

УДК 538.9

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2023-2-6>**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**Сергій СТАВРОЯНІ**

кандидат педагогічних наук, Відокремлений структурний підрозділ «Інститут інноваційної освіти Київського національного університету будівництва і архітектури», вул. Освіти, 4, м. Київ, Україна, 03037

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0001-9315-7493>

**Бібліографічний опис статті:** Соляник, Л., Ставроянні, С. (2023). Квантово-хімічне моделювання перетворень ЕАК вольфраматовмісних розтопів на поверхні скловуглецевого електрода. *Фізика та освітні технології*, 2, 45–48, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2023-2-6>

## КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПЕРЕТВОРЕНЬ ЕАК ВОЛЬФРАМАТОВМІСНИХ РОЗТОПІВ НА ПОВЕРХНІ СКЛОВУГЛЕЦЕВОГО ЕЛЕКТРОДА

В даній роботі проведено квантовохімічне вивчення процесів адсорбції окремих атомів вольфраму на скловуглецевій поверхні. Передумовою для проведення цього дослідження було вивчення механізму формування електрохімічно активних частинок в реакційному середовищі (вольфраматовмісний розтоп) з подальшим їх електровідновленням на поверхні скловуглецевого електрода. В роботі використаний квантовохімічний метод теорії функціоналу густини (DFT). Виконано DFT-розрахунок енергії адсорбції вольфраму на поверхні електрода та розрахунок структурних і зарядових характеристик досліджуваних систем. Поверхню скловуглецевого електрода в роботі представлено у вигляді вуглецевого кластера, який складається з двох шарів вуглецю, насичених атомами водню для усунення крайових ефектів. Встановлено дві позиції атома вольфраму відносно поверхні електрода – вершинна позиція (*on top*) та лункова (*hollow*). Зроблено оцінку стійкості отриманих конфігурацій на основі отриманих величин повних енергій. Знайдено, що менш стійкою є вершинна позиція (*on top*) з енергією адсорбції  $E_{\text{ads}} = -7,08$  eV/атом та одним W-C-зв'язком, а енергія адсорбції в позиції (*hollow*) становить  $-8,33$  eV/атом. Зроблено припущення, що лункова позиція (*on top*) може бути центром нуклеації атомів вольфраму. Однак при релаксації атом W з указаної позиції може зміщуватись в положення наявних вакансій. На основі отриманих енергетичних та структурних даних досліджуваних систем побудовано залежності енергій взаємодії в системі C<sub>n</sub>/W від відстані сорбат-сорбент в обох розглядуваних положеннях атома вольфраму по відношенню до кластера поверхні електрода (положення *on top* та *hollow*). Отримані результати на якісному рівні можуть бути сформульовані в загальні закономірності для всіх можливих аналогічних (молібдено-, тантало-, ніобієвмісних) систем.

**Ключові слова:** вольфраматовмісний розтоп, поверхня електрода, електрохімічно активний комплекс, енергія адсорбції.

**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**Serhii STAVROIANI**

PhD, "Institute of Innovative Education of Kyiv National University of Construction and Architecture", Osvity str., 4, Kyiv, Ukraine, 03037

**ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0001-9315-7493>

**To cite this article:** Solyanik, L., Stavroiani, S. (2023). Kvantovo-khimichne modeliuвання peretvoren EAK volframatovmisnykh roztopiv na poverkhni sklovuhletsevoho elektroda [Quantum-chemical simulation of EAC transformations of tungsten-containing melts on the surface of a glossy carbon electrode]. *Physics and Educational Technology*, 2, 45–48, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2023-2-6>

## QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF EAC TRANSFORMATIONS OF TUNGSTEN-CONTAINING MELTS ON THE SURFACE OF A GLOSSARY CARBON ELECTRODE

