

3. Заміщення атома гідрогена в імінній групі на вуглеводневий радикал майже не впливає на $E_{1/2}$ хвилі, замісники в положеннях 4 нафталенового кільця зміщують $E_{1/2}$ першої хвилі відповідно до значень σ -констант Гаммета замісників.
4. Введення атомів Хлору і Брому в пара-положення призводить до зміщення хвилі в позитивну область потенціалів, що обумовлено сильним $-I$ -ефектом галогенів.

Список використаних джерел

1. Анікін В.Ф., Федько Н.Ф. Синтез проміжних продуктів ацилювання первинних амінів нафталевими ангідридами. *Вісник Одеського національного університету. Серія хімія*. 2003. Т.8. Вип. 7. С.40 – 45.
2. Ведута В., Федько Н. Органічний синтез : навч.-метод. посіб. для здобувачів першого (бакалаврського) рівня освіти за спец. 014.06 Середня освіта (Хімія). Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, ф-т хімії та фармації. Одеса : ОНУ, 2021. 160 с.
3. Федько Н. Ф. Методи синтезу похідних нафталіміду та їх використання як аналітичних реагентів. *Вісник ОНУ*. 2007. Том 12. Випуск 10. С. 82.
4. Федько Н., Ведута В. Синтез продуктів імідування 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів ароматичними амінокислотами : збірник наукових праць: XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021». Львів, 31 травня – 02 червня 2021 року. Львів : Видавництво від А до Я, 2021. С. 347.
5. Федько Н., Анікін В., Ведута В. Шляхи перетворень проміжних продуктів ацилювання первинних амінів нафталевими ангідридами. *Вісник Львівського університету. Серія хімія*. 2010. Вип. 51. С. 196 – 202.
6. Інструментальні методи хімічного аналізу : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів» / уклад. Л.М. Спасьонова, В.Ю. Тобілко, І.В. Пилипенко. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. 69 с.
7. Зінчук В.К. Фізико-хімічні методи аналізу. Львів : ЛНУ, 2008. 362 с.

ВПЛИВ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ КАРБІДІВ ВОЛЬФРАМУ І МОЛІБДЕНУ

¹Новоселова І. А., ¹Кулешов С. В., ¹Омельчук А. О., ²Соловйов В. В.

¹Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України

²Полтавський національний педагогічний університет імені В. Г. Короленка

Карбіди молібдену та вольфраму широко використовують у промисловості як конструкційні та інструментальні матеріали, що здатні працювати при високих температурах та навантаженнях в агресивних середовищах. Крім цього, вказані карбіди мають високу електропровідність, що забезпечує їм перспективу використання в сучасних електрокаталітичних процесах [1]. Для поліпшення функціональних можливостей матеріалів на основі зазначених карбідів необхідні нові методи їхнього синтезу. Привабливі перспективи вирішення зазначеної проблеми спроможний забезпечити високотемпературний електрохімічний синтез (ВЕС) у розплавлених сольових електролітах.

ВЕС карбідів можна реалізувати кількома шляхами. У першому випадку один із компонентів синтезу в молекулярній або іонній формі знаходиться у розплавленому електроліті і розряджається на катоді, який є другим компонентом синтезу. Утворення карбідів відбувається в результаті реакційної дифузії продуктів розряду вглиб матеріалу електроду. Як сполуки, що розряджаються, зазвичай використовують діоксид карбону, карбонати лужних (лужноземельних) металів (електрохімічна карбідізація) [2], або оксигеновмісні сполуки тугоплавких металів (молібден/вольфрам). Сполуки, що містять карбон, відновлюють на молібденових або вольфрамових катодах, а оксигеновмісні сполуки вольфраму та молібдену на карбонових. Зазначені процеси протікають з низькою швидкістю (густиною струму) при відносно високих температурах ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) і утворюють карбіди змінного хімічного складу у вигляді покриттів.

В іншому випадку реакційне середовище (електролітна суміш) містить обидва компоненти синтезу, для яких на індиферентному електроді забезпечують умови сумісного (термодинамічні/квазі-рівноважні) або послідовного (кінетичні) розряду. За таких умов утворення нової фази карбіду на катоді відбувається внаслідок хімічної взаємодії продуктів розряду на атомарному рівні. Такий принцип реалізації ВЕС дозволяє знизити температуру синтезу на $300 - 500$ градусів та одержувати порошки карбідів нанометрової дисперсності [3]. Умови термодинамічного синтезу безперечно більш цікаві теоретично та перспективні для практичного використання. Змінюючи умови та режими електролізу (склад електролітичної ванни, густину струму, температуру та тривалість електролізу), можна отримувати однофазні карбіди заданого складу у вигляді покриттів, або ультра-дисперсних порошків, а також композиційні суміші з іншими металами та карбоном.

