

Д. А. Тузов, Т. Т. Зинкичева, Д. Р. Курносова,
М. И. Борзенко, Р. Р. Назмутдинов

СТРОЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ РЕШЁТОК МЕТА-ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Ключевые слова: барьерные слои, полиоксвольфраматы, ртутный электрод, метод функционала плотности, молекулярная динамика.

Известно, что поливольфраматные анионы в водных растворах образуют адсорбционные слои на различных металлических электродах. Такие слои проявляют барьерные свойства в процессах гетерогенного переноса электрона и селективную проницаемость по отношению к различным редокс-активным реагентам. Однозначная интерпретация наблюдаемых эффектов требует знания молекулярных деталей строения реакционных слоев. В настоящей работе исследуется структура адсорбционных решёток на поверхности ртути в контакте с водным раствором, образованных мета-формой поливольфрамата $W_{12}O_{40}H_2^{6-}$ (m-W) в присутствии катионов натрия, с помощью моделирования в рамках теории функционала плотности и классической молекулярной динамики. Квантово-химические расчёты с использованием кластерной модели электрода позволили выявить наиболее предпочтительную ориентацию m-W на поверхности ртути. Сделан вывод о возможной конкуренции двух типов адсорбционных решёток – ромбической и квадратной, которые отличаются друг от друга по расположению катионов и структуре гидратных оболочек m-W. Гидратация (зависимость координационного числа m-W по молекулам воды от расстояния) выражена сильнее для ромбической решётки, что помимо ион-ионных взаимодействий дополнительно способствует её стабилизации. В такой решётке все катионы встраиваются в адсорбционный слой, в то время как в случае квадратной упаковки один ион Na^+ в элементарной ячейке уходит в объём раствора, участвуя в образовании ионной атмосферы. Все катионы внутри адслоя образуют контактные пары с анионом m-W, а их время жизни лежит в пределах 0.3–0.4 нс. Энергии латеральных взаимодействий в адсорбционном слое недостаточно для его стабилизации; важную роль играет непосредственное взаимодействие аниона m-W с ртутным электродом. Анализ вращательной мобильности молекул m-W в адсорбционных решётках указывает на малую вероятность “шестерёночного” механизма проникновения редокс-активных частиц к поверхности электрода. Скорее всего, они проникают через стерически доступные «окна» (решёточные междоузлия). Вследствие «дипольного» характера распределения катионов натрия вблизи адсорбированного m-W в ромбической решётке электростатическое поле адслоя со стороны раствора будет способствовать проникновению редокс-активных катионов, и препятствовать сближению анионов. Полученные результаты позволяют качественно интерпретировать известные экспериментальные данные.

Д. А. Tuzov, T. T. Zinkicheva, D. R. Kurnosova,
M. I. Borzenko, R. R. Nazmutdinov

STRUCTURE OF ADSORPTION LATTICES OF META-POLYOXOTUNGSTATE ON A MERCURY ELECTRODE

Keywords: barrier layers, polyoxotungstates, mercury electrode, density functional theory, molecular dynamics.

Polyoxotungstate anions in aqueous solutions are known to form adlayers at different metal electrodes mercury which reveal remarkable barrier properties in heterogeneous electron transfer processes, as well as selectivity for different redox-couples. These phenomena were investigated basically by electrochemical measurements so far, while microscopic information on such interfaces is still lacking. In this work we address the structure of the adlayers formed by $W_{12}O_{40}H_2^{6-} \cdot 6Na^+$ (meta-polyoxotungstate, m-W) at a mercury/water interface by means of density functional theory and classical molecular dynamics (MD) simulations. First, we found the optimized geometry of m-W and their detailed charge distribution. These data are used to devise the MD force field. The interaction energy of the anions adsorbed in different orientations with the mercury surface is calculated using DFT in the framework of cluster model. The partial charge transfer from the adsorbate to the electrode is small (ca 0.3 e). MD simulations are performed for two assumed types of the adlayer packing (square and rhombic) using experimental values of the surface coverage at low electrode potentials; solvent environment is addressed by 500 water molecules, Na^+ serve as a counter ions. Both adlayers differ in the disposition of cations and the m-W hydration. It is argued that the rhombic lattice is slightly more probable from the viewpoint of thermodynamics. In such a lattice all Na^+ ions are incorporated into the adlayer, while in the case of square packing one cation resides in the solution. The cations within the adlayer form contact ionic pairs with m-W; their life time ranges from 0.3 to 0.4 ns. The interionic interactions in the adlayer cannot be solely responsible for its stabilization; the direct m-W-mercury interaction plays an important role. Our analysis of rotation mobility of the m-W anions in the adlattices points to the small probability of an assumed “gear-like” mechanism of the penetration of redox-active reactants through the barrier layer. Most likely they approach the electrode surface via steric “windows” between the m-W molecules adsorbed. Due to the “dipole” character of distribution of the Na^+ ions near the adsorbed m-W anions the electrostatic field of adlayer from the solution side might favour penetrating positively charged reactants but impedes the approach of anionic species. The results obtained elucidate qualitatively available experimental data.