*In this paper, a quantum-chemical study of the adsorption processes of individual tungsten atoms on a glassy carbon surface was carried out. The prerequisite for conducting this study was the study of the mechanism of formation of electrochemically active particles in a reaction medium (tungstate-containing melt) with their subsequent electroreduction on the surface of a glassy carbon electrode. The work uses the quantum chemical method of density functional theory (DFT). The DFT calculation of the adsorption energy of tungsten on the electrode surface and the calculation of the structural and charge characteristics of the studied systems were performed. The surface of the glassy carbon electrode in the work is presented in the form of a carbon cluster, which consists of two layers of carbon saturated with hydrogen atoms to eliminate edge effects. Two positions of the tungsten atom relative to the surface of the electrode were established – the top position (on top) and the hollow position (hollow). The stability of the obtained configurations was evaluated on the basis of the obtained values of total energies. It was found that the top position (on top) with the adsorption energy  $E_{ads} = -7.08$  eV/atom and one W-C bond is less stable, while the adsorption energy in the (hollow) position is  $-8.33$  eV/atom. It is assumed that the hole position (on top) can be the center of nucleation of tungsten atoms. However, upon relaxation, the W atom can move from the specified position to the position of available vacancies. Based on the obtained energy and structural data of the investigated systems, the dependence of the interaction energies in the Cn/W system on the sorbate-sorbent distance in both considered positions of the tungsten atom in relation to the cluster of the electrode surface (on top and hollow positions) was constructed. The obtained results at the qualitative level can be formulated into general patterns for all possible similar (molybdenum-, tantalum-, niobium-containing) systems.*

**Key words:** Tungsten-containing melt, electrode surface, electrochemically active complex, adsorption energy.

**1. Актуальність проблеми.** Останнім часом спостерігається стійке зростання споживання і постійне розширення областей застосування тугоплавких металів, зокрема вольфраму (Зборщик, 2008). Цим пояснюється зростаючий інтерес до вивчення їх поведінки в реакційних середовищах та в приелектродному шарі. Для технологічного процесу одержання якісних покриттів на поверхні електрода спостерігається дефіцит даних, особливо у високотемпературній області, та глибоке розуміння природи й механізму спостережуваних явищ (Зборщик, 2008 – Лу, 2015). 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. Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Раніше в роботі (Solianuk, 2022) методами квантової хімії було проведено розрахунок енергії реорганізації в рамках моделі провідних еліпсоїдів, що узагальнює модель Маркуса для випадку, коли реагенти мають істотно несферичну форму. Виявлено, що величина енергії реорганізації розчинника майже не змінюється на всьому інтервалі відстаней між

поверхнею електрода та реагентом, та суттєво зменшується зі збільшенням заряду реагента. На основі аналізу величин енергій активації та енергій верхніх заповнених та нижніх вакантних молекулярних орбіталей взаємодіючих структур було зроблено висновок про суттєву роль катіонного складу електроліту в процесах електровідновлення на катоді. В роботі (Solianuk, 2022) сформовано умови виникнення поверхневої провідності діелектрика в сольовому розтопі. Зроблено припущення, що підбір складу електроліту дозволяє керувати швидкістю окисно-відновних реакцій на міжфазній межі електрод/розтоп без попередньої металізації діелектрика.

**3. Основні результати.** Як впливає з (Solianuk, 2022) для реалізації спільного електровідновлення карбону та вольфраму при високотемпературному електрохімічному синтезі карбідів вольфраму необхідна наявність сильно поляризованих катіонів  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , тобто перебіг гетерогенних red|ox-реакцій можливий лише для частинок  $\{M_n^{m+}[\text{WO}_4]^{2-}\}_{(nm-2)+}$  у присутності  $\text{CO}_2$ , що на практиці дозволяє здійснювати спільне електровідновлення суміщенням потенціалів виділення карбону і вольфраму, змінюючи кислотність розтопу (каті-

онний катализ), і водночас змінювати фазовий склад та структуру продуктів електролізу.

При моделюванні електрохімічних реакцій для вольфраматвмісних систем має важливе значення вивчення адсорбції окремих атомів вольфраму.

Розрахунки проводилися квантовохімічними методами HF, MP2, DFT за допомогою програмного пакета GAMESS/FireFly та візуалізатора ChemCraft (Granovsky, 2023). Основним завданням в роботі було порівняльне квантово-хімічне дослідження процесу адсорбції вольфраму у вершинну (on top) та лункову (hollow) позиції на бездефектній скловуглецевій поверхні (рис. 1).

Структура поверхні електроду взята з (Соловійов, 2004). Такий підхід дозволяє, на наш погляд, певною мірою виявити відносний внесок структурного (орієнтація грані) та координаційного (адсорбційна позиція) факторів у формуванні хемосорбційного зв'язку, що супроводжується частковим переносом заряду. У даній роботі величину енергії адсорбції вольфраму на поверхні електроду було розраховано як:  $E_{\text{адс}} = E(\text{пов+W}) - E(\text{пов}) - E(\text{W})$ , де  $E(\text{пов})$  – енергія поверхні електроду, що моделюється кластером, а  $E(\text{W})$  – енергія атома вольфраму.

