

**МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ НА МІЖФАЗНІЙ МЕЖІ  
ТВЕРДОТІЛЬНИЙ ЕЛЕКТРОД–  
ВОЛЬФРАМАТОВМІСНИЙ РОЗТОП**

**Д.х.н., професор Соловійов В.В.,**

**к.х.н., доцент Черненко Л.О., студентка Бондус С.М.**

*Полтавський національний технічний університет імені*

*Юрія Кондратюка*

*Україна, м. Полтава, пр-т Першотравневий, 24; 36601;*

*Schernenko@mail.ru*

Зміна макроскопічних фізико-хімічних характеристик поверхні твердого тіла (наприклад, теплопровідності, електропровідності тощо) визначається зміною електронного спектру поверхні електроду, зумовленою зсувом рівня Фермі, наприклад, до дна зони провідності, появою електронів у зоні провідності тощо [1]. Практична реалізація зміни фізико-хімічних властивостей поверхні електроду може відбуватися за рахунок взаємодії атомів поверхні з адсорбованими частинками розчину. Із точки зору впливу середовища на зміну як мікро- так і макрохарактеристик поверхні електроду особливий інтерес представляють розтопи, оскільки окрім наведених дипольних моментів часток розтопу, властивих полярним середовищам, для них характерним є наявність вільних рухомих зарядів. Останнє надає розтопам високої провідності за рахунок додаткового вкладу від низьких частот та електростатичних взаємодій, що можуть спричиняти атомні зсуви в вузлах кристалічної решітки твердого тіла через вплив на електронну та фононну підсистему решітки. Тому однією з невід'ємних і нагальних задач комплексного дослідження механізму red-oxi-реакцій є дослідження фізико-хімічних властивостей часток, адсорбованих на поверхні електроду з йонних розтопів.

Раніше нами при квантовохімічному дослідженні (програма GAMESS/FireFly, неемпіричний варіант розрахунку [2]) переносу заряду на міжфазній межі електрод–вольфраматовмісний розтоп було виявлено переважаючий вплив адсорбційних ефектів на зміну реакційної здатності вольфрамат-йона, координованого одно- та

двохзарядними катіонами, що відкриває перспективи для отримання нових наноречовин та розширення сфер їх застосування [3]. В даній роботі проведено аналіз вивчення взаємодій часток вольфраматовмісних розтопів:  $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$  ( $M=K^+, Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ ) з поверхнею електроду, яка моделювалася 46-атомним кластером  $C_{26}O_{20}$  (рис.1) [4].

Аналіз величин теплот утворення адсорбційних комплексів  $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$  ( $n=0-6$  для одно- та  $n=0-4$  – для двухзарядних катіонів) на поверхні електроду показав, що адсорбція вольфрамат-йона в оточенні катіонів стає термодинамічно більш вигідною при збільшенні  $n$  в ряду  $Li^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$ . Проведені розрахунки також дозволили встановити, що пік адсорбції на поверхні розділу фаз досягається для вольфрамат-йона в оточенні 4 катіонів  $Li^+$ , та 2 катіонів  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  (табл.1).

Побудова енергетичних діаграм молекулярних орбіталей досліджуваних об'єктів показала не тільки радикальну перебудову незаповнених станів поблизу дна зони провідності, стимульовану наявністю катіонів у координаційній оболонці аніона, а й зміну положень рівня Фермі та перерозподіл електронної густини між адсорбентом і адсорбатом, що дозволяє констатувати наявність зв'язку електрод-металокомплекс, в залежності від стехіометричного складу металокомплексу. Отримані результати вказують як на можливість прискорення red-oxi-реакцій на міжфазній межі «електрод-розтоп» за рахунок зміни катіон-аніонного складу цього розтопу і, так і на стимулювання зміни величин теплот утворення адсорбційних комплексів на поверхні електроду (які в свою чергу призводять до зміни таких макрохарактеристик, як електропровідність, в'язкість, змочуваність тощо) отриманих при реалізації високотемпературного електрохімічного синтезу.

Таким чином, цілеспрямована зміна на макрорівні катіонного складу розплаву дозволяє на мікроскопічному рівні (катіонний каталіз) зближувати енергетичні спектри поверхні електроду і електрохімічно активних часток, створюючи тим самим можливість керування макрохарактеристиками синтезованих наноречовин.