УДК 538.9
DOI https://doi.org/10.32782/pet-2023-1-5

Людмила СОЛЯНИК
кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А.В. Думанського Національної академії наук України, Вернадського Академіка бул, 42, м. Київ, Україна, 03142
ORCID ID: *https://orcid.org/0000-0002-2661-9392*
SCOPUS-AUTHOR ID: *36903008700*

Бібліографічний опис статті: Соляник, Л. (2023). Механізм реакцій електронного переносу на міжфазовій межі електрод-розтоп. *Фізика та освітні технології,* 1, 35–39, doi: https://doi.org/10.32782/pet-2023-1-5

МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЙ ЕЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСУ НА МІЖФАЗОВІЙ МЕЖІ ЕЛЕКТРОД-РОЗТОП

В роботі проведено квантово-хімічний розрахунок реакцій чотирьох- електронного переносу заряду з поверхні електроду на електрохімічно активні комплекси ніобіє- та танталовмісних розтопів. Розглянуто можливість переносу 4-х електронів як в одну стадію, так і постадійного. Виявлено, що для чистих гептафтороніобатів та гептафотортанталатів вигідним є постадійний механізм переносу електронів, тобто по одному електрону, а для електрохімічно активних комплексів – гептафтороніобатів та гептафотортанталатів літію, кальцію і магнію, пріоритетним є одностадійний перенос заряду, поряд з можливістю реалізації постадійного процесу. Вперше було включено до такого розгляду температурний фактор середовища, в якому перебігають процеси електровідновлення. У рамках квантово-механічної теорії елементарного акту переносу заряду в полярних і неполярних середовищах з застосуванням сучасних квантово-хімічних методів розрахунку досліджено гетерогенні реакції переносу електрона, що супроводжуються суттєвою перебудовою густини заряду реагуючих частинок. В даній роботі перенос електрона представлено як квантовий перехід між двома поверхнями потенціальної енергії з певним електронним станом на прикладі кептафтороніобата літію та розраховано час життя в перехідному стані цієї частинки у двох альтернативних випадках – при одностадійному переносі заряду та при постадійному. Отримані в цілому результати електрохімічних вимірювань та результати розрахунків геометричних, енергетичних, зарядових характеристик ЕАК та їх інтермедіатів у розтопах дають можливість розширити існуючі уявлення про механізм електродних процесів, дозволяючи зробити висновок про те, що перенос електронів в одну стадію може бути звичайною стадією в електродних реакціях і завжди розглядатися як один із варіантів при аналізі механізмів електродних процесів (за умови, що частка не виходить із каналу реакції).

Ключові слова: *характеристики переносу заряду, електрод, розтоп, час життя інтермедіатів.*

Ludmila SOLYANIK
PhD in Chemistry, Senior Researcher, A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, 42 Vernadsky Academician Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine
ORCID ID: *https://orcid.org/0000-0002-2661-9392*
SCOPUS-AUTHOR ID: *36903008700*

To cite this article: Solyanik, L. (2023). Mekhanizm reaktsii elektronnoho perenosu na mizhfazovii mezhi elektrod-roztop [The mechanism of electron transfer reactions at the electrode-melt interface]. *Physics and Educational Technology,* 1, 35–39, doi: https://doi.org/10.32782/pet-2023-1-5

THE MECHANISM OF ELECTRON TRANSFER REACTIONS AT THE ELECTRODE-MELT INTERFACE

In the paper, a quantum-chemical calculation of reactions of four-electron charge transfer from the electrode surface to electrochemically active complexes of niobium- and tantalum-containing melts was carried out. The possibility of transferring 4 electrons both in one stage and in successive stages is considered. It was found that for pure heptafluoroniobates and heptaphototortantalates, a stepwise mechanism of electron transfer is beneficial, i.e. one electron at a time, and for electrochemically active complexes – lithium, calcium and magnesium heptafluoroniobates and heptaphototortantalates, one-step charge transfer is a priority, along with the possibility of implementing a stepwise

process. For the first time, the temperature factor of the environment in which electroregeneration processes take place was included in such consideration. Within the framework of the quantum-mechanical theory of the elementary act of charge transfer in polar and non-polar media, heterogeneous reactions of electron transfer, accompanied by a significant rearrangement of the charge density of the reacting particles, were investigated using modern quantum-chemical calculation methods. In this work, electron transfer is presented as a quantum transition between two potential energy surfaces with a certain electronic state using the example of lithium keptaphotoroniobate, and the life time in the transition state of this particle is calculated in two alternative cases – with one-stage charge transfer and with stepwise charge transfer. The overall results of electrochemical measurements and the results of calculations of geometric, energy, and charge characteristics of EAC and their intermediates in melts provide an opportunity to expand the existing understanding of the mechanism of electrode processes, allowing us to conclude that the transfer of electrons in one stage can be a common stage in electrode reactions and always be considered as one of the options when analyzing the mechanisms of electrode processes (provided that the particle does not exit the reaction channel).