Введение

Известно, что поливольфраматные анионы [1] в водных растворах образуют адсорбционные слои на ртутных, платиновых и железных электродах [2-6]. Такие слои проявляют барьерные свойства в процессах гетерогенного переноса электрона и селективную проницаемость по отношению к различным редокс-активным реагентам не мешают восстановлению катионов (Ag^+ , Cu^{2+}), однако препятствуют проникновению анионов (BrO_4^- , PtCl_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Однозначная интерпретация наблюдаемых эффектов требует знания молекулярных деталей строения реакционных слоев. Отметим, что такие системы до сих пор исследовались в основном с помощью электрохимических измерений; микроскопическая информация о соответствующих межфазных границах отсутствует. В данной работе мы изучаем структуру адсорбционных слоев на ртути, образованных мета-формой поливольфрамата ($\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$) с помощью моделирования в рамках теории функционала плотности и классической молекулярной динамики. Отметим, что ранее электрохимическое поведение различных полиоксометаллатов исследовалось методами квантовой химии в работах [7-9].

Детали модельных расчётов

Квантово-химические расчеты проводились с использованием гибридного функционала b3pw91 встроенного в программный пакет *Gaussian 16* [10]. Валентные электроны атомов W, O и H описывались дважды расщепленным базисным набором (DZ), а эффект внутренних электронов эффект учитывался посредством эффективного остоного потенциала Хэя-Вадта (LanL2) [10, 11]. При нахождении равновесной геометрии $\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$ проводилась полная оптимизация всех степеней свободы без ограничений по симметрии. Эффект растворителя учитывался с помощью континуального подхода (Polarized Continuum Model, PCM) [10]. Установлено, что наиболее энергетически выгодно протонирование атомов кислорода внутреннего каркаса вследствие «мостиковых» эффектов (рис.1). Также исследовалась адсорбция m-W на ртути, поверхность которой моделировалась кластером Hg_{19} [7, 9]. Молекулярный анион $\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$ фиксировался в определенных (энергетически наиболее предпочтительных) ориентациях относительно кластера ртути; далее сканировалось расстояние до поверхности. В таких расчетах влиянием растворителя пренебрегалось. Геометрия молекулярных систем визуализировалась с помощью программы Chemcraft [12].

Расчеты методом классической молекулярной динамики в NVT-ансамбле (постоянное количество частиц, постоянный объем системы и постоянная температура, 300K) проводились с помощью программного пакета LAMMPS [13, 14]. Кроме аниона m-W в ансамбль включалось 6 катионов натрия и 500 молекул воды. Область моделирования представляла собой ячейку, периодически транслируемую по латеральным координатам x и y.

Рассматривались два типа упаковки m-W на поверхности ртути: квадратная и ромбическая. Согласно нашим оценкам обе решетки конкурируют друг с другом; в настоящей работе обсуждаются результаты для ромбической упаковки, см. рис. 2.

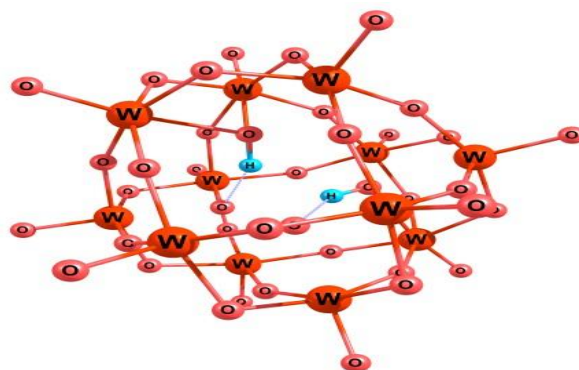


Рис. 1 – Оптимизированная геометрия мета-поливольфрамата $\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$

Fig. 1 – Optimized geometry of meta-polytungstate $\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$

