



**Конкурс работ молодых ученых «Просто о сложном»
Научно-популярная статья призера II степени Козловой Таисии
Олеговны (аспирантки 4 г/о, МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва)**

WO₃ против TiO₂: битва за радикалы¹

Предисловие

Объемные и нанокристаллические материалы на основе оксида вольфрама широко используются в качестве фото- и электрохромных материалов, а также материалов для биомедицинских применений. Оригинальная статья «*Photochromic and Photocatalytic Properties of Ultra-Small PVP-Stabilized WO₃ Nanoparticles*» посвящена исследованию влияния катионов натрия и аммония на фотохромные свойства водных золей WO₃, стабилизированных поливинилпирролидоном. Для установления эффекта, золи были синтезированы различными способами: либо непосредственно из растворов вольфрамата натрия или аммония, либо ионообменным методом с получением вольфрамовой кислоты в качестве промежуточного продукта. Было показано, что присутствие катионов натрия в золях способствует частичному восстановлению W⁺⁶ до W⁺⁵ под воздействием ультрафиолетового облучения, что сказывается на фотохромных характеристиках материалов. Помимо этого в модельной реакции с метиловым оранжевым и наночастицами диоксида титана было выявлено, что синтезированные золи WO₃ обладают выраженными фотовосстановительными свойствами, благодаря которым могут служить фотопротекторами в процессах фотоокисления.

В работе «*WO₃ против TiO₂: битва за радикалы*» помимо упрощенного изложения вышеперечисленных результатов представлена гипотетическая ситуация, как наночастицы триоксида вольфрама могли бы пригодиться в солнцезащитной косметике благодаря предохранению клеток кожи от опасного фотокаталитического воздействия наночастиц диоксида титана, широко используемых в УФ-протекторных средствах.

Глава 1. Меж двух огней

На ничего не подозревающий город Кожинск обрушилось несметное число стрел солнечных войск. Мирные жители, только недавно выполнявшие свои повседневные дела, с ужасом смотрели на ослепительно сияющий горизонт, таивший в себе опасность. Большинство стрел не причиняли большого вреда городу, но особые – ультрафиолетовые, зачастую несли массовые разрушения. Бывало так, что эти стрелы прямо на месте испепеляли ни в чем не повинных горожан, а случалось и такое, что они наносили, на первый взгляд, несущественные порезы, которые лишь спустя некоторое время начинали причинять невыносимые боль и страдания. Иногда болезнь передавалась и соседям потерпевшего, что в итоге могло даже привести к недееспособности целых районов, сильно ослабляя ресурсы города.

¹ Научно-популярная статья основана на материале публикации: D.A. Kozlov, A.B. Shcherbakov, T.O. Kozlova, B. Angelov, G.P. Kopitsa, A.V. Garshev, A.E. Baranchikov, O.S. Ivanova, V.K. Ivanov. *Photochromic and Photocatalytic Properties of Ultra-Small PVP-Stabilized WO₃ Nanoparticles* // *Molecules*, 2020, 25(1), 154. DOI: 10.3390/molecules25010154. Ссылка на статью на сайте журнала: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/1/154>. Отчет о работе лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья (ИОНХ РАН) и, в частности, автора, представлен на сайте <http://oxide.ru>. Фотографии получаемых фотохромных материалов на основе наноразмерного WO₃ выложены в фотогалерее на сайте <http://nano-book.ru>.

Вот прозвучал сигнал тревоги, и улицы города стали наполнять его защитники – оксидтитановые отряды, основной задачей которых было блокировать удары ультрафиолетовых стрел. Жители вздохнули с облегчением, и, несмотря на продолжающийся обстрел, занялись своей работой – им нельзя было надолго отвлекаться, чтобы город продолжал функционировать в прежнем режиме. Оксидтитановые отряды неплохо справлялись со своей задачей, что было неудивительно – ведь они являлись наемниками, и защита города от атак солнечных войск была их прямой обязанностью. Отрядов было огромное множество, все наемники носили доспехи белого цвета, отчего и сам город сейчас со стороны выглядел белоснежным, хотя его жители предпочитали носить одежду розовых оттенков.