Key words: *Characteristics of charge transfer, electrode, melt, lifetime of intermediates.*

1. Актуальність проблеми. Виявлений 4-х електронний перенос заряду в реакціях електровідновлення електрохімічно активних комплексів (ЕАК) на електроді трактується як одностадійний. Це базується на тому, що перш за все, поляризація таких систем (навіть зі швидкостями поляризації аж до 10 В/с) не дозволяла виявити стадійність сумарного багатоелектронного процесу або через здійснення таких процесів в дуже вузькому інтервалі потенціалів і неможливості використання для цих цілей недосконалих сучасних хроновольтамперометричних методів, або дійсно такі процеси перебігають в одну стадію. Тому необхідно провести квантовохімічний розрахунок стадійності таких процесів.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій. До теперішнього часу, незважаючи на прогресивне розширення експериментальних і теоретичних методів дослідження, проблема стадійності електродних реакцій залишається відкритою. Були спроби визначити альтернативу стадійності перебігу електродних реакцій для розтопів зі вмістом карбонатів, нітратів, боратів та титанатів методами напівемпіричних квантовохімічних розрахунків і хроновольтамперометрії (Соловьев, 1998). Неемпіричними методами квантової хімії вивчено процеси стадійності для розтопів зі вмістом вольфраматів та молібдатів, однак без врахування температурних поправок, які можуть відігравати в цих процесах вирішальну роль (Соловйов, Черненко, 2009; Бут, 2011). Дослідження, спрямовані на прояснення цих питань для розтопів зі вмістом ніобію та танталу досі не проводилися, однак, для фізики і хімії поверхні, для фізичної хімії сольових систем й, взагалі, для оптимізації багатьох технологічних процесів та прогнозування максимальної ефективності при залученні розплавлених солей вивчення механізму переносу заряду з поверхні електроду на електрохімічно активні комплекси є досить важливим питанням.

Основні результати. У відповідності з моделлю Маркуса (Marcus, 1965), енергія активації може бути представлена таким чином:

$$E^{\neq} = \frac{(\Delta H_{if} + E_S)^2}{4E_S}, \qquad (1)$$

де $\Delta H_{if}=E_z-E_0$ – тепловий ефект, який може бути одержаний квантовохімічним методом як різниця між повними енергіями ЕАК в перехідному та рівноважному стані при переносі заряду з поверхні електроду. Враховуючи, що енергію активації $E^{\neq}$ з точністю до деякого множника ототожнюють з активаційним бар'єром висотою δ, в роботі проведено розрахунок активаційних бар’єрів 4-електроного одно- і постадійного переносу заряду в реакціях відновлення електрохімічно активних ніобіє- і танталовмісних комплексів.

Порівняльний аналіз розрахованих величин активаційних бар'єрів відновлення ЕАК ніобіє- і танталовмісних розтопів при одностадійному та послідовному переносі заряду дозволяє встановити пріоритет одностадійного 4-електронного переносу для ЕАК $\{M_n^{m+}[Nb(Ta)F_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ (табл. 1).

Оскільки при проведенні електрохімічних вимірювань виділення металу відбувалося в температурному діапазоні Т=900-1250 К, в даній роботі додатково проведено розрахунок активаційних бар’єрів одно- та постадійного 4-х електронного відновлення з урахуванням температури Т=1023 К (рис. 1).

Як показав аналіз результатів розрахунку, залучення температурного фактору до розгляду

Таблиця 1

Величини активаційних бар'єрів δ, кДж/моль при I – одночасному, II – послідовному приєднанні 4-х електронів)

ЕАК	n	X=Nb		X=Ta	
		I	II	I	II
XF_7^{2-}	0	91,02	72,41	92,840	73,858
$\{Li_n^{+}[XF_7]^{2-}\}^{(n-2)+}$	1	58,34	58,02	59,507	59,180
	2	37,41	43,68	38,158	44,554
	3	30,03	30,58	30,631	31,192
	4	4,24	2,226	4,325	2,271
	5	-1,036	1,307	-1,057	1,333
$\{Ca_n^{2+}[XF_7]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	1	44,18	62,47	45,064	63,719
	2	33,89	43,21	34,568	44,074
	3	-1,046	0,918	-1,067	0,936
	4	-1,643	-0,456	-1,676	-0,465
$\{Mg_n^{2+}[XF_7]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	1	46,18	51,93	47,104	52,969
	2	23,18	31,21	23,644	31,834
	3	-1,807	0,614	-1,843	0,626
	4	-2,381	-1,593	-2,429	-1,625

