

1. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія. Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпатський. Національний університет імені В. Стефаника, 2013. 285 с.
2. Основи квантової хімії : навч.-метод. посіб. / за ред. Курта С.А., Хацевич О.М. Івано-Франківськ, 2018. 235 с.
3. Стрижак П.Є. Квантова хімія : підручник для студентів вищих навчальних закладів. К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2009. 458 с.
4. Черановський В.О., Іванова К.Ф. Основи будови речовини. хімії : навч. посіб. Харків: ХНУ, 2003. 121 с.

ВОЛЬФРАМОВІ БРОНЗИ: ПЕРСПЕКТИВИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ В РОЗПЛАВАХ СОЛЕЙ

Кулешов С. В., Новоселова І. А., Омельчук А. О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

Сучасні наука та техніка потребують створення нових матеріалів з унікальними властивостями, які можуть знайти застосування в різноманітних галузях промислового виробництва. До сполук, на основі яких можуть бути створені такі матеріали, належать вольфрамові бронзи. Вони утворюють широкий спектр кристалічних структур, від кубічних до гексагональних [1, 2], та характеризуються низкою привабливих електрофізичних властивостей. Протягом останніх десятиліть їхня висока провідність за звичайних умов та здатність проявляти надпровідність за низьких температур, спроможність змінювати колір під дією світла (фотохромні ефекти) привертає до себе увагу широке коло дослідників. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям, вольфрамові бронзи мають значний потенціал для застосування в різноманітних галузях науки і техніки [1–3, 5–12]. Зокрема, вони мають перспективу використання для розробки високочутливих сенсорів, фотонних пристроїв, оптичних детекторів та ефективних енергетичних систем. Фотохромні властивості, що полягають у зміні оптичних характеристик під впливом світла або ультрафіолетового випромінювання, відкривають нові можливості для їх використання у фотоніці. Вони можуть бути застосовані для створення інтелектуальних оптичних систем, датчиків та дисплеїв з покращеними характеристиками. Подальші дослідження в галузі синтезу та властивостей вольфрамових бронз є важливими для розширення сфери їх застосування та створення нових технологій на їх основі.

Вольфрамові бронзи – це клас нестехіометричних сполук, що мають загальну формулу M_xWO_3 , де M – це лужні або лужноземельні метали (наприклад, Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+}). Індекс x може набувати значень від 0 до 1, визначаючи ступінь нестехіометрії та впливаючи на властивості таких фаз. Історія відкриття вольфрамових бронз, а саме натрієвих, розпочалася в 1824 році, коли німецький хімік Фрідріх Велер зробив важливе відкриття у дослідженні хімічних сполук вольфраму [1]. Було встановлено, що при пропусканні сухого водню через нагріті Na_2WO_4 та WO_3 з часом утворюються золотисто-жовті кристали з металевим блиском. Саме поняття "вольфрамові бронзи" (wolframbronze) було вперше введено Дж. Філіпом і П. Швებелем у 1879 р [4] для опису сполуки $Na_{0,8}WO_3$ яка мала жовтий металевий блиск. На рис. 1 показано типові зображення такої сполуки та схему елементарної комірки.

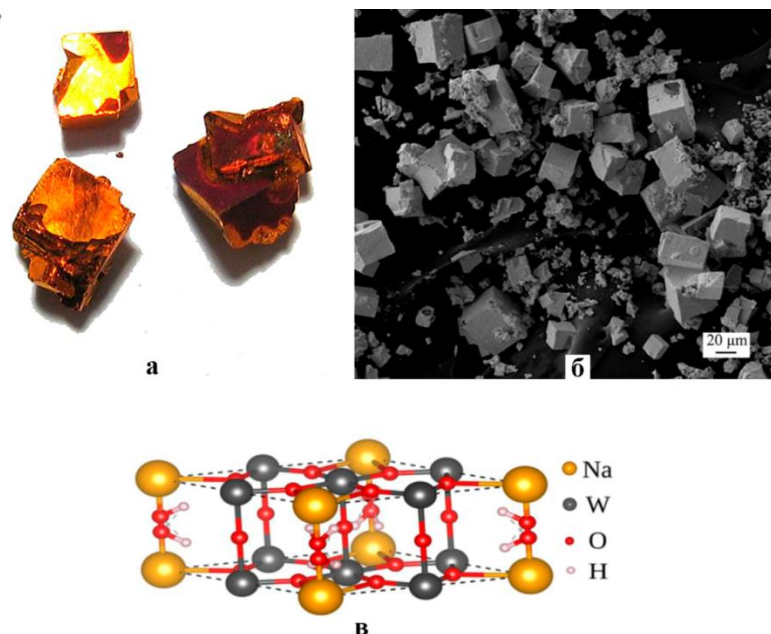


Рисунок 1. (а) – зображення натрієвої вольфрамової бронзи; (б) – СЕМ-зображення кубічної Na_xWO_3 [5]; (в) – елементарна комірка Na_xWO_3 [3].

