

УДК 538.9

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2022-2-6>**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: 0000-0002-2661-9392

SCOPUS-AUTHOR ID: 36903008700

Бібліографічний опис статті: Соляник, Л. (2022). Реакції електронного переносу на міжфазовій межі поверхня твердого тіла-розтоп при синтезі наноматеріалів в умовах катіонного каталізу. *Фізика та освітні технології*, 2, 39–43. doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2022-2-6>

РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСУ НА МІЖФАЗОВІЙ МЕЖІ ПОВЕРХНЯ ТВЕРДОГО ТІЛА-РОЗТОП ПРИ СИНТЕЗІ НАНОМАТЕРІАЛІВ В УМОВАХ КАТІОННОГО КАТАЛІЗУ¹

З метою зіставлення експериментальних і теоретично одержаних характеристик проведено аналіз дослідження взаємодії поверхні алмаза з карбонат- і борвмісними розтопами. Показано, що рівень Фермі на поверхні чистого кристала алмаза розташований ближче до межі зони провідності, при цьому чистий алмаз поводить себе як класичний діелектрик.

Встановлено, що адсорбція діоксиду вуглецю на поверхні алмаза приводить до значної поляризації кластера поверхні у бік зони провідності. Ширина забороненої зони змінюється, але діелектричний характер кластера не змінюється, не відбувається перекривання зон, тобто алмаз не набуває напівпровідникового й напівметалевого характеру провідності. В той час адсорбція VO_2^- на поверхні алмаза приводить до сильної поляризації кластера поверхні у бік валентної зони. При цьому ширина забороненої зони незначно змінюється, менше ніж у випадку діоксиду вуглецю. Таким чином, присутність VO_2^- також не приводить до виникнення напівпровідникового характеру провідності. Запропоновано умови виникнення окиснювально-відновлювальних процесів на межі поділу електрод/сольовий розтоп, де відбувається адсорбція іонів розтопу, що приводить до появи значних наведених дипольних моментів у частинок адсорбата через перерозподіл електронної густини між адсорбентом й адсорбатом. У результаті такого перерозподілу змінюється положення рівня Фермі, і, як наслідок, воно наближається до дна зони провідності (або до межі валентної зони), що приводить до переходу поверхневого шару діелектрика у провідний стан. Зміна катіон-аніонного складу розтопу дозволяє керувати швидкістю окиснювально-відновних реакцій на межі діелектрик/розтоп. Очевидно, це й приводить до того, що у деяких розтопах діелектрик починає проявляти електродну функцію, і, як наслідок, виступає в ролі активної підкладки при високотемпературному електрохімічному синтезі. Проведено розрахунок катодного струму обміну при одноелектронному перенесенні заряду крізь зону провідності твердого тіла із застосуванням обраної моделі залежності густини електронних рівнів від енергії.

Ключові слова. Окиснювально-відновні реакції, електрод, діелектрик, напівпровідник.

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: 0000-0002-2661-9392

SCOPUS-AUTHOR ID: 36903008700

To cite this article: Solyanik, L. (2022). Reaktsii elektronnoho perenosu na mizhfazovii mezhi poverkhnia tverdoho tila-roztop pry syntezi nanomaterialiv v umovakh kationnoho katalizu [Electron transfer reactions at the interphase boundary of the surface of a solid-melting during the synthesis of nanomaterials under the conditions of cationic catalysis]. *Physics and Educational Technology*, 2, 39–43, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2022-2-6>

ELECTRON TRANSFER REACTIONS AT THE INTERPHASE BOUNDARY OF THE SURFACE OF A SOLID-MELTING DURING THE SYNTHESIS OF NANOMATERIALS UNDER THE CONDITIONS OF CATIONIC CATALYSIS

In order to compare the experimental and theoretically obtained characteristics, an analysis of the interaction of the diamond surface with carbonate- and boron-containing melts was carried out. It is shown that the Fermi level

¹ Висловлюю подяку к.ф.-м.н. С.С. Коваленку за обговорення отриманих результатів

on the surface of a pure diamond crystal is located closer to the boundary of the conduction band, while pure diamond behaves like a classical dielectric.

