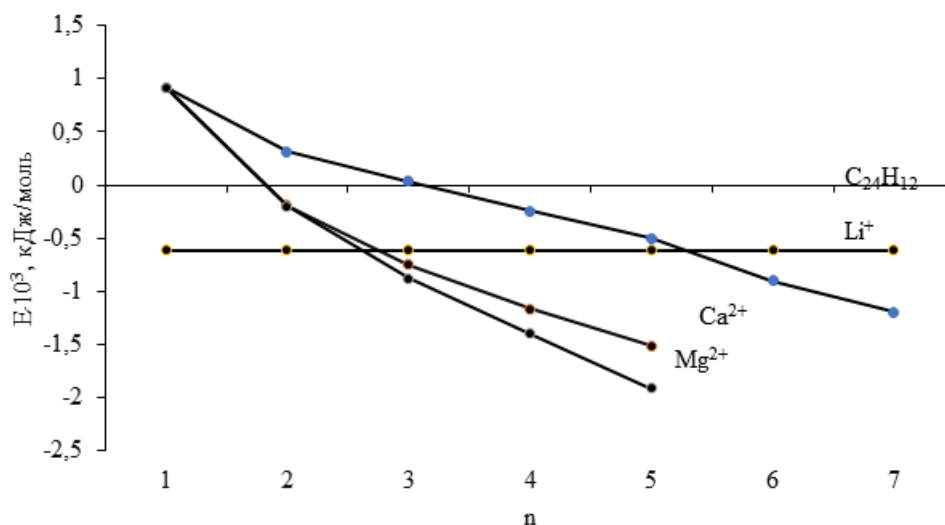


Рис. 3: Залежність величин енергій ВЗМО для металокомплексів $\{M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(m-2)+}$ та НВМО фрагмента поверхні електроду $C_{24}H_{12}$ від координаційного числа n .

топу, тобто у зазначеному інтервалі температур при зміні складу другої координаційної сфери для величин k_s спостерігається наступна закономірність: k_s (KCl) < k_s (CsCl) < k_s (NaCl-KCl), доводячи каталітичний вплив катіонного складу електроду на процеси електровідновлення.

Висновки

Шляхом квантово-хімічного моделювання здійснено розрахунок енергій активації реакції переносу заряду при відновленні ЕАК ніобіє- та тантало-вмісних розтопів. Знайдено величини енергій адсорбції ніобію та танталу на скловуглецевому електроді. Отримані результати дозволили встановити істотний вплив катіонного складу розтопу на процеси відновлення ЕАК. Шляхом електрохімічних вимірювань встановлено зміну констант швидкості переносу заряду при зміні кислотності розтопу.

Таким чином, на основі отриманих результатів можна зробити висновок, що цілеспрямована зміна на макрорівні катіонного складу електроліту дозволяє на мікрорівні (катіонний каталіз) зближувати енергетичні спектри поверхні електронів поверхні електрода і електрохімічно активних комплексів, створюючи тим самим можливість керування взаємодією між ЕАК та поверхнею і, тим самим, макрохарактеристиками синтезованих частинок.

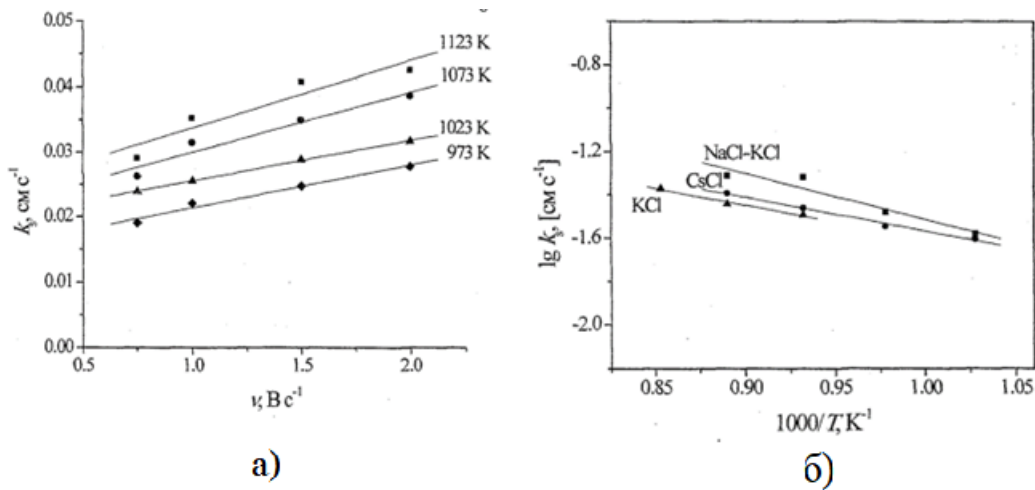


Рис. 4: Залежність стандартних констант швидкості переносу заряду при різних швидкостях поляризації на скловуглецевому електроді у розтопі $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{NbF}_7^{2-}$ (а); логарифму стандартних констант швидкості переносу заряду від оберненої температури в ніобійвмісному розтопі з різним складом катіонних домішок (б).