Для реалізації ВЕС у широкому діапазоні густин струму необхідно забезпечити виконання таких умов:

- підібрати склад реакційних середовищ з близькими значеннями потенціалів відновлення прекурсорів: оксигеновмісних сполук тугоплавких металів та карбону;
- забезпечити швидкий одностадійний багатоелектронний перенос електронів через межу розділу фаз: катод/електроактивна частинка оксигеновмісних сполук тугоплавких металів та карбону.

Джерелами металів та карбону є їх оксигеновмісні сполуки: Me_xMO_4 , MO_3 , Me_xCO_3 , де $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) і CO_2 .

Електрохімічні процеси в іонних розплавах суттєво відрізняються від низькотемпературних у водних електролітах. При високих температурах вплив каталітичних властивостей матеріалу електроду на кінетику електродних процесів набагато слабший. За цих умов домінуючим фактором, який визначає кінетику процесу електрохімічного відновлення стає реакційне середовище (склад електроліту) та його кислотно-основні властивості, завдяки яким у розплавленій електролітній суміші *in situ* формуються нові електрохімічно-активні частинки (ЕАЧ) з різними (у залежності від складу) електрофільними властивостями.

Вплив складу середовища на кінетику електродних реакцій яскраво проявляється у процесах відновлення вольфраматних, молібдатних та карбонатних аніонів (складних координаційних сполук d-металів та карбону вищих ступенів окиснення). Характерними особливостями електровідновлення зазначених сполук є специфічний кислотно-основний механізм утворення ЕАЧ і реакції багатоелектронного переносу заряду [4].

В даному повідомленні сформульовано основні принципи підбору складу реакційних середовищ (оксигеновмісних сполук вольфраму, молібдену та карбону, каталізаторів кислотно-основного типу для формування нових ЕАЧ – прекурсорів синтезу, які в спроможі забезпечити швидкий одностадійний багатоелектронний перенос електронів через межу розділу фаз катод/електроактивна частинка для ВЕС карбідів молібдену та вольфраму.

Продемонстровано, що найбільш привабливими для використання як каталізatori ВЕС карбідів тугоплавких металів є:

а) катіони металів з високим питомим зарядом (Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}), які сприяють формуванню у реакційному середовищі катіонізованих окси-аніонних комплексів тугоплавкого металу та карбону (так званий «катіонний каталіз» [5 - 8]);

б) оксиди тугоплавких металів (MO_3) і карбону (CO_2) вищих ступенів окиснення, які сприяють утворенню з оксианіонами металу ($[\text{MO}_4]^{2-}$) і карбону ($[\text{CO}_3]^{2-}$) в реакційних сумішах складних «димерних» комплексів тугоплавкого металу і карбону ($[\text{M}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{C}_2\text{O}_5]^{2-}$), що суттєво впливає на механізм та кінетику ВЕС [9];

с) аніони фтору, що спроможні частково заміщати оксид іон у внутрішньосферній оболонці комплексу оксианіону металу і утворювати електрофільні фторидоксидні комплекси тугоплавких металів ($[\text{MO}_x\text{F}_y]^n$) [10].

Методами квантово-хімічного моделювання та вольтамперометрії показано, що відновлення складних окси-аніонних комплексів тугоплавкого металу ($[\text{MO}_4]^{2-}$, М - Мо, W) та карбону ($[\text{CO}_3]^{2-}$) у хлоридних розплавах є електрокаталітичним процесом, суть якого полягає у формуванні під дією каталітичних добавок різних типів (йони різної кислотної сили) в реакційному середовищі *in situ* за кислотно-основним механізмом нових енергетично високоактивних ЕАЧ з новим електронним та структурним станом, здатних до швидкого багатоелектронного переносу заряду. Відмічено, що такі ЕАЧ, формуються не лише в об'ємі реакційного середовища, але й на межі розділу фаз: катод/розплавлена електролітна суміш.

Методом вольтамперометрії показано, що додавання каталізаторів до складу сольової суміші, яка містить вольфрамат-і карбонат-аніони, обумовлює зміну характеру електродного процесу та сприяє збільшенню швидкості перенесення заряду майже на порядок величини. При цьому залежно від кислотної сили та кількості введенного каталізатора можна цілеспрямовано керувати складом проміжних продуктів відновлення на катоді. Замість утворення вольфрамових бронз та його оксидів нижчих ступенів окиснення отримувати вільний вольфрам. Потенціали виділення тугоплавкого металу та карбону зміщуються в область позитивних значень із збільшенням концентрації каталізаторів у сольовій суміші. Продемонстровано, що наявність каталітичних добавок (наприклад, катіонів металів з високою питомою густиною заряду) сприяє синтезу нанорозмірних порошків карбідів вольфраму, молібдену та композиційних сумішей на їх основі. Отримані результати відкривають привабливі перспективи для вирішення різних задач електрокаталізу.