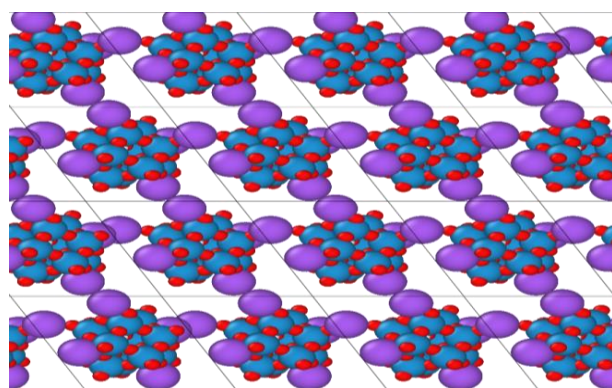
Размеры ячейки принимают значения $14.5 \times 13 \times 86$ Å; упаковка приблизительно соответствует экспериментально наблюдаемой плотности заполнения в области небольших отрицательных потенциалов ртутного электрода (1.1×10^{-12} моль см^{-2}). Верхняя и нижняя часть ячейки ограничены стенками ($z = -6.0$ Å и $z = 80$ Å), имитирующими поверхность ртути без учета атомной шероховатости. Взаимодействия анионов m-W с молекулами воды и катионами Na^+ , а также ионов натрия с молекулами H_2O описывались силовым полем, включающим потенциал Леннарда-Джонса (LJ) (см. параметры в работах [15-17]) и кулоновскую часть (взаимодействие атомных зарядов). Геометрия m-W и зарядовое распределение были взяты из наших расчетов методом функционала плотности (рис. 1); для определения атомных зарядов использовалась процедура ChelpG [10]. Для простоты атомная шероховатость ртути не учитывалась; Взаимодействие «ртуть - вода» также описывались потенциалами LJ; соответствующие параметры получены на основе фитинга результатов квантово-химических расчетов [18] (рассматривалось оптимальное положение молекулы H_2O «on-top» в двух разных ориентациях), см. табл.1. Параметры потенциала LJ, описывающего взаимодействие Na^+ с поверхностью ртути (табл.1) подобраны с помощью расчетов иона натрия на модельном кластере $\text{Hg}_{31}(19+12)$ методом функционала плотности. Взаимодействие «вода - вода» описывалось силовым полем TIP3P [19]. Недиagonальные LJ параметры рассчитывались как среднее геометрическое. Кулоновское дальноедействие учитывалось методом PPPM (particle-particle particle-mesh) [20]. В начальном положении молекулярный анион m-W фиксировался на определенном расстоянии относительно поверхности ртути (см. рис.3а) и мог свободно вращаться по двум углам относительно своего центра масс, см. рис.2б. Непосредственное взаимодействие

m-W с поверхностью ртути (табл.2) в расчеты не включалось. Кроме того, проведено моделирование m-W/6Na⁺ в центре ячейки большого размера с числом молекул воды 2100, что имитирует метавольфрамат в объеме раствора. Средняя плотность молекул воды во всех системах близка к объёмному значению. Шаг интегрирования составлял 0.5 фс, длина равновесного участка траектории – 4 нс.

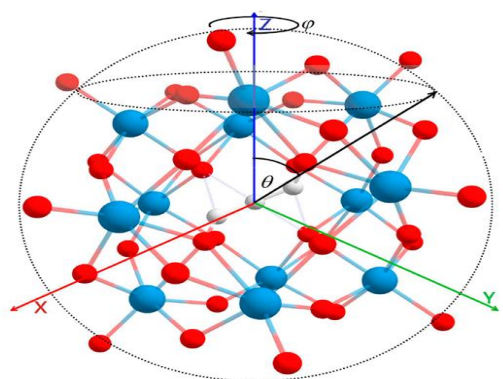
Таблица 1 – Параметры LJ-потенциалов для описания взаимодействия ртуть-H₂O и ртуть – Na⁺

Table 1 – Parameters of LJ potentials for describing the interaction of mercury-H₂O and mercury – Na⁺

	σ , Å	ε , эВ
Hg-O(water)	2.254	0.391
Hg-H(water)	2.704	0.00663
Hg-Na ⁺	2.584	1.301



a



b

Рис. 2 – Схематическое изображение ромбической адсорбционной решётки m-W в плоскости xy (поверхность электрода): а – вид сверху; линии показывают границы элементарных ячеек; б – схема, иллюстрирующая два угла вращения молекулы m-W

Fig. 2 – Schematic representation of the rhombic adsorption lattice m-W in the xy plane (electrode surface): a – top view; lines show the boundaries of the unit cells; b – diagram illustrating two rotation angles of the m-W molecule