It was established that the adsorption of carbon dioxide on the diamond surface leads to a significant polarization of the surface cluster to the side of the conduction zone. The width of the band gap decreases, but the dielectric character of the cluster does not change, there is no overlapping of zones, that is, the diamond does not acquire the semiconducting and semimetallic character of conductivity. At that time, the adsorption of BO_2^- on the diamond surface leads to a strong polarization of the surface cluster towards the valence band. At the same time, the width of the band gap decreases slightly, less than in the case of carbon dioxide. Thus, the presence of BO_2^- also does not lead to the semiconducting nature of conductivity. The conditions for the occurrence of oxidation-reduction processes at the interface of the electrode/salt melt, where the adsorption of melt ions occurs, are proposed, which leads to the appearance of significant induced dipole moments in the adsorbate particles due to the redistribution of electron density between the adsorbent and the adsorbate. As a result of such redistribution, the position of the Fermi level changes and, as a result, it approaches the bottom of the conduction band (or the border of the valence band), which leads to the transition of the surface layer of the dielectric to the conductive state. Changing the cation-anion composition of the melt allows you to control the rate of redox reactions at the dielectric/melt interface. Obviously, this leads to the fact that in some melts the dielectric begins to exhibit an electrode function and, as a result, acts as an active substrate in high-temperature electrochemical synthesis. The calculation of the cathodic exchange current during one-electron charge transfer through the conduction zone of a solid was carried out using the chosen model of the dependence of the density of electron levels on the energy.

Key words: Redox reactions, electrode, dielectric, semiconductor.

Актуальність проблеми. Квантово-механічною теорією елементарного акту переносу заряду через межу метал (провідник) – електроліт (Кришталик, 1979) пояснюється як наявність струмів обміну, так і сам механізм red|ox реакцій у гетерогенних середовищах. Так як сам процес можливого переходу електронів з поверхні катода (діелектрика) до частинки електроліту найбільш ймовірний при вирівнюванні рівнів енергії Фермі матеріалу катода й енергій НВМО в ЕАК, для оцінки можливості виникнення поверхневої провідності були виконані квантовохімічні розрахунки, що повинні моделювати перехід кластера алмаза у квазіметалевий стан у присутності характерних частинок іонних розтопів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Експериментально виявлена (Соловйов, 2004) можливість осадження на природні й синтетичні алмази-діелектрики гальванічних покриттів без попереднього утворення провідного шару свідчила про виникнення провідності алмазу, зануреного в карбонатомісний розтоп і відсутності провідності, наприклад, у розтопі зі вмістом боридів. На підставі експериментальних даних авторами (Соловйов, 2004, Шаповал, 1995) був зроблений феноменологічний висновок про те, що поверхнева провідність алмаза в оксидних розтопах обумовлена перебігом окислювально-відновних процесів на міжфазній межі. Пізніше була запропонована (на підставі аналізу результатів квантовохімічних розрахунків) модельна схема зміни поверхневої провідності алмаза, що пояснює виникнення провідності поверхневого шару алмаза-діелек-

трика (Шаповал, 1995). Однак дотепер питання про тип та механізм виникнення поверхневої провідності в цьому випадку є дискусійним.

Основні результати. В якості об'єктів дослідження був обраний: кластер $\text{C}_{70}\text{H}_{24}$, як структурні частинки розтопу для моделювання стадії переносу заряду при відновленні ЕАК та одержання карбідів і боридів вольфраму – ізоелектронні молекули CO_2 і VO_2^- , а також аніон $[\text{WO}_4]^{2-}$ в оточенні в першій зовнішній координаційній сфері 2-х однозарядних катіонів одного сорту Ca^{2+} чи Mg^{2+} або ж чотирьох однозарядних катіонів Li^+ .

Оскільки реакційну здатність молекул у рамках методу СУП МО ЛКАО відповідно до теорії Фукуї пов'язують зі значеннями ВЗМО й НВМО взаємодіючих молекул, доповнюючи аналіз величинами енергетичного зазору $\Delta = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НВМО}}$, була проведена квантовохімічна оцінка цих параметрів, для подальшого порівняння їх з енергіями Фермі, як величин, пропорційних енергіям Фермі з точністю до співмножника для альтернативних взаємодій: $\text{C}_{70}\text{H}_{24} \dots \text{CO}_2$ і $\text{C}_{70}\text{H}_{24} \dots \text{VO}_2^-$ у присутності частинок $\{\text{M}_n^{m+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$, де $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$.