Список використаних джерел

1. Joo H., Lee J.S. Metal carbides as alternative electrocatalysts for energy conversion reactions. *J. of Catalysis*. 2021. v. 404. P. 911-924.
2. Xiao H., Zhu H., Weng W. et al. Electrochemical fixation of CO_2 over a Mo plate to prepare a Mo_2C film for electrocatalytic hydrogen evolution. *Mater. Chem. Front.* 2021. v. 5. P. 4963-4969.

3. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omelchuk A.O. et al. Effect of electrochemical synthesis conditions on the composition, structure, and morphology of tungsten carbide powders. *J. Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2023. v. 62. № 3-4. P. 142-152
4. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушков Х.Б. Многоэлектронные равновесия и процессы электровосстановления оксианионов тугоплавких металлов VI-A группы и неметаллов в ионных расплавах. *Укр. Хим. Журнал*. 1994. т. 60. № 7. С. 483-493.
5. Соловьев В.В., Черненко Л.А. Моделирование влияния катионного состава расплава на структурные особенности ЭАЧ при одновременном и последовательном электронном переносе. *Укр. Хим. Журнал*. 2009. т.75. № 1. С. 47–52.
6. Volkov S.V., Novoselova I.A., Soloviev V.V., Chernenko L.O. Cation catalysis in hightemperature electrochemical synthesis of tungsten carbides in molten salts. *Research & Reviews in Electrochemistry (RREC)*. 2012. v. 3. № 3. P.81–89.
7. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omelchuk A.O., Soloviev V.V., Solovyova N.V. Cationic catalysis during the discharge of carbonate anions in molten salts. *ECS Transactions*. 2020. v. 98. N 10. P. 317–331.
8. Novoselova I.A., Skryptun I.N., Omelchuk A.O., Soloviev V.V. Cationic electrocatalysis in effecting the electrosynthesis of tungsten carbide nanopowders in molten salts. In: Inamuddin BR and Asiri A (eds). 2020. *Methods for electrocatalysis. Advanced Materials and Allied Applications*. Springer Nature Switzerland AG. P. 221-240.
9. Новоселова І.А., Кулешов С.В., Омельчук А.О. і інш. Електровідновлення дивольфрамат- та карбонат-аніонів у хлоридному розплаві. *Укр. Хім. Журнал*. 2021. т. 87. № 12. С. 97– 108.
10. Кулешов С.В., Новоселова І.А., Омельчук А.О., Биков В.М., Соловійов В.В. Електрохімічне відновлення $\text{Na}_2\text{WO}_3\text{F}_3$ у NaCl-KCl-NaF . Сучасні аспекти електрохімії: Колективна монографія. – Київ: МПП «ЛІНО», 2024. С. 64-66.

АЛЮМІНАТИ ЯК СУЧАСНІ НАНОМАТЕРІАЛИ

Приймак Т. О., Чумак В. В., Камінський О. М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Сучасне матеріалознавство та нанотехнології дозволяють одержувати матеріали із наперед заданими властивостями. Залежно від застосування тих чи інших наноматеріалів серед цінних властивостей можна виділити такі: значна питома площа поверхні, яка впливає на адсорбційні та каталітичні властивості; електропровідність, що дозволяє використовувати матеріали для виготовлення різноманітних сенсорів та датчиків; висока термічна стійкість, завдяки якій можна отримувати стабільні композити, властивості яких зберігаються у широкому діапазоні температур; висока біосумісність, що дозволяє розробляти матеріали медико – біологічного призначення; тощо [1-3].

Серед наноматеріалів, що володіють набором унікальних властивостей, складнооксидні матеріали зі структурою шпінелі займають достойне місце серед об'єктів вивчення сучасної нанохімії. До таких матеріалів належать алюмінати.

Алюмінати – це матеріали зі структурою шпінелі, яким характерно утворення гранецентрованої кубічної ґратки (ГЦК), у якій кожна елементарна комірка містить вісім формульних одиниць. Кристалічна структура шпінелей визначається розташуванням іонів Оксигену у решітці. Загальну формулу для наноструктурованих шпінельних можна