Результаты и обсуждение

Квантово-химическое моделирование адсорбции m-W

Рассматривались четыре различные ориентации адсорбата ($W_{12}O_{40}H_{26}^{6-}$) на поверхности кластера ртути (рис.2). Результаты расчетов сведены в таблицу 1. Как видно, при адсорбции из газовой фазы наиболее предпочтительными являются ориентации *face* (i) и *face* (ii). Однако, в оценках энергии адсорбции из раствора следует принять во внимание энергию десорбции молекул воды с поверхности электрода (0.24 эВ [21]), а также частичную дегидратацию адсорбата, связанную, в частности, с уменьшением числа концевых атомов кислорода m-W, образующих водородную связь с молекулами H₂O, n_{H-bond} . Согласно нашим расчетам энергия такой водородной связи равна 0.33 эВ. Предполагая, что $n_W \approx n_{H-bond}$, энергию электрохимической адсорбции m-W можно оценить по формуле $\Delta E_{ads}^* = \Delta E_{ads} + n_W + 0.57$ эВ. В этом случае абсолютное значение энергии электрохимической адсорбции увеличивается в ряду *face* (i) < *face* (ii) < *edge* < *top* и ориентация *top* становится наиболее энергетически выгодной. Разумеется, данные оценки носят приближенный характер и позволяют делать только качественные прогнозы. Следует также отметить, что для всех ориентаций наблюдается небольшой частичный перенос заряда с адсорбата на металл ($\approx 0.3e$).

Таблица 2 – Энергия адсорбции m-W, ΔE_{ads} , кратчайшее расстояние от атомов кислорода до поверхности ртути, $z(Hg-O^*)$ и количество десорбированных молекул воды, n_W

Table 2 – Adsorption energy m-W, the shortest distance from oxygen atoms to the mercury surface, and the number of desorbed water molecules, n_W

ориентация m-W (рис.2)	$-\Delta E_{ads}$, эВ	$z(Hg-O^*)$, Å	$n_W^{\&}$
<i>top</i>	4.53 (4.53) [#]	2.26 (1.86)	1 (3)
<i>edge</i>	5.42	1.75	3
<i>face</i> (i)	6.62	2.26	7
<i>face</i> (ii)	6.63	2.5	10

[#]В скобках приведены значения для позиции *hollow* (междоузлие).

[&]Оценивалась как число атомов Hg, находящихся в непосредственном контакте с атомами кислорода m-W (см. рис.3).

