

Л.О. Соляник

Вплив складу розтопу на густину катодного струму в електродних реакціях

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, м. Київ, Україна, solianyk2017@gmail.com.

У рамках теорії Догондзе-Кузнецова-Левича із заміною класичного розподілу Больцмана на квантовий розподіл Фермі-Дірака й найпростішого закону дисперсії одержано вираз для струмів розряду на міжфазній межі діелектрик/електроліт. Запропоновано підхід оцінки середньої густини електронних рівнів, з яких відбувається гетерогенний перенос заряду. Знайдено вираз для отримання чисельного значення густини катодного струму. Сформульовано умови виникнення поверхневої провідності діелектрика в сольовому розтопі без попередньої його металізації. Обґрунтовано, що тип поверхневої провідності залежить від енергії реорганізації, енергії реагентів і продуктів реакції в полі електрода, трансмісійного коефіцієнта й інших величин, значення яких визначаються хімічним складом електроліту й можуть бути чисельно розраховані аналітичними або квантовохімічними методами. Встановлено, що адсорбція діоксиду вуглецю на поверхні діелектрика приводить до значної поляризації кластера поверхні у бік зони провідності. Ширина забороненої зони зменшується, але діелектричний характер кластера не змінюється, не відбувається перекривання зон, тобто електрод не набуває напівпровідникового й напівметалевого характеру провідності. В той час адсорбція VO_2^- на поверхні електрода приводить до сильної поляризації кластера поверхні у бік валентної зони. При цьому ширина забороненої зони незначно зменшується, менше ніж у випадку діоксиду вуглецю.

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

Подано редакції 02.09.2022; прийнято до друку 20.12.2022.

Вступ

Особливо важливі в технічному відношенні тверді матеріали поділяються на природні тверді матеріали (алмаз, корунд та інші) та синтетичні тверді матеріали (тугоплавкі карбіди, бориди, нітриди і силіциди металів). Для металургії, твердосплавної промисловості і виробництва шліфувальних матеріалів необхідно, щоб твердий матеріал разом із значною твердістю (8-9 за шкалою Мооса) і високою точкою плавлення мав металевий характер і міг сплавлятися з металами групи феруму. Цим вимогам задовольняють, зокрема, карбіди перехідних металів груп IV A – VI A періодичної системи. Серед них найбільш важливими є карбіди WC, TiC, TaC, а також VC, NbC і Mo₂C, цементовані кобальтом або нікелем [1-2].

Експериментально виявлена [3] можливість

осадження на природні й синтетичні алмази-діелектрики гальванічних покриттів без попереднього утворення провідного шару [4] свідчила про виникнення провідності алмазу, зануреного в карбонатовмісний розтоп і відсутності провідності, наприклад, у розтопі зі вмістом боридів. На підставі експериментальних даних авторами [4] 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-діелектрика. Однак дотепер питання про тип та механізм виникнення поверхневої провідності в цьому випадку є дискусійним. Це послужило мотивом для розвитку

та узагальнення теорії Догонадзе-Кузнецова-Левича стосовно міжфазної межі діелектрик/електроліт з метою обґрунтування можливості виникнення поверхневої провідності діелектрика в сольових розтопах.

I. Методика дослідження

Відповідно до зонної теорії твердого тіла, густина електронних рівнів для металу практично постійна, а для діелектрика й напівпровідника вона слабо залежить від енергії електрона в глибині зони, але поблизу границь зони її залежність від енергії має складний характер, що залежить від вибору конкретної моделі залежності $g = g(E)$. Оскільки в струм розряду основний внесок вносять носії заряду, розташовані поблизу границь зон, то для розкриття специфіки гетерогенних реакцій на межі діелектрик/електроліт необхідно враховувати залежність густини електронних рівнів від енергії електрона. У даній роботі обрана стандартна модель [5] залежності густини електронних рівнів від енергії:

$$g(E) = A \cdot \sqrt{E} \quad (1)$$

де E – енергія електрона або дірки, відлічена від межі відповідної зони, A – розмірний чисельний параметр. Заміна $g(E) = \text{const}$ на $A \cdot \sqrt{E}$ певно щонайкраще враховує особливості зонної будови твердого тіла для вирішення поставленого завдання.