С момента появления наемников в городе нападения солнечных войск стали представлять меньшую опасность для его обитателей. Раньше восстановление последствий атак занимало месяцы, теперь город практически сразу приобретал прежний вид. Однако присутствие оксидтитановых отрядов, как оказалось, не было уж таким безвредным. Среди наемников нередко встречались мародеры – чаще всего это были бойцы, неоднократно переносившие ранения от ультрафиолетовых стрел. Эти двуличные наемники худо-бедно справлялись со своими прямыми обязанностями, но в основном сами устраивали хулиганства и вредили местным жителям. Их разбойное поведение даже стали называть специальным словом – фотоокисление. Бывало так, что жертвами фотоокисления становилось не меньшее количество горожан, чем пострадавших от прямых нападений со стороны врагов. У наемников не было своего оружия, однако те, кто получал удары стрел, с помощью их наконечников отсекали водород от безобидных молекул воды, в избытке находившихся на улицах города, и мастерили острые кинжалы – гидроксильные радикалы, которым угрожали местному населению.

Глава 2. Шанс на спасение

Можно легко себе представить, что для жителей Кожинска ситуация казалась безвыходной – с одной стороны, они не могли отказаться от услуг наемников, ведь тогда им нельзя было защититься от солнечных войск, с другой стороны, сами наемники представляли угрозу. И вот, когда казалось бы, обстановка стала критической, до населения дошли слухи из других подобных городов о том, что с этой проблемой можно бороться – нужен контроль над наемниками. Кто-то привлек себе в помощь оксидцериевые дружины, кто-то заручился поддержкой органических агентов. Впору было задуматься о привлечении в Кожинск профессионалов, способных обуздать мародеров, и жители незамедлительно объявили о поиске достойных защитников.

Прошло некоторое время и в город стали стекаться группы желающих заявить о себе. Пока все претенденты были выходцами оксидвольфрамовых подразделений, каждый отряд состоял из большого количества бойцов-оксидвольфрамовых частиц. Жители Кожинска уже были научены горьким опытом и не могли доверить столь важную миссию первым встречным, поэтому они проводили тщательную проверку вновь прибывших. Для этого были устроены соревнования, позволявшие выявить наиболее подготовленных участников.

Глава 3. Претенденты

Основными претендентами на победу было два отряда, главное отличие которых друг от друга заключалось в том, что составлявшие их боевые единицы – оксидвольфрамовые частицы по-разному появились на свет: частицы первого отряда возникли в котле с горячей

водой, содержащем вольфрамовую кислоту H_2WO_4 и поливинилпирролидон (поясним, что поливинилпирролидон – это безобидный органический полимер, который контролирует рост зародышей оксидов вольфрама, и защищает их от внешней среды, укутывая словно кокон). Частицы второго отряда появились в аналогичных условиях, но вместо вольфрамовой кислоты их предшественником выступало вольфрам-содержащее соединение более сложного состава. Каждый отряд был разделен на две команды по одному существенному признаку – вид оруженосцев. Были натриевые команды, где оруженосцами оксидвольфрамовых бойцов служили катионы натрия, готовые прийти на помощь в трудных ситуациях. В аммонийных командах оруженосцами были катионы аммония. Итого в соревнованиях принимало участие четыре команды. Все частицы вне зависимости от отряда и команды были закутаны в толстую поливинилпирролидоновую накидку. Самыми толстыми накидками была обмундирована натриевая команда с наиболее рослыми бойцами, которые вели свое происхождение от вольфрамовой кислоты.