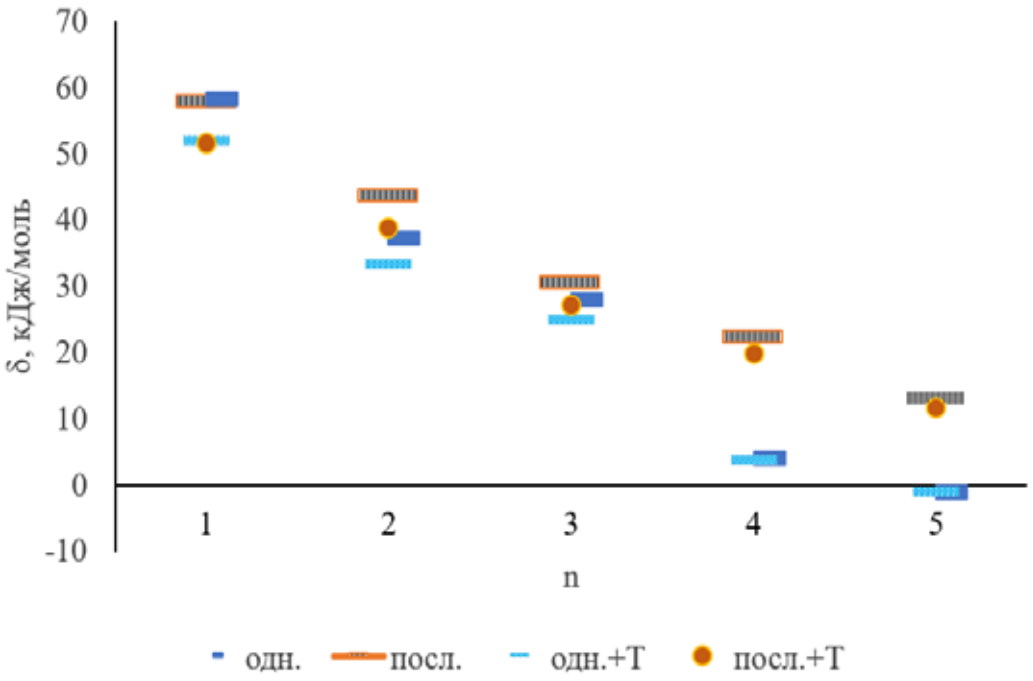

Рис. 1. Залежність активаційних бар'єрів відновлення від координаційного числа ЗС-катіонів n при одночасному та послідовному приєднанні електронів

активаційних бар'єрів відновлення дозволяє підтвердити пріоритет одностадійного переносу заряду в реакціях електровідновлення ЕАК.

Додатково було проведено оцінку часу життя інтермедіатів, що утворюються при приєднанні електронів в рамках теорії Бора:

$$\frac{\hbar}{\Delta E} = \tau\,, \qquad (2)$$

де $\Delta E = |E^*z - Ez|$, E^*z та Ez – енергії системи у станах, що відповідають координатам частинки X^*z та Xz у перехідному та в рівноважному стані відповідно.

Оскільки одночасний перенос електронів відбувається в дуже короткому часовому інтервалі, коли ядра фактично нерухомі (при послідовному переносі інтермедіат, що утворюється після переносу одного електрона, має певний час, хоч і незначний, для дисоціації, перш ніж другий

електрон буде перенесений), то знаходження різних енергетичних, зарядових та геометричних характеристик частинок повинні мати істотне значення для фізико-хімічних властивостей продуктів електрохімічних реакцій.

Аналіз розрахованих значень часового інтервалу τ (рис. 2), вказує на те, що електронний перенос відбувається досить швидко, порівняно з частотами коливань ядер (відповідний часовий період 10^{-13} с) для частинок, що розглядаються. В даному випадку згідно з принципом Франка-Кондона, який широко застосовується в теорії елементарного акта переносу заряду, часовий інтервал досить короткий, і ядра не встигають змінити своє положення при переносові кожного електрона. Це дозволяє інтерпретувати одночасний перенос електронів, як послідовний процес, що відбувається у дуже вузькому інтервалі часу. Так, розрахований час життя у відповідності з (2), указує на існування ЕАК при реалізації реакції $Nb(IV)+4e \rightarrow Nb$ з часом життя τ =7,5·10^{-15} с, в той час, як послідовний процес приєднання електронів передбачає існування інтермедіатів з меншим часом життя – до 1,2 ·10^{-15} с. Слід зазначити, що час життя є лише оцінкою порядку величини, без існування інтермедіату зі стабільною проміжною валентністю, що є необхідною умовою для реалізації послідовного переносу електронів. Останнє підтверджує реальність здійснення двох альтернативних шляхів перебігу реакції приєднання електронів: одночасного та послідовного.