Проведений аналіз такого моделювання показав (рис.1), що присутність частинок CO_2 і VO_2^- поблизу поверхні кластера $\text{C}_{70}\text{H}_{24}$, по-перше, не створює принципового впливу на величини ВЗМО кластера $\text{C}_{70}\text{H}_{24}$. По-друге, залучення аніонів $[\text{WO}_4]^{2-}$ приводить до несуттєвого збільшення значень ВЗМО кластера, більшого, природно, у випадку з VO_2^- . Нарешті, залучення до розгляду ЕАК $\{\text{M}_n^{m+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$ (рис.1), навпаки, значно знижує величини

енергій ВЗМО (приблизно в 2 рази) на фоні несуттєвого зниження цих величин для кластерів у присутності VO_2^- . При цьому простежується тенденція зниження величин енергетичного зазору граничних МО значно більша, для карбонатних розтопів.

Зміна реакційної здатності поверхні алмазу при зміні катіонного складу розтопу відображає як специфіку хімічної взаємодії частинок у сольових розтопах, так і перебіг гетерогенних red/ox реакцій на поверхні діелектрика. Головна суть цього ефекту (переходу поверхневого шару діелектрика в провідний стан) викликана перерозподілом електронної густини між адсорбентом і адсорбатом, що призводить до відповідних змін величини енергії Фермі електронів поверхні електроду, а також і енергій граничних молекулярних орбіталей ЕАК. Очевидно, що доміантою цього ефекту є вирівнювання рівнів енергії Фермі матеріалу катода й енергій НВМО ЕАК.

Проведений аналіз дослідження (табл. 1) може пояснювати виникнення поверхневої

провідності алмаза (діелектрика), зануреного в карбонатвмісний розтоп, зміною реакційної здатності поверхні алмаза, стимульованої зміною катіонного складу розтопу (катіонний каталіз). Одержаний результат не суперечить запропонованій раніше модельній схемі виникнення поверхневої провідності (Соловйов, 2004), незважаючи на деякі розходження в розглянутих методах дослідження, а запропонована раніше схема, судячи із аналізу складу граничних МО, є частинним випадком запропонованої концепції.

Таблиця 1

Енергетичні характеристики кластера алмазу при взаємодії з частинками розтопу

Енергія, еВ	Валентна зона	Зона провідності	Ширина забороненої зони
Алмаз	4,91	1,31	6,20
Алмаз + CO_2	3,42	0,42	3,85
Алмаз + VO_2^-	0,40	5,05	5,45