1.1. Розрахунок густини катодного струму через зону провідності

Для розрахунку густини катодного струму в рамках теорії Догонадзе-Кузнецова-Левича при одноелектронному переносі через зону провідності твердого тіла припустимо, що: 1) редокс реакція перебігає на відстані максимального наближення іона, що розряджається, до електрода, 2) перенос електрона не супроводжується розривом або утворенням хімічних зв'язків, 3) для виключення ефектів тунелювання електронів у забороненій зоні, Дебаєвська довжина екранування у твердому тілі приймається досить великою, 4) загальне падіння потенціалу зосереджено у твердому тілі. З урахуванням цього у рамках теорії Догонадзе-Кузнецова-Левича [5] густина катодного струму через зону провідності дорівнює:

$$j_c = A \cdot F [c] \frac{\omega_{eff}}{2\pi} \kappa(\delta) \cdot \delta \int_{E_C + F\eta}^{\infty} (E - (E_C + F\eta))^{\frac{1}{2}} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{RT}\right)} \exp\left(\frac{-(\Delta G(E) + \lambda)^2}{4RT \cdot \lambda}\right) dE \quad (2)$$

де $[c]$ – концентрація іонів, що розряджаються, ω_{eff} – ефективна частота флуктуації всіх класичних ступенів свободи, $\kappa(x)$ – трансмісійний коефіцієнт, δ – товщина реакційної області, E_C – енергія мінімуму зони провідності у випадку відсутності перенапруги, η – перенапруга, $\Delta G(E) = F\eta + W_P - W_R + E_F - E$ – енергія Гіббса реакції, W_P і W_R – енергії продукту реакції й реагенту в полі електрода, E_F – енергія Фермі,

λ – повна (зовнішньо- і внутрішньосферна) енергія реорганізації. Межі інтеграла обрані в припущенні, що відлік енергії відбувається від мінімуму валентної зони.

Оскільки інтеграл у виразі (2) не може бути обчислений точно, перепишемо його з урахуванням розкладання інтеграла в асимптотичний ряд по великому параметру $\beta = RT$:

$$j_c = A\chi \frac{\sqrt{\pi}}{3} \left(\frac{2RT \cdot \lambda}{\lambda + \Delta_C - W_P + W_R}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-\Delta_C + F\eta}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{-(\lambda - \Delta_C + W_P - W_R)^2}{4RT \cdot \lambda}\right) \times \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{1}{m!} \prod_{i=0}^m \left(\frac{3}{2} + i\right)\right) \left(\frac{2RT \cdot \lambda}{\lambda + \Delta_C - W_P + W_R}\right)^m \sum_{s=0}^m C_m^s f^{(s)}(E_C + F\eta) \frac{(-1)^{\frac{m-s}{2}} (m-s)!}{(4RT \cdot \lambda)^{\frac{m-s}{2}} \left(\frac{m-s}{2}\right)!} \delta_{\left[\frac{m-s}{2}\right]} \quad (3)$$

де $f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{RT}\right)}$, $\chi = F [c] \frac{\omega_{eff}}{2\pi} \kappa(\delta) \cdot \delta$, $\Delta_C = E_C - E_F$ – відстань від рівня Фермі до мінімуму зони провідності

в рівноважному випадку, $\delta_{\left[\frac{m-s}{2}\right]}$ – символ Кронекера, $[x]$ – ціла частина числа x .

Випишемо в явному вигляді перший член одержаного асимптотичного ряду:

$$j_c \approx A\chi \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2RT \cdot \lambda}{\lambda + \Delta_C - W_P + W_R}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta_C + F\eta}{RT}\right)} \exp\left(\frac{-(\lambda - \Delta_C + W_P - W_R)^2}{4RT \cdot \lambda}\right)$$

У найпростішому випадку, коли електронний газ в електроді не вироджений ($E - E_F \gg RT$), розподіл Фермі-Дірака переходить у класичний розподіл Больцмана:

$$\left(1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{RT}\right)\right)^{-1} = \exp\left(\frac{-E - E_F}{RT}\right).$$

Асимптотичний ряд для (3) буде мати вигляд:

$$j_c = A\chi \frac{\sqrt{\pi}}{3} \left(\frac{2RT \cdot \lambda}{\lambda + \Delta_c - W_p + W_r} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-\Delta_c + F\eta}{RT}\right) \exp\left(\frac{-(\lambda - \Delta_c + W_p - W_r)^2}{4RT \cdot \lambda}\right) \times \\ \times \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\frac{m}{2}}}{\left(\frac{m}{2}\right)!} \prod_{i=0}^m \left(\frac{3}{2} + i\right) \frac{1}{(4RT \cdot \lambda)^{\frac{m}{2}}} \left(\frac{2RT \cdot \lambda}{\lambda + \Delta_c - W_p + W_r} \right)^m \delta_{\left[\frac{m}{2}\right]}^{\frac{m}{2}} \quad (4)$$