Вольфрамові бронзи отримують різноманітними методами, серед яких можна виділити твердофазний синтез [5] (спікання оксидів вольфраму та відповідного металу за високих температур), золь-гель метод [6] (синтез з колоїдних розчинів прекурсорів з подальшою термообробкою), гідротермальний синтез [7–9] (синтез в автоклавах за підвищених температур і тиску) та електрохімічний синтез [10, 11] (електроліз розплавів солей, що містять оксиди вольфраму та відповідного металу). З огляду на те, що високотемпературний електрохімічний синтез (ВЕС) [13] у розплавлених електролітичних сумішах спроможний забезпечити утворення сполук заданого складу та морфології, а також нанокристалів, що є необхідною умовою формування тих чи інших фізико-хімічних властивостей, є підстави вважати, що саме ВЕС найбільш привабливий для отримання зазначених сполук. Суть даного процесу полягає в тому, що під дією електричного струму заданої густини та потенціалу утворюються оксигеновмісні сполуки вольфраму заданого складу та будови. Завдяки використанню розплавів солей, можна знизити ризик утворення небажаних фаз і отримати сполуки з високою чистотою.

Метою даного дослідження було отримання порошку вольфрамової бронзи електрохімічним відновленням дивольфрамату натрію ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$) в розплавленій суміші хлоридів натрію та калію за температури 750 °С.

Для синтезу вольфрамових бронз використовували електролітну суміш складу NaCl-KCl (1:1) з додаванням $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Для керування синтезом попередньо досліджували послідовність електрохімічних перетворень, які відбуваються при електрохімічному відновленні $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Для цього використовували метод циклічної вольтамперометрії. Робочим електродом слугувала Pt пластинка площею 2,7 cm^2 ; допоміжним електродом – скловуглецева пластина ($S \sim 14 \text{ cm}^2$); електродом порівняння – Pt дріт діаметром 0,1 мм. На циклічних вольтамперограмах (рис. 2) в області потенціалів -0,7 – -0,9 В зазвичай реєстрували одну хвилю відновлення $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, а на зворотному ході відповідну їй одну ($\sim 0,4 \text{ V}$) хвилю окиснення продуктів відновлення.

Отримані результати електролізу показали, що в потенціостатичному режимі за температури 750 °С при потенціалі $-1,1$ В, із вмістом у розплаві 7,0 мас. %. $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ на поверхні платиного катода утворювалось покриття чорного кольору та кристали червоного кольору.

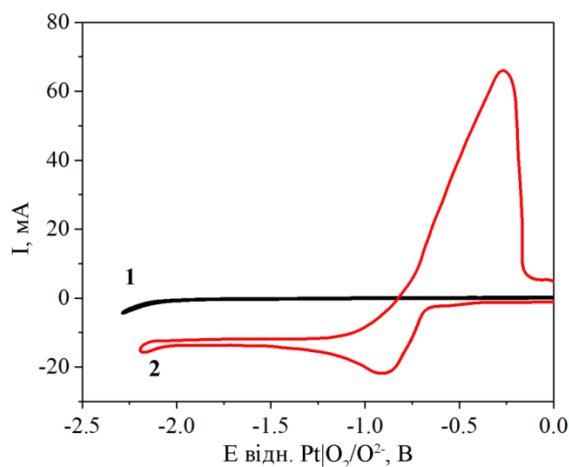


Рисунок 2. Циклічні вольтамперограми платиного електроду ($S_k = 2,7 \text{ см}^2$) в розплавленій еквімольній суміші NaCl-KCl (1) та в присутності $2 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (2). Швидкість сканування потенціалу 0,1 В/с; електрод порівняння $\text{Pt}|O_2/O_2^-$; $t - 750$ °С.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що продукт відновлення чорного кольору на Pt-електроді відповідає вільному вольфраму, а кристали червоного кольору, які локалізуються в об'ємі розплавленої електролітної суміші (рис. 3а) ідентифікуються як вольфрамові бронзи, що відповідають складу $\text{K}_{0.57}\text{WO}_3$ (картка 00-005-0368 бази даних ICDD PDF-2). Розмір кристалітів вольфрамових бронз оцінюється величинами 20–25 мкм у товщину та 50–75 мкм у довжину. Кожен із утворених кристалітів має волокнисту структуру.