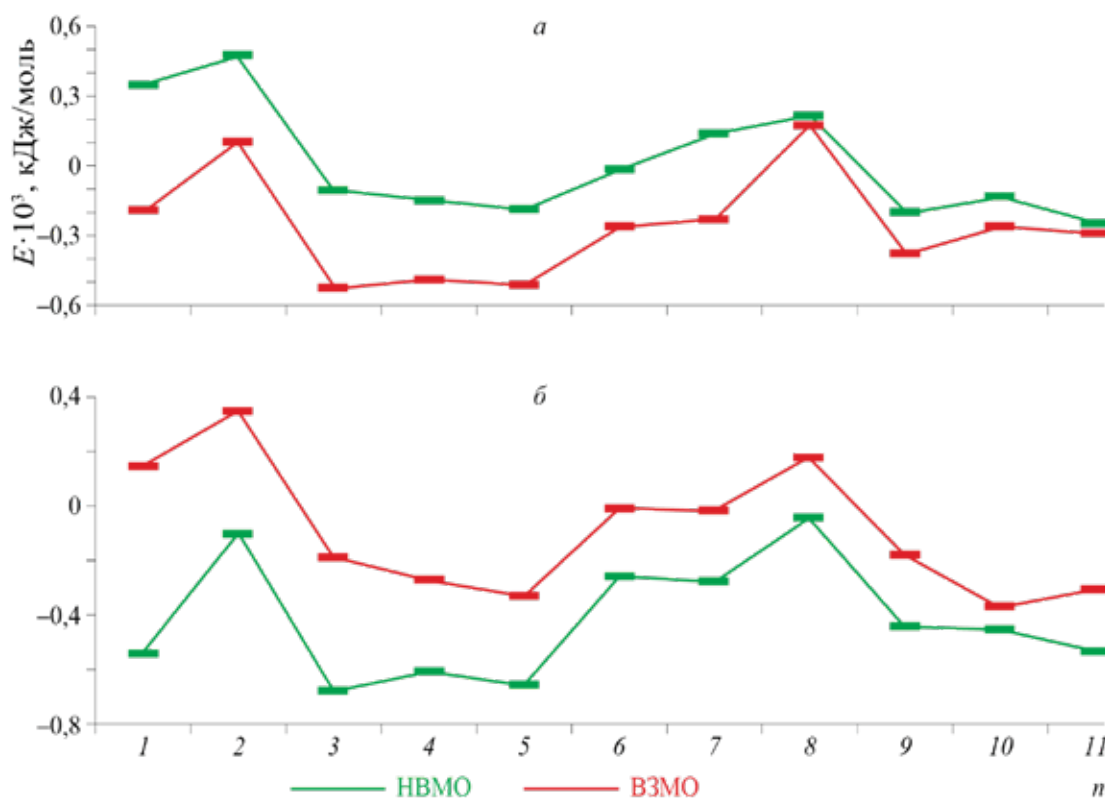


Рис. 1. Діаграма величин енергій ВЗНО і НВМО для взаємодій $\text{C}_{70}\text{H}_{24}\dots\text{CO}_2$ і $\text{C}_{70}\text{H}_{24}\dots\text{VO}_2^-$, у присутності частинок $\{\text{M}_n^{m+}[\text{WO}_4]^{2-(nm-2)+}\}$, де $\text{M}=\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ у присутності а) VO_2^- б) CO_2 ¹

¹ Точки на діаграмах відповідають наступним взаємодіям: 1- VO_2^- чи CO_2 ; 2- CO_2 (або VO_2^-)... $[\text{WO}_4]^{2-}$; 3- CO_2 (або VO_2^-)... $\{\text{Li}^+[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$; 4- CO_2 (або VO_2^-)... $\{\text{Ca}^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$; 5- CO_2 (або VO_2^-)... $\{\text{Mg}^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$; 6- $\text{C}_{70}\text{H}_{24}\dots$; 7- $\text{C}_{70}\text{H}_{24}\dots \text{CO}_2$ (або VO_2^-); 8- $\text{C}_{70}\text{H}_{24}\dots \text{CO}_2$ (або VO_2^-)... $[\text{WO}_4]^{2-}$; 9- $\text{C}_{70}\text{H}_{24}\dots \text{CO}_2$ (або VO_2^-)... $\{\text{Li}^+[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$; 10- $\text{C}_{70}\text{H}_{24}\dots \text{CO}_2$ (або VO_2^-)... $\{\text{Ca}^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$; 11 - $\text{C}_{70}\text{H}_{24}\dots \text{CO}_2$ (або VO_2^-)... $\{\text{Mg}^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$

Таблиця 2

Порівняння теоретичних й експериментальних результатів

Теорія + квантовохімічний розрахунок	Експеримент [18 – 21]
Відстань від рівня Фермі до краю зони провідності – 1,31 еВ.	Стандартний потенціал алмазного електрода – (1,32 – 1,38) В.
Відстань від рівня Фермі до краю зони провідності в кластері з адсорбованим карбонат-іоном – 0,42 еВ.	Стандартний потенціал алмазного електрода в присутності CO ₂ – (0,40 – 0,45) В.
Зовнішня катодна напруга 0,4В приводить до практичного збігу рівня Фермі й мінімуму зони провідності в кластері.	Катодна напруга на алмазі в точці відновного процесу – 0,4 В.
Зовнішня катодна напруга – 0,6 В приводить до занурення рівня Фермі в кластері в зону провідності на 2 kT. Кластер починає набувати структури класичного металу.	Катодна напруга на алмазі в точці максимуму відновного процесу – 0,6 В.

Зупинимося детально на випадку розтопу із вмістом карбонатів (табл. 1). Температура такого розтопу ≈ 1100 К. Для такої температури $kT \approx 0,095$ еВ. Таким чином, відстань від рівня Фермі до межі зони провідності в присутності CO₂ становить $\approx 4,5$ kT, що фактично є межею переходу кластера з невідродженого стану в слабковироджений. Цю відстань легко зменшити, якщо прикласти до алмаза катодну напругу. При цьому можуть бути такі випадки:

- значення зовнішнього електричного поля $v - (0,4 - 0,45)$ В. Рівень Фермі в кластері перебуває в безпосередній близькості від межі зони провідності. Кластер починає проявляти металеві властивості.