Перший член виразу (4) має вигляд:

$$j_c \approx A\chi \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2RT \cdot \lambda}{\lambda + \Delta_c - W_p + W_r} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-\Delta_c + F\eta}{RT}\right) \exp\left(\frac{-(\lambda - \Delta_c + W_p - W_r)^2}{4RT \cdot \lambda}\right) \quad (5)$$

Слід зазначити, що в [5] за рахунок вибору найпростішого закону дисперсії в остаточних формулах для струмів розряду величина $g(E)$ залишалася параметром, який неможливо було точно обчислити, що знижувало цінність одержаних результатів. Запропонований у даній роботі підхід, як показали проведені розрахунки, дозволяє представити середню густину електронних рівнів, з яких відбувається гетерогенний перенос заряду так:

$$g_{sr} \approx A \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2RT \cdot \lambda}{\lambda + \Delta_c - W_p + W_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Таким чином, запропонований варіант чисельного розрахунку виразу (4) дозволяє одержати чисельне значення густини катодного струму. Так, з урахуванням (5), формула (6) приймає вигляд:

$$j_c \approx \chi \cdot g_{sr} \frac{2RT \cdot \lambda}{\lambda + \Delta_c - W_p + W_r} \exp\left(\frac{-\Delta_c + F\eta}{RT}\right) \exp\left(\frac{-(\lambda - \Delta_c + W_p - W_r)^2}{4RT \cdot \lambda}\right). \quad (7)$$

Якщо взяти значення енергії реорганізації, що задовольняють умові $\lambda \gg |\Delta_c - W_p + W_r|$ для неадиабатичної реакції в моделі точкових частинок, то формула (7) переходить в аналогічні формули для густини катодного струму через зону провідності, одержані в [5] для міжфазної межі напівпровідник/електроліт.

Аналіз виразу (5) на предмет можливості виникнення струмів розряду на міжфазній межі "діелектрик/електроліт" показав, що переважаючий внесок у величину густини катодного струму через зону провідності вносять, в основному, концентраційна $-\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta_c + F\eta}{RT}\right)}$ та активаційна $\exp\left(-\frac{(\lambda - \Delta_c + W_p - W_r)^2}{4RT \cdot \lambda}\right)$ складові. Тому що для діелектрика, при нормальних умовах, $\frac{\Delta_c + F\eta}{RT} \gg 1$, то $\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta_c + F\eta}{RT}\right)} \rightarrow 0$ і, як слідує з (5.3.4), $j_c = 0$, що вказує на відсутність окислювально-відновлювальних процесів на міжфазній межі.

Очевидно, що густина струму j_c може бути відмінною від нуля при $\frac{\Delta_c + F\eta}{RT} \sim 1$. Однак, для реалізації цього співвідношення необхідна: 1) висока температура середовища; 2) значні катодні перенапруги; 3) наявність відповідних фізико-хімічних властивостей електроліту, що контактує з поверхнею електрода, здатних впливати, наприклад, за рахунок адсорбції, на зміну відстані від рівня Фермі до мінімуму зони провідності. Практично ці умови можуть бути реалізовані тільки в сольових розтопах, де може відбуватися адсорбція іонів розтопу, що призводить 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, він

наближається до мінімуму зони провідності (або межі валентної зони), що приводить до переходу поверхневого шару діелектрика в провідний стан. Зміна катіон-аніонної складу розтопу приводить до зміни величин $\lambda, \Delta_c, \chi, W_p, W_r$ і дозволяє, як впливати на механізм взаємодії частинок в об'ємній фазі розтопу, так і керувати швидкістю окислювально-відновних реакцій на міжфазній межі "діелектрик/розтоп". Очевидно, це й приводить до того, що в розтопах певного хімічного складу діелектрик починає проявляти електродну функцію, і, як наслідок, виступає в ролі активної підложки при високотемпературному електрохімічному синтезі. Установити ж тип поверхневої провідності (електронна або діркова) можливо лише на підставі: 1) конкретизації типу частинок сольового розтопу; 2) чисельного розрахунку (аналітичними або квантовохімічними методами) величин енергії реорганізації, енергії реагентів і продуктів реакції в полі електрода, трансмісійного коефіцієнта й ін.