Проведене моделювання спрямованості red|ox реакцій на міжфазній межі електрод-розтоп дозволяє встановити, що катіонний склад розтопу збільшує реакційну здатність ЕАК шляхом зниження величин активаційних бар'єрів електровідновлення.

3. Висновки. Розраховані величини часу життя інтермедіатів, отриманих при послідовному приєднанні електронів указує на здійснення двох альтернативних шляхів перебігу реакції приєднання електронів: одночасного та послідовного, не виключаючи пріоритетної можливості переносу заряду в одну стадію.

Таким чином, вплив катіонного складу розтопу на процеси електровідновлення, розвиваючи фундаментальний принцип катіонного каталізу, не тільки визначає спрямованість багатоелектронних процесів та засоби управління цими процесами, а й дає можливість розширити існуючі уявлення про механізм електродних процесів. Виявлений пріоритет переносу заряду в одну стадію для ЕАК відкриває додаткові можливості управління макроскопічними властивостями отриманих продуктів і вказують як на значимість окремих стадій елементарного акту, так і на можливість керування структурою отримуваних продуктів за умови, що сума виявлених мікроефектів достатня для реалізації якісно нових макрохарактеристик продуктів електродної реакції (теплопровідність, електропровідність тощо).

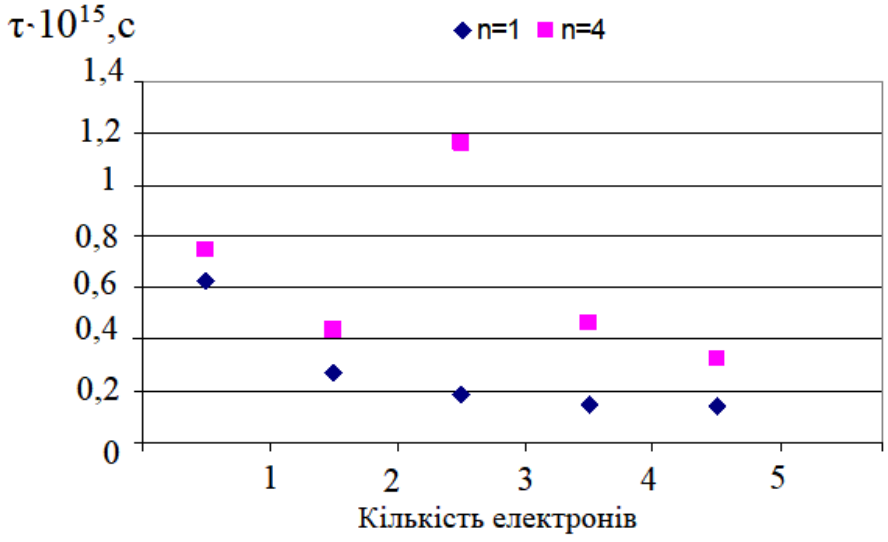

Рис. 2. Чисельна оцінка часового інтервалу (τ·10^{15},с) послідовного приєднання 5-ти електронів для частинки $\{Li_3^+[NbF_7]^{2-}\}^+$

ЛІТЕРАТУРА

1. Соловьев В. В. Теоретические принципы многоэлектронных процессов восстановления и формирования ЭАЧ в ионных расплавах : дис. д-ра хим. наук : 02.00.04. Київ. 1998. 356 с.
2. Соловйов В.В., Черненко Л.О. Електрохімічно активні частки та багатоелектронний перенос заряду у вольфраматовмісних розтопах. *Монографія*. П.: ПолтНТУ, 2009. 162 с.
3. Бут Е.Ф. Многоэлектронные процессы переноса заряда и электрохимически активные комплексы в ионных молибдатсодержащих расплавах: дис… к-та хим. наук: 02.00.04. Бут Е.Ф. К., 2011. 145 с.
4. Marcus R.A. On theory of electron-transfer reactions. Unified treatment for homogenous and electrode reactions. *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43(2). P.679-701. https://doi.org/10.1063/1.1696792

REFERENCES

1. Solov’ev V. V. (1998) Theoretical principles of multielectron processes of reduction and formation of EAP in ionic melts, Cand. dr. chem. Sciences: 02.00.04. / Solovyov V.V. K. 356 p. [in Russian].
2. Solovyov V.V., Chernenko L.O. (2009) Electrochemically active parts and rich electronic charge transfer in tungstate roses. Monograph. P.: PoltNTU. 162 p. [in Russian].
3. But E.F. (2011) Multi-electron processes of charge transfer and electrochemically active complexes in ionic molybdate-containing melts: a-ref chem. Sciences: 02.00.04. But E.F. K. 145 p. [in Russian].
4. R.A. Marcus. On theory of electron-transfer reactions. Unified treatment for homogenous and electrode reactions. *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43(2). P.679-701. https://doi.org/10.1063/1.1696792