Результати DFT-розрахунків енергії адсорбції наведено у табл. Тут же вказані вертикальні дистанції між адсорбатом та верхніми шарами атомів поверхні. Довжину хемосорбційного зв'язку W-C визначали шляхом мінімізації зміни енергетичного процесу  $C_n + W \rightarrow C_n W$  функції  $R(W-C)$ . Приклад такої оптимізації відображено на рис. 2. При цьому  $R(W-C)$  оцінювали як відстань між центром атома W і площиною, що проходить через центри атомів C

у верхньому шарі кластера. Аналіз результатів дослідження дозволяє відзначити, що в лунковій позиції (hollow) атом вольфраму найбільш стійкий, має три W-C зв'язки (при довжині зв'язку  $R(W-C) = 2,02 \text{ \AA}$ ) металевого типу і характеризується енергією адсорбції  $E_{\text{адс}} = -9,49 \text{ eV/атом}$ . Ця величина  $E_{\text{адс}}$ , на наш погляд, може бути достатньою для утворення міцного W-C-зв'язку, що буде показано нижче. Менш стійкою, як показують розрахунки, є вершинна позиція (on top) з енергією адсорбції  $E_{\text{адс}} = -7,08 \text{ eV/атом}$  та одним W-C-зв'язком. Величина  $E_{\text{адс}} = -8,33 \text{ eV / атом}$  дає нам основу для припущення про те, що позиція (hollow) може бути центром нуклеації атомів W на ранніх стадіях. Варто зазначити, що при релаксації атом W з указаної позиції може зміщуватись в положення наявних вакансій.

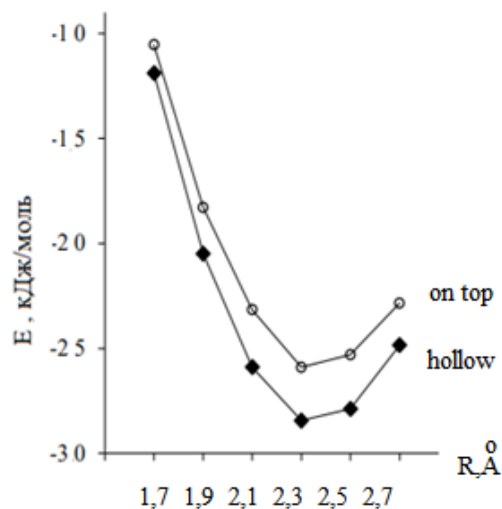


Рис. 2. Зміна енергії взаємодії в системі  $C_n W$  в функції відстані сорбат-сорбент (положення on top та hollow)

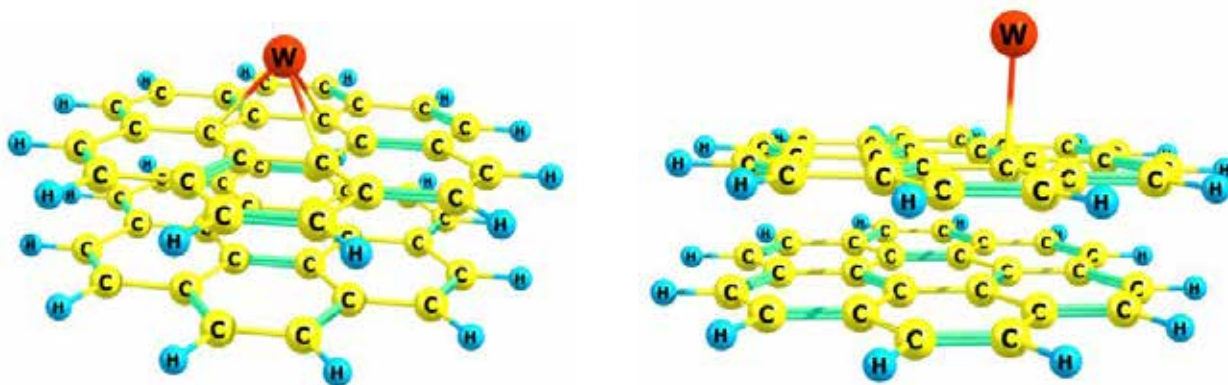


Рис. 1. Розрахункова модель поверхні та зв'язуючі позиції атома вольфраму a) hollow; b) on top

Для кращого розуміння процесів хемосорбції слід вивчити розподіл ефективних зарядів на атомі W та атомах найближчого оточення С. Результати DFT-розрахунків ефективних зарядів на атомах W та С для розглянутих конфігурацій наведено також у табл.