Таким чином, у рамках теорії Догондзе-Кузнецова-Левича із заміною класичного розподілу Больцмана на квантовий розподіл Фермі-Дірака й найпростішого закону дисперсії $g(E) = const$ на $g(E) = A \cdot \sqrt{E}$, одержаний вираз для струмів розряду на міжфазній межі діелектрик/електроліт.

1.2. Квантовохімічні розрахунки параметрів частинок

Для оцінки можливості виникнення поверхневої провідності були виконані квантовохімічні розрахунки [6,7]. Поверхня електрода моделювалася кластером $C_{70}H_{24}$ (рис.1); в якості структурних частинок розтопу для моделювання стадії переносу заряду при відновленні електрохімічно активних комплексів (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^+ .

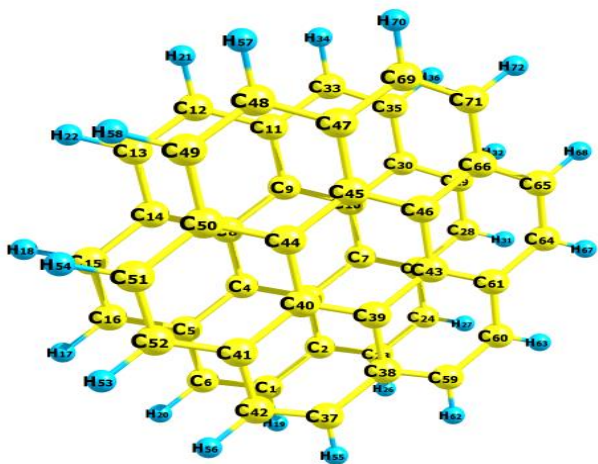


Рис. 1. – Будова фрагмента поверхні електроду $\text{C}_{70}\text{H}_{24}$.

II. Обговорення результатів

Проведений аналіз результатів розрахунку енергій верхніх заповнених (ВЗ) та нижніх вакантних молекулярних орбіталей (НВМО) показав, 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. 2), 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 діелектричного електрода 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 домінантою цього ефекту є вирівнювання рівнів енергії Фермі матеріалу катода й енергій НВМО ЕАК.

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- $\text{C}_{70}\text{H}_{24}$; 7- $\text{C}_{70}\text{H}_{24}$... CO_2 (або VO_2^-); 8- $\text{C}_{70}\text{H}_{24}$... CO_2 (або VO_2^-)... $[\text{WO}_4]^{2-}$; 9- $\text{C}_{70}\text{H}_{24}$... CO_2 (або VO_2^-)... $\{\text{Li}^+[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$; 10- $\text{C}_{70}\text{H}_{24}$... CO_2 (або VO_2^-)... $\{\text{Ca}^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$; 11- $\text{C}_{70}\text{H}_{24}$... CO_2 (або VO_2^-)... $\{\text{Mg}^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$

Проведено розрахунок катодного струму j_0 при одноелектронному переносі заряду через зону провідності діелектрика [8,9] з застосуванням вибраної моделі залежності густини електронних рівнів від енергії

$$g(E) = 4\pi(2m/h^2)^{2/3} \quad (8)$$

показав:

$$\frac{j_D}{j_M} = \text{const} \frac{1}{2} \left(\frac{h^2}{2\pi m_n} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\lambda - \Delta G}{2kT \cdot \lambda}} \quad (9)$$

