

Міністерство освіти і науки України

Національна академія наук України

Мала академія наук України

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Секція
«Академічна й університетська наука»

Збірник наукових праць
за матеріалами

Всеукраїнської науково-практичної конференції
«Сучасні рецепції світоглядно-ціннісних
орієнтирів Григорія Сковороди»

02 грудня 2022 року

Том 2

Полтава 2022

Соловійов В.В., Бунякіна Н.В., Усенко Д.В.

Національний університет

«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

k23@nipp.edu.ua

Чергинець В.Л.

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України

v_cherginets@ukr.net

Новоселова І.А.

Інститут загальної та неорганічної

хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

iness@ionc.kiev.ua

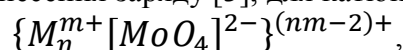
ВПЛИВ КАТІОННОГО КАТАЛІЗУ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ АНІОНІВ WO_4^{2-} І MoO_4^{2-} ПРИ ОТРИМАННІ НОВИХ НАНОРЕЧОВИН МЕТОДОМ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ

Розглянемо механізм отримання наноречовин із іонних розплавів за допомогою високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) на прикладі моделювання направленості процесів електровідновлення в молібдатовмісних іонних розплавах.

Загальноприйнятим вважається, що ймовірність одночасного електронного перенесення набагато нижче, ніж поетапного, і механізм red-ox реакції є поетапним, включаючи стадії утворення іонів металу із проміжною валентністю [1]. Однак, при вивченні процесів електровідновлення різних іонних форм молібдену експериментально [2] було виявлено шестиелектронне перенесення заряду, яке авторами інтерпретувалося як таке, що протікає в одну стадію. Цей висновок ґрунтувався на тому, що поляризація таких систем зі швидкостями до 10 В/с не дозволяла виявити стадійність сумарного багатоелектронного процесу або через здійснення цих процесів у дуже вузькому інтервалі потенціалів і неможливості виявлення стадійності процесу за допомогою хроновольтамперометричних методів, або ж такі процеси дійсно протікають в одну стадію.

Моделювання проводилося шляхом неемпіричних розрахунків методами квантової хімії (ab initio із застосуванням пакетів програм GAMESS HyperChem з використанням різних базисних наборів) для одержання рівноважної просторової електронної будови модельних структурних часток іонних розплавів. При цьому, на наш погляд, необхідно враховувати те, що процес переносу електрона відбувається у дві стадії: спочатку при фіксованій конфігурації деформаційних (низькочастотних) ступенів вільності відбувається перебудова високочастотних ступенів вільності (координат реакції) електрохімічно активних частинок (ЕАЧ), а потім релаксація з кінцевим часом життя τ до рівноважної для даного електронного стану конформації. Однак, якщо час життя ЕАЧ у заданому електронному стані істотно більше часу перенесення електрона, то в ході багаторазових електронних переходів встановлюється деяка результуюча конфігурація відновленої форми ЕАЧ, яка визначається не миттєвим по стану електронної системи, як це має місце для одночасного процесу, а деяким усередненим.

Порівняльний аналіз розрахованих величин активаційних бар'єрів відновленні ЕАЧ при одночасному й послідовному перенесення заряду [3], для катіонізованих форм ЕАЧ вигляду:



показав, що більш ймовірним з енергетичної точки зору є процес одночасного перенесення заряду (при $n=2 \square 5$ для $M^{m+}=Li^+$ і $n=1 \square 4$ у випадку $M^{m+}=Ca^{2+}, Mg^{2+}$). Відмінність у величинах активаційних бар'єрів для різних катіонізованих форм ЕАЧ при одночасному й послідовному процесах перебуває в межах $0,3 \square 1,8$ кДж/моль.

Оцінювання часу життя інтермедіатів, які утворюються при приєднанні z електронів, здійснювалось, виходячи з найбільш загальних припущень теорії Бору:

$$\frac{\hbar}{\Delta E} = \tau$$

де ΔE – різниця енергії системи до і після приєднання електрона. Аналіз розрахованих значень часового інтервалу τ (рис. 1), вказує на те, що електронне перенесення буде відбуватися досить швидко, щодо частот коливань ядер (відповідний часовий період 10^{-13} с). У цьому випадку згідно із принципом Франка-Кондона, широко застосовуваному в теорії елементарного акту перенесення заряду, часовий інтервал досить короткий, і ядра не зможуть встигати змінити своє положення при перенесенні кожного наступного електрона, дозволяючи тим самим розглядати одночасне перенесення електронів, як послідовний процес, що відбувається у вузькому інтервалі часу. Слід зазначити, незважаючи на те, що зазначені значення τ є лише оцінюванням порядку величини, але при цьому не лімітують число електронів перенесених одночасно, без утворення інтермедіата зі стабільною проміжною валентністю, що є необхідною умовою для реалізації послідовного перенесення електронів. Це підтверджує реальність здійснення двох альтернативних шляхів протікання реакції приєднання електронів: одночасного й послідовного.

