

объемной фазе расплава (гомогенный катализ), так и направленность процессов электровосстановления на межфазной границе электрод-расплав (гетерогенный катализ).

Применительно к ниобийсодержащим расплавам, как показали результаты квантово-химических расчетов, полученных с помощью программы GAMESS/FireFly [2] в неэмпирическом варианте в базисах MINI+nd-func и SBK, влияние катионного состава расплава (в качестве катионов наиболее эффективного действия были выбраны: Li^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) приводит к изменению распределения электронной плотности в анионе NbF_7^{2-} в объемной фазе расплава; при этом превалирующий вклад в направленность этого процесса принимают на себя d-орбитали центрального атома Nb. Поэтому целесообразно дать квантово-химическую оценку влияния катионных добавок расплава на реакционную способность аниона NbF_7^{2-} в процессе присоединения электронов в гетерогенных реакциях.

Результаты квантовохимического исследования реакционной способности ниобийсодержащих частиц путем сравнения величин активационных барьеров восстановления для «изолированного» иона NbF_7^{2-} и катионизированных частиц $\{\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ ($\text{M}=\text{Li}^+$, Ca^{2+} и Mg^{2+}) показали существенное влияние кислотно-основных свойств среды на реакционную способность ЭАЧ, указывая тем самым на преимущество электровосстановления частиц $\{\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ (рис.1).

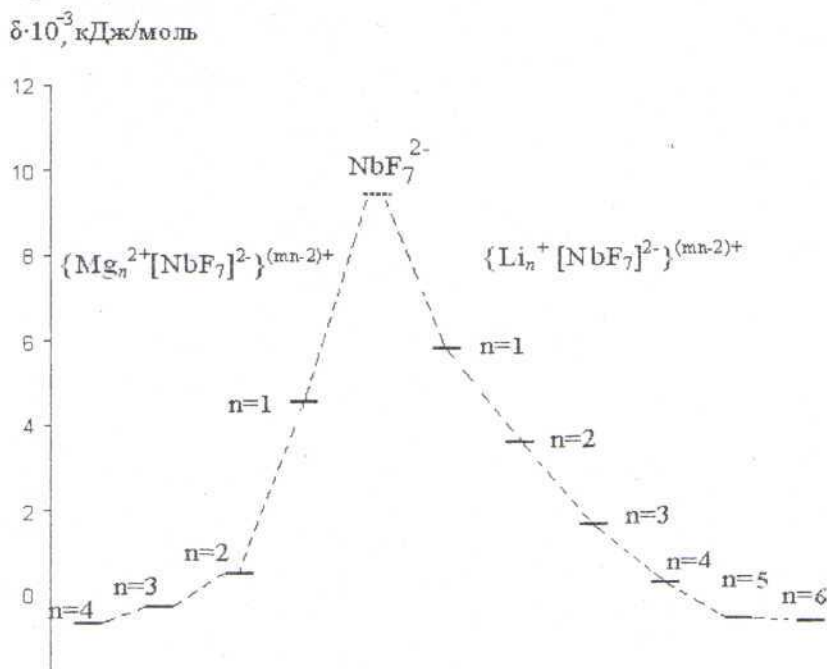


Рисунок 1 – Диаграмма снижения величин активационных барьеров при 1-но электронном восстановлении аниона NbF_7^{2-} под воздействием катионов (выборочные данные)

Таким образом для частиц ниобийсодержащих расплавов обоснован кислотно-основной механизм формирования ЭАЧ, который сводится к приоритетному образованию катионизированных частиц $\{\text{M}_n^{m+}[\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$, количество и тип которых определяются только концентрацией и удельным зарядом катионов. На основе результатов расчетов активационных барьеров электровосстановления подтвержден фундаментальный принцип катионного катализа, предопределенный доминирующим влиянием катионов расплава на увеличение реакционной способности ЭАЧ при присоединении электронов в гетерогенных реакциях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповал В.И. Электрохимически активные частицы и многоэлектронные процессы