

МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ Ti(IV)/Ti(III): ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

В.Г. Кременецкий*, Д.А. Ветрова, С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
КНЦ РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: kreme_vg@chemistry.kolasc.net.ru

Определены стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве (NaCl-KCl)_{экр.}-NaF(10 мас.%) $-K_2TiF_6$ при введении в него катионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), имеющих высокий ионный потенциал. Установлено возрастание значений k_s , которое связано с вытеснением катионами щелочноземельных металлов катионов натрия и калия из второй координационной сферы комплексов титана. Зависимость значения k_s для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов, является прямолинейной, а k_s возрастают с увеличением ионного потенциала, достигая максимального значения для комплексов с внешнесферными катионами магния [1].

К настоящему времени достаточно детальное квантовохимическое исследование механизма переноса заряда (ПЗ) в катодном процессе проведено нами только в модельной системе $MgTiF_6+12MgCl_2$. Однако монотонный характер зависимости k_s от типа катиона электролита M^{2+} и близость энергий активации [1] дают основания полагать, что характер ПЗ во всех системах данного типа остается неизменным.

Особенностью данного исследования является анализ характера граничных и прилегающих к ним молекулярных орбиталей (МО) на всех этапах структурной перестройки. Все расчеты проводились с наложением электрического поля напряженностью 10^9 В/м и направлением, соответствующим отрицательному заряду катода. Перечислим основные этапы перестройки структуры вблизи поверхности электрода (ПЭ), обеспечивающие перенос электрона с катода на комплекс. На первом этапе для имитации контакта системы с ПЭ с одной стороны модельной системы была сформирована плоская граница, состоящая из ионов электролита $MgCl_2$.

На основании полученных расчетных данных картина представляется следующей. В отсутствие комплекса $[TiF_6]^{2-}$ граничные анионы хлора смещены относительно граничных катионов магния на 0.3 Å в глубину модельной системы. Появление комплекса приводит к локальному возмущению структуры граничного слоя. Энергетически более выгодным оказывается сдвиг анионов хлора *в сторону, противоположную комплексу*, - вплоть до инверсии взаимного положения граничных ионов магния и хлора. Во всех этих случаях перенос электрона на комплекс оказывается невозможным в силу локализации на комплексе волновых функций (ВФ) группы близко расположенных нижних свободных МО: внешнесферное окружение блокирует доступ комплекса к ПЭ, в результате прямой перенос электрона на комплекс становится невозможным.

Анализ различных вариантов деформации комплекса показал, что геометрические структуры комплекса, промежуточные между исходной и конечной структурами, также не обеспечивают возможности переноса электрона на комплекс. Эти структуры соответствуют растяжению связей Ti-F у исходного комплекса. В то же время небольшое сжатие этих связей изменяет характер одной-двух нижних свободных МО таким образом, что ВФ этих орбиталей становятся делокализованными между комплексом и мостиковым граничным катионом магния. Этим создаются условия для переноса электрона на комплекс по мостиковому типу. Чем больше сдвиг граничных анионов хлора *в сторону комплекса*, тем при меньшем сжатии связей Ti-F, а, следовательно, при меньшей величине энергии активации, может протекать ПЗ с катода на комплекс. Однако с увеличением этого сдвига энергия системы повышается.

Таким образом, ситуация оказывается противоречивой: появление комплекса вблизи граничного слоя стимулирует отход граничных анионов хлора от комплекса, что понижает энергию системы, но делает невозможным перенос электрона на комплекс, в то время как для реализации мостикового ПЗ требуется сдвиг анионов хлора в противоположную, энергетически невыгодную сторону.

Однако, как показали наши расчеты, существует набор переходных состояний, который позволяет удовлетворить указанным противоположным требованиям. Оказалось, что для реализации мостикового ПЗ достаточно смещения к комплексу 3-4 ближайших граничных анионов хлора, а более удаленные анионы при этом сдвигаются в противоположную сторону. Такая деформация границы по-прежнему является энергетически выгодной и одновременно обеспечивает возможность переноса электрона при сжатии связей Ti-F на 0.05-0.06 Å с энергией активации $E_a \sim 18$ кДж/моль, что несколько меньше экспериментальной E_a . Но здесь следует иметь в виду, что константа скорости k_s определяется в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Более высокие значения E_a диффузии влияют на итоговую E_a в сторону ее увеличения по сравнению с E_a ПЗ.

Линейная зависимость k_s от размера катиона M^{2+} в рамках описанной схемы ПЗ может объясняться влиянием параметров ПЗ на трансмиссионный коэффициент [2]. Поскольку площадь перекрытия орбиталей углерода с нижней свободной МО (НСМО) мостикового катиона M^{2+} остается примерно постоянной в ряду $M=Mg, Ca, Sr, Ba$, а плотность вероятности ВФ НСМО убывает в этом ряду, то соответственно, убывает и вероятность переноса электрона. Влияние этого фактора является безактивационным и может определять линейный характер зависимости k_s от радиуса катионов электролита.

Список литературы

1. Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. // Расплавы. 2016 № 6. С. 524-534.
Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. "КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ". Т. 5. (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1978.