Моделирование строения адсорбционного слоя
методом молекулярной динамики

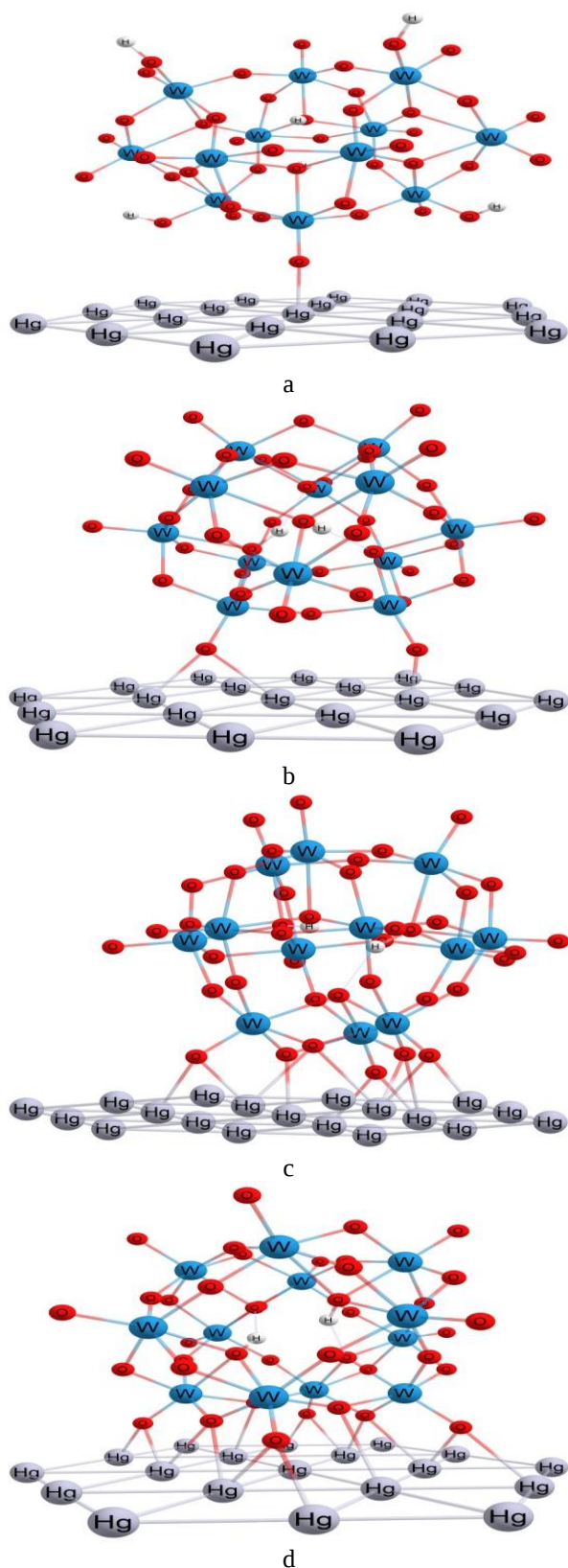


Рис. 3 – Исследованные ориентации $W_{12}O_{40}H_2^{6-}$, адсорбированного на поверхности ртути: а – top; б – edge; в – face (i); д – face (ii)

Fig. 3 – Studied orientations of $W_{12}O_{40}H_2^{6-}$ adsorbed on the mercury surface: а – top; б – edge; в – face (i); д – face (ii)

Согласно расчётам, в объёме раствора анион $m-W$ частично ассоциирован с катионами натрия: три Na^+ образуют сольватно-разделенные ионные пары (расстояние от центра масс до катионов составляет около 10 Å). Средняя энергия ромбической решётки оказалась на 0.17 эВ выгоднее по сравнению с квадратной.

Гидратация (зависимость координационного числа $m-W$ по молекулам воды от расстояния) выражена сильнее для ромбической решётки, что помимо ион-ионных взаимодействий дополнительно способствует её стабилизации. Однако в такой решётке все катионы встраиваются в адсорбционный слой, в то время как в случае квадратной упаковки один ион Na^+ в элементарной ячейке уходит в объём раствора, участвуя в образовании ионной атмосферы. Следовательно, энтропийный фактор способствует сближению значений энергий Гиббса двух решёток, которые, по-видимому, могут конкурировать на поверхности ртутного электрода. Разница в средних полных энергиях $m-W/6Na^+$ в объёме и в адслое составляет +0.78 эВ (ромбическая решётка) и +0.95 эВ (квадратная упаковка). Таким образом, значения энергии непосредственного взаимодействия $m-W$ с ртутью для образования устойчивых адсорбционных решёток должны быть меньше -0.78 эВ и -0.95 эВ, соответственно. Как видно из табл.2, такие значения вполне достижимы.

На рис.4 показана равновесная конфигурация фрагмента элементарной ячейки. Видно, что формирование ромбического адслоя сопровождается встраиванием всех ионов натрия непосредственно в решётку. Два катиона находятся между анионом $m-W$ и электродом; этому способствует как специфическое взаимодействие Na^+ с поверхностью ртути, так и электростатическая стабилизация. Три катиона группируются в экваториальной области $m-W$ и один – на границе с объёмом раствора. Последний катион занимает «мостиковое» положение между соседними анионами $m-W$.

Статистическое распределение катионов вдоль нормали к поверхности ртути (профиль плотности) показано на рис. 5. В целях наглядности под графиком приведен фрагмент системы, привязанный к той же самой шкале расстояний. Видно, что распределение имеет узкий главный максимум вблизи ртутной поверхности и два более размытых максимума подальше. Уширение максимумов плотности распределения связано со средним временем жизни четырёх катионов в экваториальной и верхней области адсорбированного аниона $m-W$, которое по нашим оценкам составляет 0.3-0.4 нс.