- значення зовнішнього електричного поля $v - 0,8$ В. Рівень Фермі поринає в зону провідності на 4 kT. Енергетична структура кластера відповідає структурі класичного металу. Такий кластер поводить себе як метал, тобто стає електропровідним (електронна провідність);

- значення зовнішнього електричного поля $v - 0,9$ В. Рівень Фермі на всій поверхні алмаза наближається до межі зони провідності на відстань в 4 kT, внаслідок чого електронний газ на всій поверхні переходить у вироджений стан.

Таким чином, для переведення кластера алмаза у квазіметалевий стан у присутності CO₂ досить прикласти до алмаза катодну напругу – (0,4 – 0,45) В.

Аналіз даних експериментальних результатів (Соловйов, 2014) показує (табл. 2), що відновний процес на алмазі в присутності CO₂ відбувається при катодній перенапрузі в – (0,4 – 0,6) В. Відповідно до теоретичного аналізу такі катодні напруги приводять до переходу кластера алмаза до квазіметалевого стану, коли рівень Фермі перебуває в безпосередній близькості від межі зони провідності.

Висновки. Аналіз проведеного моделювання гетерогенних реакцій електрод(діелектрик)/розтоп на прикладі вивчення взаємодій кластеру алмазу та ізоелектронних структурних частинок розтопу CO₂ і VO₂⁻ показав, що тільки додаткове залучення частинок {M_n^{m+}[WO₄]²⁻}^{(nm-2)+} призводить до суттєвого зниження величин енергій ВЗМО кластера в присутності CO₂ на фоні незначної зміни таких у присутності VO₂⁻. Це корелює з аналітично розрахованими нами значеннями величин струмів обміну, відмінних від нуля, і пояснює виникнення поверхневої провідності алмаза, зануреного у відповідний іонний розтоп, зміною реакційної здатності поверхні алмазу при зміні катіонного складу розтопу, що відображає як суто хімічні взаємодії частинок у сольових розтопах, так і перебіг гетерогенних red|ox реакцій на поверхні твердого тіла. Головна суть цього ефекту (переходу поверхневого шару діелектрика в провідний стан) викликана перерозподілом електронної густини між адсорбентом і адсорбатом, що призводить як до зміни величини енергії електронів на рівні Фермі поверхні електрода так і енергій узагальнених молекулярних орбіталей ЕАК.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Кришталік Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979. 113 с.
2. Соловьев В.В., Малышев В.В., Габ А.И. Физико-химические процессы на межфазной границе диэлектрик – оксидный расплав и их использование для гальванической обработки алмазных порошков *Теоретические основы химической технологии*. 2004. Т. 38. № 2. С. 219.
3. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Давиденко Л.П. Возникновение поверхностной проводимости алмаза в ионных расплавах. *Украинский химический журнал*. 1995. Т. 61. С. 3-8.
4. Соловьёв В. В., Черненко Л. А. Квантово–механическое моделирование электронной структуры и состава металлокомплексов вольфрама, адсорбированных на поверхности электрода при высокотемператур-

ном электрохимическом синтезе в условиях катионного катализа. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2014. 12(1). С. 45-55.

REFERENCES:

1. Krishtalik L.I. (1979) *Electrode reactions. The mechanism of the elementary act*. М.: Nauka. 113 p. [in Russian].
2. Soloviev V.V., Malyshev V.V., Gab A.I. (2004) Physico-chemical processes at the dielectric-oxide melt interface and their use for galvanic treatment of diamond powders. *Theoretical foundations of chemical technology*. V. 38. No. 2. P. 219. [in Russian].
3. Shapoval V.I., Soloviev V.V., Davidenko L.P. (1995) The emergence of surface conductivity of diamond in ionic melts. *Ukrainian chemical journal*. T. 61. С. 3-8.
4. Solovyov VV, Chernenko LA. (2014) Quantum-mechanical modeling of the electronic structure and composition of tungsten metal complexes adsorbed on the electrode surface during high-temperature electrochemical synthesis under cationic catalysis. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 12(1). pp. 45-55. [in Russian].