1. Шпильовий Л. В. Збагачення ніобієвих руд (монографія) /Л. В. Шпильовий, В. С. Білецький, К. Л. Шпильовий // За ред. В.С. Білецького. – К.: Видавництво ФОП Халіков Р.Х., 2021. – 160 с.
2. Zhang Y. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu // Progress in Mater. Sci. – 2014. – Vol. 61. – 1–93. doi:10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
3. Lu Z. P. An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop // Z. P. Lu, H. Wang, M. W. Chen, I. Baker, J. W. Yeh, T. G. Nieh // Intermetallics. – 2015. – Vol. 66. – P. 57–76. doi:10.1016/j.intermet.2015.06.021.
4. Granovsky A. A. Firefly and PC GAMESS / A. A. Granovsky. – Firefly version 8.0.1. Access mode. [Electronic resource].
5. Krishtalik L. I. Charge Transfer Reactions in Electrochemical and Chemical Processes / L. I. Krishtalik. – NY.: Springer New York, 1986. – 326 p. doi:10.1007/978-1-4684-8718-3.
6. Kremenetsky V. Ab Initio Estimation of NbF_6^- , NbClF_6^{2-} , and NbF_7^{2-} Complexes Stability in Alkali Chloride Melts / V. Kremenetsky, S. Kuznetsov, O. Kremenetskaya, V. Soloviev, L. Chernenko, and A. Fofanov // Z. Naturforsch. – 2010. – Vol. 65a. – P. 1020-1026. doi:10.1515/zna-2010-1112.
7. Soloviev V. Quantum-chemical modelling of $\text{M}_n + \text{NbF}_7^{2-(n-2)} + e^-$ reactions. / V. Soloviev, L. Chernenko, V. Kremenetsky, S. Kuznetsov // 8th Conference on Solid State Chemistry: book of Abstracts. Institute of Chemistry SAS, Bratislava, Slovak Republic, July 6-11, 2008. – 2008. – P.195.
8. 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 /A. V. Popova, V. G. Kremenetsky, V. V. Soloviev, L. O. Chernenko, S. A. Kuznetsov // Melts. EUCHEM 2008. Conference on Molten Salts and Ionic Liquids: book of Abstracts. ISC, Denmark: Copenhagen, 24-29 August 2008. – 2008. – P. 211.

References

1. Л. В. Шпильовий, В. С. Білецький, К. Л. Шпильовий, К.: Видавництво ФОП Халіков Р.Х., 2021, 160 с.
2. Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu, *Progress in Mater. Sci.* **61**, 1–93 (2014). doi:10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
3. Z. P. Lu, H. Wang, M. W. Chen, I. Baker, J. W. Yeh, T. G. Nieh, *Intermetallics* **66**, 57–76 (2015). doi:10.1016/j.intermet.2015.06.021.
4. A. A. Granovsky Firefly and PC GAMESS / Firefly version 8.0.1. Access mode. [Electronic resource].
5. L.I. Krishtalik, NY.: Springer New York, 1986, 326 p. doi:10.1007/978-1-4684-8718-3.
6. V. Kremenetsky, S. Kuznetsov, O. Kremenetskaya, V. Soloviev, L. Chernenko, and A. Fofanov, *Z. Naturforsch.* **65a**, 1020-1026 (2010). doi:10.1515/zna-2010-1112.
7. V. Soloviev, L. Chernenko, V. Kremenetsky, S. Kuznetsov, 8th Conference on Solid State Chemistry: book of Abstracts. Institute of Chemistry SAS, Bratislava, Slovak Republic, July 6-11, 2008, 195.
8. A. V. Popova, V. G. Kremenetsky, V. V. Soloviev, L. O. Chernenko, S. A. Kuznetsov, Melts. EUCHEM 2008. Conference on Molten Salts and Ionic Liquids: book of Abstracts. ISC, Denmark: Copenhagen, 24-29 August 2008, 211.

Статтю отримано: 05.05.2023
Прийнято до друку: 31.05.2023

Quantum-Chemical Simulation of the Activation and Conversion of EAC of Niobium- and Tantalum-Containing Melts on the Surface of the Carbon Electrode

L. O. Solianyk

*The National Academy of Science, A. V. Dumansky Institute of
Colloid and Water Chemistry
Akademika Vernadskoho Blvd. 42, 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: solianyk2017@gmail.com*

The work is devoted to quantum-chemical modeling of the influence of the adsorption properties of the glassy carbon electrode surface on the formation mechanism of electrochemically active niobium- and tantalum-containing complexes in dilute melts. The parameters that determine their stability and reactivity in electroreduction processes were calculated for the studied objects - the energy of the cation-anion bond, the value of the energy gap ΔE , which was estimated as the difference between the energies of the upper filled and lower vacant molecular orbitals, and the activation energy and adsorption of electrochemically active complexes on the electrode surface. It was found that in the bulk phase of niobium- and tantalum-containing melts, stable electrochemically active complexes are formed, in the outer shell of which are coordinated cations 3Li^+ , 2Ca^{2+} , 2Mg^{2+} , which participate in electroreduction processes and are adsorbed on the electrode surface. It was established that cationic impurities significantly lower the energies of the upper filled and lower vacant molecular orbitals for $\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_7^{2-}$, indicating the significant role of the cationic environment in increasing the electroreducing ability of electrochemically active complexes. Electron-accepting properties of niobium and tantalum in electroreduction reactions were revealed. By means of electrochemical measurements, a change in the charge transfer rate constants with a change in the acidity of the melt was determined. The work focuses on determining the dependence of the adsorption energy of niobium and tantalum on the type of electrochemically active niobium- and tantalum-containing complexes. It was found that the adsorption energy for niobium is slightly higher than for tantalum, and the distance to the electrode surface is shorter. It is suggested that the ability to control the interaction between electrochemically active complexes and the surface is regulated by the cationic composition of the melt contacting the electrode surface.

Key words: Electrochemically active complexes of niobium- and tantalum-containing melts, electrode surface, activation energy, adsorption energy, rate constants, quantum chemical calculation