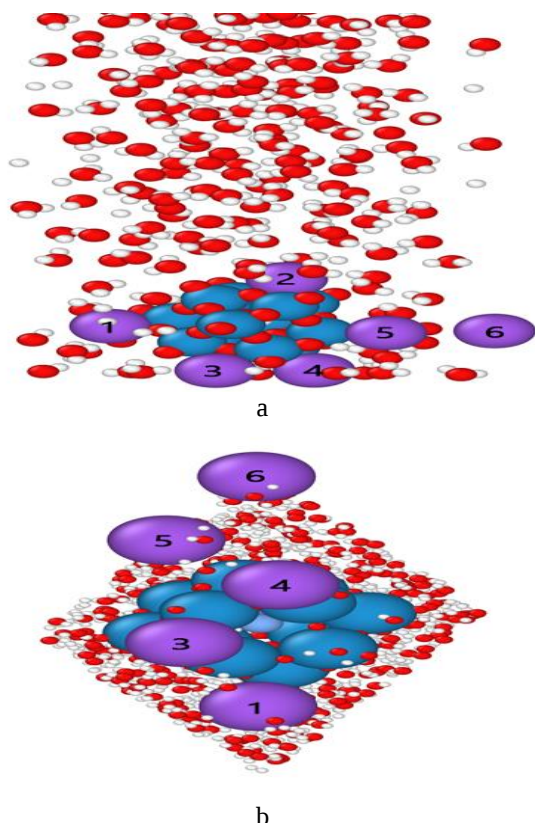


Рис. 4 – Фрагмент элементарной ячейки на равновесном участке траектории; атомы W, O и Na обозначены синим, красным и фиолетовым цветом, соответственно. а – вид сбоку; б – вид снизу (со стороны электрода)

Fig. 4 – Fragment of the unit cell at the equilibrium section of the trajectory; W, O and Na atoms are shown in blue, red and violet, respectively. a – side view; b – bottom view (from the electrode side)

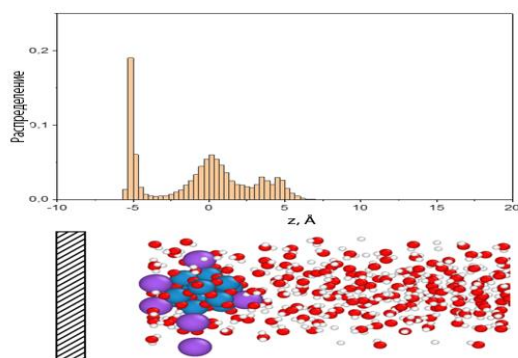


Рис. 5 – Распределение катионов Na^+ вдоль нормали к поверхности ртути (профиль плотности). Расстояниями указаны относительно центра m-W. Заштрихованный прямоугольник слева ($z = -6 \text{ \AA}$) показывает положение поверхности металла

Fig. 5 – Distribution of Na^+ cations along the normal to the mercury surface (density profile). Distances are indicated relative to the m-W center. The shaded rectangle on the left ($z = -6 \text{ \AA}$) shows the position of the metal surface

Детальную информацию о строении гидратных оболочек ионов Na^+ дают результаты, показанные на рисунке 6. Видно, что практически все катионы образуют контактные пары с анионом m-W. С увеличением расстояния количество молекул воды в гидратной оболочке Na^+ заметно возрастает (от четырёх до шести при $r = 4.5 \text{ \AA}$), за исключением 3-го и 6-го катиона (см. рис.4).

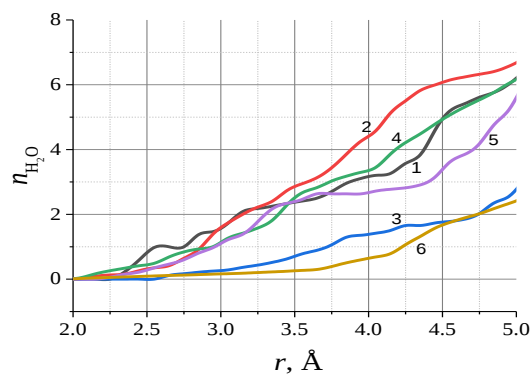


Рис. 6 – Координационные числа Na^+ в ромбической адсорбционной решетке как функция от расстояния Na - O (атом кислорода молекулы воды)

Fig. 6 – Coordination numbers of Na^+ in the rhombic adsorption lattice as a function of the Na - O (oxygen atom of the water molecule) distance

На рис.7 приведены статистические распределения, показывающие вероятность реализации двух различных вращательных степеней свободы молекулы m-W. Как видно, главный максимум распределения по углу θ (см. рис.7а) локализован в достаточно узкой области, $0^\circ - 20^\circ$. В то же время вращение вокруг нормали к поверхности (угол ϕ) происходит более свободно.