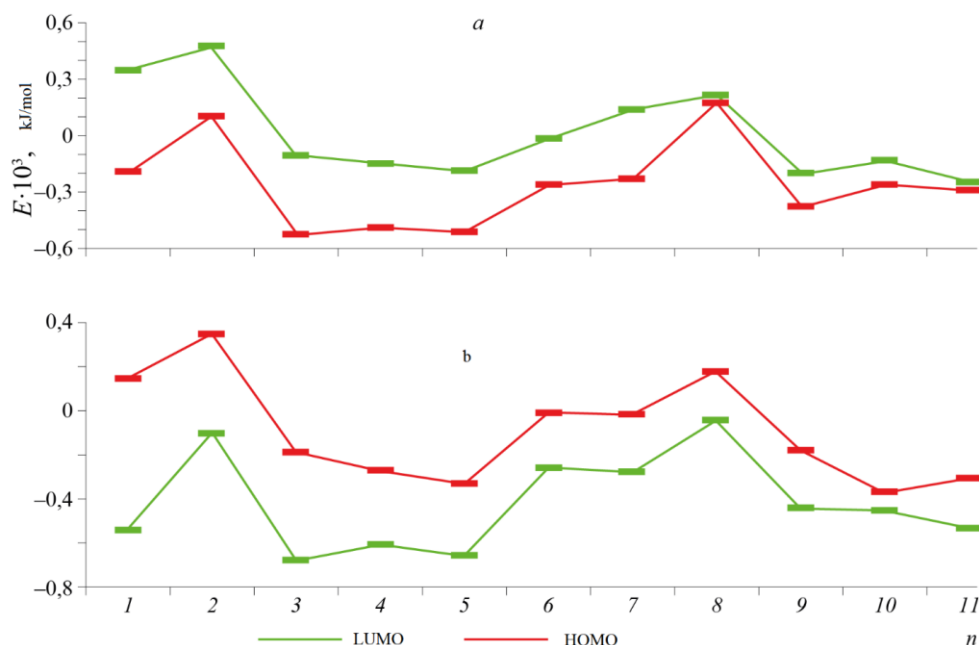


Рис. 2. – Діаграма величин енергій ВЗНО і НВМО для взаємодій $\text{C}_{70}\text{H}_{24}$... CO_2 і $\text{C}_{70}\text{H}_{24}$... VO_2^- , у присутності частинок $\{\text{M}_n^{m+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$, де $\text{M}=\text{Li}^+$, Ca^{2+} , Mg^{2+} у присутності а) VO_2^- б) CO_2 .

де j_m – густина струму у моделі $g(E) = \text{const}$, λ – загальна енергія реорганізації, ΔG – енергія Гіббса реакції переносу електрона.

Результати розрахунку відношення струмів обміну тверде тіло/метал відповідно до (9) для альтернативних взаємодій: $C_{70}H_{24}\dots CO_2$ і $C_{70}H_{24}\dots VO_2^-$, у присутності частинок $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$, де $M=Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$, при $n=0$, $n=4$ – для випадку катіонів Li^+ , $n=2$ – Ca^{2+}, Mg^{2+} на основі даних квантовохімічних розрахунків наведені в табл. 1:

Таблиця 1

Одержані результати відношення катодних струмів тверде тіло($C_{32}H_{21}$)/метал.

Струми обміну	j_{∂}/j_m	
	$Y=CO_2$	$Y=VO_2^-$
$C_{70}H_{24}\dots Y$	0,0427	0,0044
$C_{70}H_{24}\dots Y\dots WO_4^{2-}$	0,0452	0,0048
$C_{70}H_{24}\dots Y\dots \{Li^+[WO_4^{2-}]\}^{2+}$	0,0781	0,0054
$C_{70}H_{24}\dots Y\dots \{Ca^{2+}WO_4^{2-}\}^{2+}$	0,0803	0,0056
$C_{70}H_{24}\dots Y\dots \{Mg^{2+}WO_4^{2-}\}^{2+}$	0,0779	0,0057

Аналіз наведених в табл. даних показує наявність відмінних від нуля струмів обміну на поверхні $C_{32}H_{21}$, що взаємодіє зі структурними частинками розтопу. Так при взаємодії кластера алмазу з частинками CO_2 майже на порядок більше, ніж при взаємодії з VO_2^- . Це взаємовідношення зберігається і при додатковому залученні до розгляду ЕАК $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$, при цьому при взаємодії з частинками вольфраматовмісного розтопу величина j_{∂}/j_m збільшується приблизно в 2 рази. Для всього ряду взаємодій кластеру у присутності VO_2^- значення j_{∂}/j_m залишаються практично незмінними, а тому не дозволяє стверджувати про наявність перебіг гетерогенних реакцій електронного обміну на поверхні алмаза для борвмісних розтопів, навіть при якісному порівнянні величин струмів обміну у карбонатвмісному розтопі.

Крім того, з виразу (9) видно, що в загальному випадку відношення струмів залежить як від особливостей зонної структури твердого тіла, так і від

фізико-хімічних характеристик структурних частинок полярної рідини. Для значень вільної енергії Гіббса ΔG , які задовольняють умові $\lambda \gg \Delta G$, виразу (9) безпосередньо отримуємо, що $j_{\partial} = j_m$.