Таблиця  
**Величини міжатомних зв'язків W–С, енергії адсорбції та ефективних зарядів на атомах адсорбата та адсорбента**

Позиція	R(W–C), Å	$E_{\text{але}}$ , еВ/атом	Ефективний заряд, e
hollow	2,02	-9,49	-2,00
on top	2,203	-8,33	-1,752

Як показали результати розрахунку, заряд перерозподіляється з поверхні елек-

трода на атом вольфраму в більшій мірі в позиції hollow атома вольфраму, ніж on top, що підтверджується величинами енергії адсорбції.

**3. Висновки.** Таким чином, використання квантово-хімічного моделювання процесів адсорбції атома вольфраму на скловуглецевій поверхні дозволяє виявити найбільш вигідну позицію (hollow) атома вольфраму. На основі отриманих результатів зроблено припущення про ймовірні центри нуклеації атомів W на ранніх стадіях. Це доповнює результати аналітичних розрахунків величин струмів обміну (Соляник, 2022). Припущення, що при релаксації атом W з указаної позиції може зміщуватись в положення наявних вакансій є предметом наступних наших статей.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Зборщик А.М. Тугоплавкі метали. Запоріжжя: ЗНУ, 2008. 253 с. URL: <http://uas.su/books/newmaterial/8/razdel8.php/>.
2. Zhang Y.O. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Mater. Sci.* 2014. № 61.
3. Lu Z. P. An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop. *Intermetallics*. 2015. № 66.
4. Solianyuk L.O. The influence of nano-size active particles of a melt and an electrode surface on the processes of charge transfer on interfacial boundary electrode/melt. *J. Nano-Electron. Phys.* 2022. № 14. P. 06030-1–06030-3.– URL: [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(6\).06030](https://doi.org/10.21272/jnep.14(6).06030).
5. Firefly and PC GAMESS /Firefly version 8.0.1. Access mode. Alex A. Granovsky. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/games/forum/discussion.html/>.
6. Соловійов В.В., Черненко Л.О. Моделювання поверхні твердого тіла в рамках кластерного наближення. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2004. № 5. С. 488-492.
7. Соляник Л.О. Реакції електронного переносу на межі «поверхня твердого тіла-розтоп» при синтезі наноматеріалів в умовах катіонного каталізу. *Фізика та освітні технології*. 2022. № 2. С. 39-44.

#### REFERENCES:

1. Zborshchuk A.M. (2008). Tuhoplavki metaly [Refractory metals]. (n.d.). *Newmaterial.php* [Retrieved from <http://uas.su/books/newmaterial/8/razdel8.php/>] [in Ukrainian].
2. Zhang Y.O. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys [Microstructures and properties of high-entropy alloys]. *Progress in Mater. Sci.* 61, 1-93 [in English].
3. Lu Z. P. (2015). An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop [An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop] *Intermetallics*, 66, 57-76 [in English].
4. Solianyuk L.O. (2022). The influence of nano-size active particles of a melt and an electrode surface on the processes of charge transfer on interfacial boundary electrode/melt [The influence of nano-size active particles of a melt and an electrode surface on the processes of charge transfer on interfacial boundary electrode/melt]. *J. Nano-Electron. Phys.* 14, 06030-1 – 06030-3. Retrieved from [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(6\).06030](https://doi.org/10.21272/jnep.14(6).06030) [in English].
5. Granovsky A.A.(2023). Firefly and PC GAMESS / Firefly version 8.0.1. Access mode. Retrieved from <http://classic.chem.msu.su/gran/games/forum/discussion.html/>.
6. Solovyov V.V. & Chernenko L.O. (2004). Modeling of the surface of a solid body within the framework of the cluster approximation [Modeling of the surface of a solid body within the framework of the cluster approximation] *Physics and chemistry of the solid state*. 5, 488-492 [in Ukrainian].
7. Solyanyuk L.O. (2022). Electron transfer reactions at the "solid surface-melt" interface during the synthesis of nanomaterials under the conditions of cationic catalysis [Electron transfer reactions at the "solid surface-melt" interface during the synthesis of nanomaterials under the conditions of cationic catalysis]. *Physics and educational technologies*. 2, 39-44 [in Ukrainian].