Заключение

На межфазной границе Hg/водный раствор метавольфрамата возможна конкуренция двух типов адсорбционных решёток – ромбической и квадратной, которые отличаются друг от друга по расположению катионов и структуре гидратных оболочек m-W. Энергии латеральных взаимодействий в адсорбционном слое не достаточно для его стабилизации; важную роль играет непосредственное взаимодействие аниона m-W с ртутным электродом. Анализ вращательной мобильности молекул m-W в адсорбционных решётках указывает на малую вероятность “шестерёночного” механизма проникновения редокс-активных частиц к поверхности электрода. Скорее всего, они проникают через стерически доступные «окна» (решёточные междоузлия), см. рис.2а. Вследствие «дипольного» характера распределения катионов натрия вблизи адсорбированного m-W в ромбической решётке (рис.4) электростатическое поле адсорбционного слоя со стороны

раствора будет способствовать проникновению редокс-активных катионов (Ag^+ , Cu^{2+}) и препятствовать сближению анионов ($[\text{PtCl}]^{2-}$, BrO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

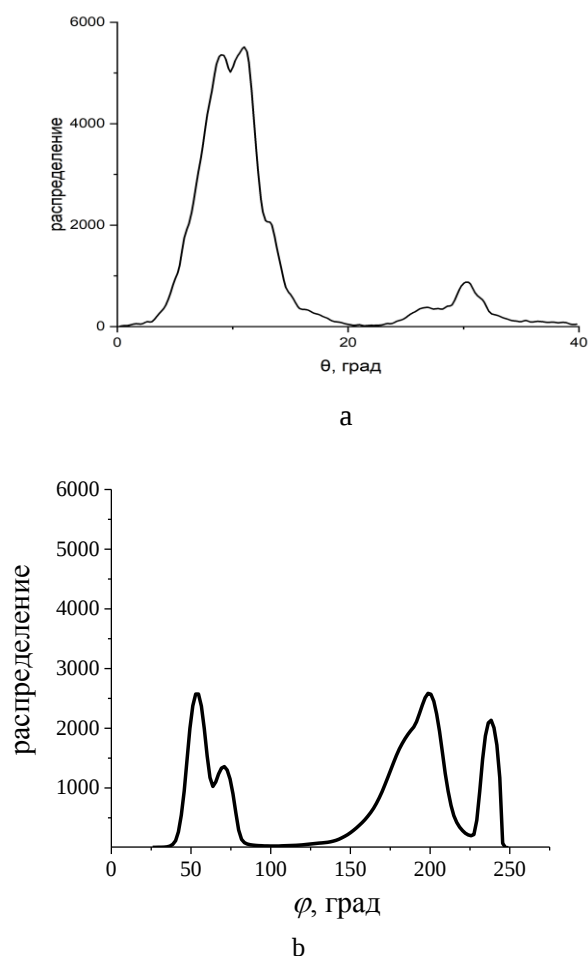


Рис. 7 – Распределения по углам отклонения нормали молекулы m-W от начального положения (a) и по углам вращения вокруг оси z (b)

Fig. 7 – Distributions of the angles of deviation of the normal of the m-W molecule from the initial position (a) and of the angles of rotation around the z axis (b)

Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект No. 23-23-00398).

Литература

1. M.T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometallates. Springer Verlag, Berlin, 1983. 180 p.
2. М.И. Борзенко, Г.А. Цирлина, О.А. Петрий, *Mend. Comm.* **12**, 126-127 (2002).
3. М.И. Борзенко, Г.А. Цирлина, О.А. Петрий, *Rus. J. Electrochem.*, **36**, 452-455 (2000).
4. О.В. Шерстюк, Г.А. Цирлина, *Mend. Comm.*, **28**, 254-256 (2018).

5. Е.Д. Мишина [и др.], *J. Phys. Chem. B.*, **44**, 17096-17105 (2004).
6. B. Lim, K. Kim, H. Chang, H. Park, Y. Kim, *Metals*, **10**, 1597 (2020).
7. М.И. Борзенко [и др.], *Chem. Phys.*, **319**, 200-209 (2005).
8. П.А. Загребин [и др.], *Electrochim. Acta.*, **55**, 6064-6072 (2010).
9. М.И. Борзенко [и др.], *J. Electroanal. Chem.*, **905**, 115952 (2022).
10. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, *Computational Chemistry*, **7**, 1-26 (2016).
11. P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 270 (1985).
12. Chemcraft graphical software for visualization of quantum chemistry computations: official site. URL: <https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения: 06.12.2024).
13. S. Plimpton., *J. Comp. Phys.*, **117**, 1-19 (1995).
14. A.P. Thompson [et al.], *Comp. Phys. Comm.*, **271**, 168-171 (2022).
15. X. Lopez, C. Nieto-Draghi, C. Bo, J.B. Avalos, J.M. Poblet, *J. Phys. Chem. A.*, **109**, 1216-1222 (2005).
16. F. Leroy, P. Miro, J.M. Poblet, C. Bo, J.B. Avalos, *J. Phys. Chem. B.*, **112**, 8591-8599 (2008).
17. S.H. Lee, J.C. Rasaiah, *J. Phys. Chem.* **100**, 1420-1425, (1996).
18. R.R. Nazmutdinov, M. Probst, K. Heinzinger, *J. Electroanal. Chem*, **369**, 227-231 (1994).
19. P. Mark, L. Nilsson, *J. Phys. Chem A.*, **105**, 9954-9960 (2001).
20. R.W. Hockney, J.W. Eastwood, Computer Simulation Using Particles, CRC Press, Boca Raton, 2021, 540 p.
21. Р.Р. Назмутдинов, *Russ. J. Electrochem*, **38**, 131-143 (2002).