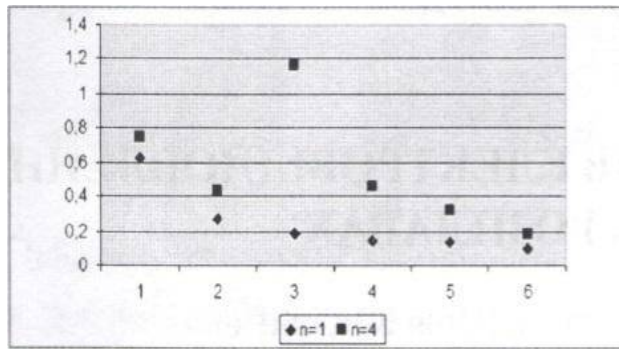


Рис. 1. Чисельне оцінювання часового інтервалу ($\tau \cdot 10^{15}$, с) при послідовному приєднанні кожного з 6-ти електронів для частки $\{Li_n^+[MoO_4]^{2-}\}^{(n-1)+}$

Разом з тим, не виключаючи факту пріоритетності одночасного шестиелектронного перенесення заряду, додатковий аналіз геометричної будови інтермедіатів у сидлових точках поверхні потенціальної енергії (ППЕ), які сформувалися при послідовному перенесенні заряду, показує, що при перенесенні 2-го електрона відбувається зміна будови зовнішньої координаційної сфери молібдат-іона, відносно як геометрії початкового стану, так і геометрії для частинки при одночасному приєднанні електронів (рис. 2).

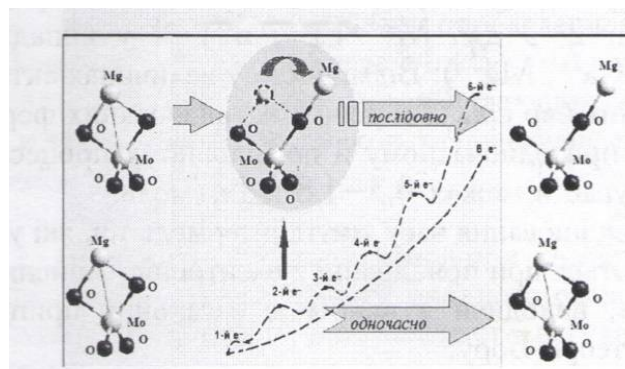


Рис. 2. Профіль ППЕ уздовж координати реакції для одночасного й послідовного приєднання 6-ти електронів до ЕАЧ $\{Mg^{2+}[MoO_4]^{2-}\}$

При цьому зміна відбувається в два етапи: до приєднання електрона, катіон перебуває в бідентантному положенні (рис. 2), яке зберігається й для частки, що приєднала 1-ий електрон;

після приєднання 2-го електрона, катіон переходить у монодентантне положення. Така геометрія зберігається й при подальшому послідовному перенесенні 3,4,5 і 6-го електронів до ЕАЧ. При одночасному перенесенні заряду катіони не змінюють свого початкового положення. Аналіз величин повних енергій для розглянутих ЕАЧ у випадку одночасного й послідовного перенесення заряду вказує на те, що можлива реалізація інших (відмінних від початкових) геометричних конфігурацій ЕАЧ.

Разом з тим, враховуючи, що розглянуті молекулярні сполуки мають кілька локальних мінімумів на поверхні потенціальної енергії, енергетичні бар'єри між якими становлять величину порядку декількох десятків ккал/моль, слід припустити, що катіон може долати потенційний бар'єр (зокрема, це може досягатися збурюванням системи шляхом приєднання електрона, що приводить до зміни електронної будови ЕАЧ у цілому), тобто катіон може «квазівільно» мігрувати навколо тетраедричного аніона MoO_4^{2-} , створюючи тим самим можливість реалізації різних за будовою та фазовим складом катодних продуктів на нанорівні. Якщо конструювання різних форм ЕАЧ за допомогою катіон-аніонних взаємодій (гомогенний катіонний аналіз) дозволяє управляти потенціалом відновлення в багатоелектронних процесах і зближати ці потенціали при високотемпературному електричному синтезі, то теоретично виявлений ефект зміни в будові координаційної сфери, вказує на значимість окремих стадій елементарного акту перенесення заряду, що може відкривати додаткові можливості керування характеристиками ЕАЧ, а отже, і макроскопічними властивостями продуктів ВЕС. Саме тому, експериментально електрохімічні методи із застосуванням імпульсного й реверсивного струмів [4] уже дозволяють на практиці керувати, наприклад: структурою, шорсткістю й текстурою покриттів при ВЕС напівкарбіду й карбіду молібдену, і одержанні низки наноматеріалів шляхом зміни констант швидкості перенесення заряду.

Отримані результати розрахунків геометричних, енергетичних, зарядових характеристик ЕАЧ та їх інтермедіатів у молібдатомісних розплавах дають можливість розширити існуючі уявлення про механізм електродних процесів, і дозволяють зробити висновок про те, що одночасне перенесення електронів може бути звичайною стадією в електродних реакціях і завжди розглядатися як альтернативний варіант при аналізі механізмів таких процесів і може бути основою при отриманні нових наноречовин методом ВЕС при умові, що встановлені мікроефекти будуть достатні для забезпечення якісно нових макрохарактеристик наноречовин (тепло- і електропровідність, якість та надійність отриманих покриттів та інше).

Література:

1. Кристалік Л.И. *Электродные реакции. Механизм элементарного акта.* – М.: Наука, 1979
2. *Особенности электровосстановления оксидных форм молибдена на фоне вольфраматного расплава* / В.И. Шаповал, В.И. Барабошкин, Х.Б. Кушков, В.В. Мальшев // *Электрохимия.* – 1987. – Т.33. – № 7. – с.942-946
3. Соловьев В.В., Бут Е.Ф. *Моделирование ВЭС наноразмерных частиц из молибдатсодержащих расплавов в условиях катионного катализа* // *Вісник нац. тех. ун-ту «ХПИ».* – 2008. – №32. – С.29-33.
4. *Различные варианты электрохимического синтеза Mo_2C и его каталитическая активность* / С.А. Кузнецов, А.Р. Дубровский, Е.В. Ребров, Я. Схоутен // *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: XIV Российская конф.* – Екатеринбург, 2007. – Т.1. – С.112.