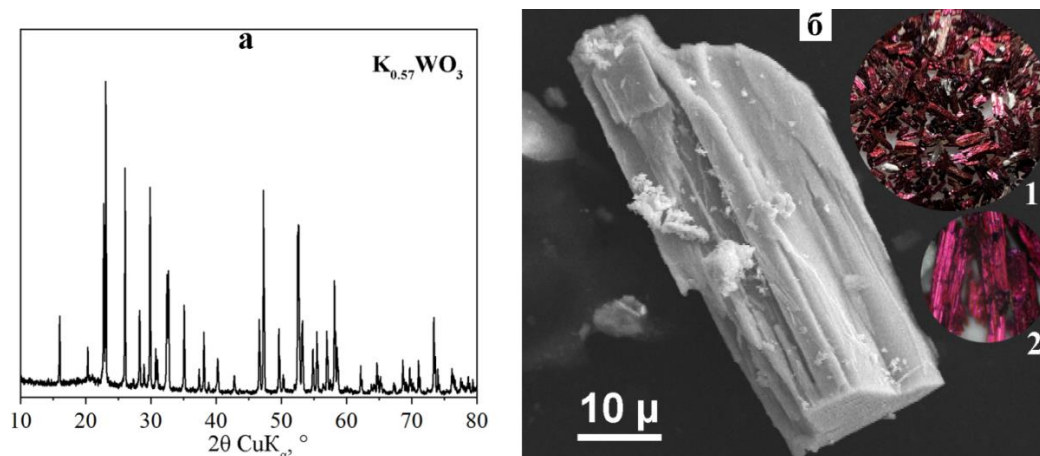


Рисунок 3. Дифрактограма синтезованого зразку вольфрамової бронзи (а) та її СЕМ-зображення (б). На вставках 1 і 2 – зображення синтезованих кристалітів отримане з оптичного мікроскопу (збільшення 100х).

Аналіз отриманих результатів дає підстави вважати, що методом ВЕС можна отримувати вольфрамові бронзи різного складу, оскільки умови синтезу (потенціал, густина струму, склад реакційного середовища, температура) дозволяють цілеспрямовано керувати даним процесом.

Список використаних джерел

1. Dickens P. G., Whittingham M. S. The tungsten bronzes and related compounds. *Q. Rev. Chem. Soc.* 1968. Vol. 22. P. 30–44.
2. Greenblatt M. Molybdenum and tungsten bronzes. *Physics and chemistry of low-dimensional inorganic conductors* / eds. C. Schlenker, J. Dumas, M Greenblatt, S Smaalen. Springer, Boston, 1996. P 15–43.
3. Bronze sodium tungsten precipitation synthesis and lithium intercalation / T.A. Martins et al. *J Solid State Electrochem.* 2024. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06110-2>
4. Philipp J., Schwebel P. Die analyse von wolframbronce. *Fresenius, Zeitschrift f. anal. Chemie* 1881. Vol. 20 P. 137–138.
5. Synthesis of cubic sodium tungsten bronze Na_xWO_3 in air. / X. Li et al. *J Am Ceram Soc.* 2018. Vol.101, № 10. P. 4458–4462.
6. Sim-deintercalation synthesis and electronic conduction of hexagonal potassium tungsten bronze / R. Fan et al. *Mater. Lett.* 2001. Vol. 49, № 3–4. P. 214–218.
7. A simple hydrothermal method for the large-scale synthesis of single-crystal potassium tungsten bronze nanowires / Z. Gu et al. *Chem. Eur. J.* 2006. Vol. 12, № 29. P. 7717 – 7723.
8. Guo C., Yin S., Huang L., Sato T. Synthesis of one-dimensional potassium tungsten bronze with excellent near-infrared absorption property. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011. Vol. 3, № 7. P. 2794–2799.
9. Large-scale synthesis and quantitative characterization of size-controllable potassium tungsten bronze nanowires / C. Liu et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. Vol. 51, № 9. P. 095305.
10. Fredlein R. A., Damjanovic A. Electrochemical deposition and dissolution of tungsten oxide bronzes. *J. Solid State Chem.* 1972. Vol. 4, № 1., P. 94–102.
11. Designing selective electrode materials for electroanalysis – new tungsten bronzes as selective potassium hosts / Y. Chen et al. *ChemElectroChem.* 2020. Vol.7, № 14. P. 3160–3167.
12. Qin JF., Xing YJ, Zhang GM. Synthesis of potassium tungsten bronze nanosheets by phase transformation. *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 96, № 5. P. 1617–1621.
13. Novoselova I. A, Kuleshov S. V, Omel'chuk A. O., Bykov V. M., Fesenko O. M. Effect of electrochemical synthesis conditions on the composition, structure, and morphology of tungsten carbide powders. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2023. Vol. 62, №. 3–4. P. 142–152.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ СТРЕСОРІВ НА ЛАКТОБАКТЕРІЇ У ВИРОБНИЦТВІ МОЛОЧНОКИСЛИХ ПРОДУКТІВ

Мартиненко В. А., Шевченко С. В.

Науковий ліцей №3 Полтавської міської ради

Молочнокислі та кисломолочні продукти широко використовуються в харчуванні через їхню корисність для здоров'я. Особливо популярними є йогурти, які є невід'ємною частиною раціону у багатьох європейських країнах. Незважаючи на їхню популярність,