References

1. M.T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometallates. Springer Verlag, Berlin, 1983. 180 p.
2. M.I. Borzenko, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, *Mend. Comm.* **12**, 126-127 (2002).
3. M.I. Borzenko, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, *Rus. J. Electrochem.*, **36**, 452-455 (2000).
4. O.V. Cherstiouk, G.A. Tsirlina *Mend. Comm.*, **28**, 254-256 (2018).
5. E.D. Mishina [et al.], *J. Phys. Chem. B.*, **44**, 17096-17105 (2004).
6. B. Lim, K. Kim, H. Chang, H. Park, Y. Kim, *Metals*, **10**, 1597 (2020).
7. M.I. Borzenko [et al.], *Chem. Phys.*, **319**, 200-209 (2005).
8. P.A. Zagrebina [et al.], *Electrochim. Acta.*, **55**, 6064-6072 (2010).
9. M.I. Borzenko [et al.], *J. Electroanal. Chem.*, **905**, 115952 (2022).
10. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, *Computational Chemistry*, **7**, 1-26 (2016).
11. P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 270 (1985).
12. Chemcraft graphical software for visualization of quantum chemistry computations: official site. URL: <https://www.chemcraftprog.com> (date of request: 06.12.2024).
13. S. Plimpton., *J. Comp. Phys.*, **117**, 1-19 (1995).
14. A.P. Thompson [et al.], *Comp. Phys. Comm.*, **271**, 168-171 (2022).
15. X. Lopez, C. Nieto-Draghi, C. Bo, J.B. Avalos, J.M. Poblet, *J. Phys. Chem. A.*, **109**, 1216-1222 (2005).
16. F. Leroy, P. Miro, J.M. Poblet, C. Bo, J.B. Avalos, *J. Phys. Chem. B.*, **112**, 8591-8599 (2008).
17. S.H. Lee, J.C. Rasaiah, *J. Phys. Chem.* **100**, 1420-1425, (1996).

18. R.R. Nazmutdinov, M. Probst, K. Heinzinger, J. *Electroanal. Chem*, **369**, 227-231 (1994).
19. P. Mark, L. Nilsson, J. *Phys. Chem A.*, 105, 9954-9960 (2001).
20. R.W. Hockney, J.W. Eastwood, *Computer Simulation Using Particles*, CRC Press, Boca Raton, 2021, 540 p.
21. R.R. Nazmutdinov, *Russ. J. Electrochem*, **38**, 131-143 (2002).

© **Д. А. Тузов** – студент гр. 4121-81, Институт нефти, химии и нанотехнологий ФГБОУ ВО КНИТУ, **Т. Т. Зинкичева** – к.х.н., доцент кафедры «Неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова», Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, ZinkichevaTT@corp.knrtu.ru, **Д. Р. Курносова** – к.т.н., доцент кафедры «Плазмохимические технологии наноматериалов и покрытий», КНИТУ, KurnosovaDR@corp.knrtu.ru, **М. И. Борзенко** – к.х.н., доцент кафедры электрохимии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия; **Р. Р. Назмутдинов** – д.х.н., профессор кафедры «Неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова», КНИТУ, NazmutdinovRR@corp.knrtu.ru

© **D. A. Tuzov** – Student of group 4121-81, Institute of Oil, Chemistry and Nanotechnology, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; **T. T. Zinkicheva** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry named after Professor N.S. Akhmetov, KNRTU; **D. R. Kurnosova** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Plasma-Chemical Technologies of Nanomaterials and Coatings, KNRTU; **M. I. Borzenko** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the Department of Electrochemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; **R. R. Nazmutdinov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the Department of Inorganic Chemistry named after Professor N.S. Akhmetov, KNRTU.