

катализа, определяющий как приоритетное влияние катион-анионных взаимодействий на формирование ЭАЧ в объемной фазе расплава (гомогенный катализ), так и направленность процессов электровосстановления на межфазной границе электрод-расплав (гетерогенный катализ).

Применительно к вольфраматсодержащим расплавам, как показали результаты квантовохимических расчетов [2], влияние катионного состава расплава приводит к изменению распределения электронной плотности в анионе WO_4^{2-} ; при этом превалирующий вклад в направленность этого процесса принимают на себя d-орбитали центрального атома W (рис.1).

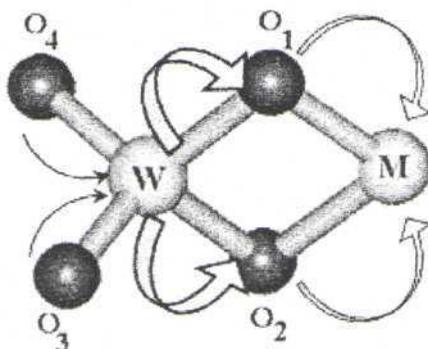


Рис.1. Концептуальная схема катионного катализа на примере перераспределения электронной плотности в анионе WO_4^{2-} вследствие катион-анионного взаимодействия

Каталитическое влияние катионного состава расплава вызывает проявление донорных свойств центрального атома вольфрама аниона WO_4^{2-} , во много раз превышающих таковые для атомов кислорода, создавая тем самым новый центр «электронной атаки» наряду с катионами координационной сферы, окружающей анион WO_4^{2-} в процессе электровосстановления ЭАЧ. Это, в свою очередь, согласно квантово-механической теории Догонадзе-Кузнецова, на микроскопическом уровне приводит к смещению уровня Ферми катода и, в конечном результате, к сближению энергетических уровней ВЗМО ЭАЧ и поверхности электрода, на которой происходят red-oxi-реакции, вследствие изменения адсорбционных свойств поверхности катода. На макроуровне роль катионного катализа состоит именно в том, что подбор определенных условий синтеза карбидов прогнозируется на основании моделирования состава электролита $\text{NaCl-KCl-Mg}_2\text{WO}_4^{2-}\text{-MgCl}_2\text{-CO}_2$, и, как следствие – результатом получения порошков карбидов WC и полукарбидов W_2C различной наноструктуры с последующей реализацией различий их макрохарактеристик (теплопроводность, электропроводность, пористость и т.д.).

Таким образом, целенаправленное изменение на макроуровне катионного состава расплава позволяет (на микроскопическом уровне) сближать энергетические уровни ВЗМО ЭАЧ и поверхности электрода, создавая тем самым возможность управления макрохарактеристиками синтезированных веществ.

Литература

1. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Мальшев В.В. Электрохимически активные частицы и многоэлектронные процессы в ионных расплавах // Успехи химии, – 2001. – Т.№70, №2. – С.182–199.

Соловьев В.В., Черненко Л.А. Моделирование влияния катионного состава расплава на структурные особенности ЭАЧ при одновременном и последовательном электронном переносе // УХЖ, №1, т.5, 2009. – С. 47 – 52.