Висновки

Отже, модель $g(E) = \text{const}$ можна застосовувати для розрахунку швидкості окисно-відновних процесів на межі тверде тіло/полярна рідина лише для значень вільної енергії Гіббса, що задовольняють умові $\lambda \gg \Delta G$. В загальному ж випадку, для розрахунку струмів обміну на міжфазових межах напівпровідник/полярна рідина, необхідно використовувати інші залежності закону дисперсії від енергії у відповідності до особливостей зонної структури твердого тіла. Таким чином, аналіз одержаних результатів дає підстави для обґрунтування можливості спільного електровідновлення частинок розтопу на поверхні діелектрика, яке досягається при наявності, по-перше, частинок карбонатвмісного розтопу – CO_2 . По друге, однієї наявності в вольфраматовмісному розтопі частинок CO_2 недостатньо для осадження вольфраму. Для реалізації спільного електровідновлення карбону і вольфраму при високотемпературному електрохімічному синтезі карбідів вольфраму необхідна наявність сильно поляризованих катіонів Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} , тобто перебіг гетерогенних redox реакцій можливе лише для частинок виду $M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$ в присутності CO_2 , що на практиці дозволяє здійснювати спільне електровідновлення шляхом суміщення потенціалів виділення карбону і вольфраму, змінюючи кислотність розтопу (катіонний катализ), і водночас змінювати фазовий склад продуктів електролізу та їх наноструктуру.

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

Соляник Л.О. – Кандидат хімічних наук, доцент, старший науковий співробітник.

- [1] K. Liu, Z. Wang, Z. Yin, L. Cao, J. Yuan, *Effect of Co content on microstructure and mechanical properties of ultrafine grained WC-Co cemented carbide sintered by spark plasma sintering*, Ceram. Int. 44, 18711 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.100>.
- [2] J. Garcia, V.C. Cipres, A. Blomqvist, B. Kaplan, *Cemented carbide microstructures: a review*, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 80, 40 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004>.
- [3] V.I. Shapoval, H.B. Kushkhov, V.V. Malyshev et al., *Deposition of Molybdenum Carbide onto the Diamond Surface by Electrolysis of Ionic Melts*, Powder metallurgy. 7, 43 (1986).
- [4] V.V. Solovyov, V.V. Malyshev, A.I. Gab, *Physicochemical processes at the dielectric/oxide melt interface and their application in the electrocoating of diamond powders*, Theoretical foundations of chemical technology. 38(2), 219 (2004).
- [5] R.R. Dogonadze, Yu.A. Chizmadzhev, *Kinetics of some electrochemical redox reactions in semiconductors*, Dokl. AN SSSR, 150(2), 333 (1963).
- [6] Firefly and PC GAMESS /Firefly version 8.0.1. Access mode. [Electronic resource]. Alex A. Granovsky. <http://classic.chem.msu.su/gran/games/forum/discussion.html>.
- [7] In memory of Alex A. Granovsky. [Electronic resource]. <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.

- [8] S. Kovalenko, V. Soloviev, *Kinetics of the Elementary Act of Electrochemical Reactions at the Semiconductor–Electrolyte Solution Interface*, Zeitschrift fuer Naturforschung, A: Physical Sciences. 69a. 654. (2014); <https://doi.org/10.5560/ZNA.2014-0063>.
- [9] V.V. Malyshev, V.V. Soloviev, L.A. Chernenko, V.N. Rozhko, *Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-oxide and oxide melts*, Mat.–wiss. u. Werkstofftech, 46(1), 5 (2015); <https://doi.org/10.1002/mawe.201400331>.

L.O. Solianyk

Influence of the melt composition on the cathode current density in electrode reactions

A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, Kyiv, Ukraine solianyk2017@gmail.com

Within the framework of the Dogonadze-Kuznetsov-Levich theory, with the replacement of the classical Boltzmann distribution by the Fermi-Dirac quantum distribution and the simplest dispersion law, an expression for the discharge of currents at the dielectric/electrolyte interface is provided. An approach to estimate the average density of electronic levels from which heterogeneous charge transfer is carried out is proposed. An expression for obtaining the numerical value of the cathode current density was found. The conditions for the occurrence of surface conductivity of a dielectric in a salt melt without its prior metallization are formulated. It is substantiated that the type of surface conductivity depends on the energy reorganization, energy reagents and product reaction in the electrode field, transmission coefficient and other quantities that have a value of the chemical composition of the electrolyte, and can be significantly calculated by analytical or quantum chemical methods. It was established that the adsorption of carbon dioxide on the surface of the dielectric 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 the band, that is, the electrode does not acquire the semiconducting and semimetallic character of conductivity. At that time, the adsorption of BO^{2-} on the electrode surface leads to a strong polarization of the surface cluster towards the valence band. With this width of the band gap decreases slightly, less than in the case of carbon dioxide.

Keywords. Redox reactions, electrode, dielectric, semiconductor.