Глава 4. Испытание стрелами

Целью первого испытания было выяснить, как поведут себя участники в присутствии ультрафиолетовых стрел. Раздался сигнал начала состязаний, и команды с натриевыми оруженосцами поспешили выстроиться в боевом порядке, в то время как аммонийные остолбенело смотрели на летящие стрелы и даже не пытались укрыться от жалящих наконечников. С трибун послышалось улюлюканье и выкрики с призывами удалить трусов с арены. Но вопли скоро сменились удивленным перешептыванием – внимание к себе привлекли участники натриевых команд, одежды которых из светло-желтых постепенно приобретали синюю окраску, причем, чем больше стрел застревало в их накидках, тем более темного оттенка становилось обмундирование. Такое изменение было вызвано тем, что при попадании стрелы в поливинилпирролидоновую защиту, по накидке пробежал электрический разряд и электроны перекидывались на самих бойцов, прожигая дыры в обмундировании, составлявшем неотъемлемую часть частиц. Однако помощники – катионы натрия тут же бросались на помощь бойцам, быстро прикрепляя заплатки и закрывая прорехи, что в итоге и приводило к изменению цвета всего отряда. Команда с крупными бойцами в меньшей степени была подвержена цветоизменению (фотохромизму) под действием ультрафиолетовых ударов. Обстрел достаточно быстро завершился, и аммонийные команды с пораженческим настроением отправились восвояси. Натриевые команды, в свою очередь, принялись убирать заплатки и аккуратно зашивать поврежденные места прямо на поле боя и тем самым снова заставили ахнуть зрителей – почти так же быстро, как только что их одежда синела, теперь она вновь приобретала прежний окрас. Нетрудно догадаться, на чьей стороне оказались симпатии судей, кое-кто даже предложил повторить состязание, чтобы снова полюбоваться на смену цветов. Однако впереди уже были подготовлено новое испытание.

Глава 5. Сражение с оксидтитановыми наемниками

Судьи посоветовались и решили, что им достаточно будет оценить, как поведет себя натриевая команда первого отряда: если они справятся с испытанием, то и натриевую команду второго отряда также пригласят к сотрудничеству, ведь в прошлом испытании они все показали себя с выгодной стороны. Пока участники восстанавливали силы, на арену пригласили нескольких наемников диоксидтитанового авангарда, чтобы они подготовились к следующему состязанию. Эти бойцы неоднократно были уличены в разбойных выходках. Сейчас они находились в благодушном настроении, но стоило выпустить в их направлении несколько ультрафиолетовых стрел, как поведение наемников резко изменилось – они

стали, по привычке, мастерить гидроксильные радикалы. Но вот только им не на ком было выместить свой гнев – в ближайшем окружении никто не появлялся. Тогда к ним выпустили огненно-рыжих ящеров, принадлежащих к роду *метилоранжевый*. Эти вертлявые бестии не обитали в Кожинске, но имели некоторое сходство с жителями, потому их иногда использовали для оценки степени агрессии у оксидтитановых наемников. Дело в том, что наемники не причиняли своими кинжалами ящерам большого вреда – чаще всего им отсекали хвост, который был способен к восстановлению. Однако при потере хвоста огненный окрас у ящера пропадал, и они становились почти бесцветными – поэтому было легко считать, насколько оксидтитановые наемники злонамеренны. Вот и сейчас, когда оранжевое пятно приблизилось к оксидтитановым наемникам, те стали пускать в ход свои гидроксильные радикалы. Ящерки бросились враспыльную. В этот момент прозвучал сигнал начала второго состязания, вновь полетели ультрафиолетовые стрелы, и на поле боя появились оксидвольфрамовые бойцы. Они незамедлительно бросились ящерам на защиту, стремясь уберечь их от фотоокисления. Для этого им нужно было обезвредить мародеров – отобрать у них гидроксильные кинжалы. И натриевая команда с блеском справилась с этой задачей, применив свою методику – фотовосстановление. Обезоруженные оксидтитановые наемники были потрясены мастерством соперников, и признали, что с таким контролем им действительно будет не просто вредить местному населению. Более того, они предложили оксидвольфрамовым частицам стать их напарниками, чтобы те вовремя могли остановить их от необдуманного поступка. Ведь на самом деле оксидтитановым бойцам и самим не нравилось свое поведение после атак солнечных войск с ультрафиолетовыми стрелами, и они были готовы принять помощь, чтобы город оставался защищенным как от внешних врагов, так и от внутренних.

Заключение

Проведенные состязания помогли заложить основы крепкой дружбы и плодотворного сотрудничества между разными оксидами. Оксидтитановые и оксидвольфрамовые частицы стали проводить совместные учения, чтобы учесть все нюансы и просчитать варианты развития событий в различных стрессовых ситуациях в зависимости от окружения, однако это уже совсем другая история...

Иллюстрации

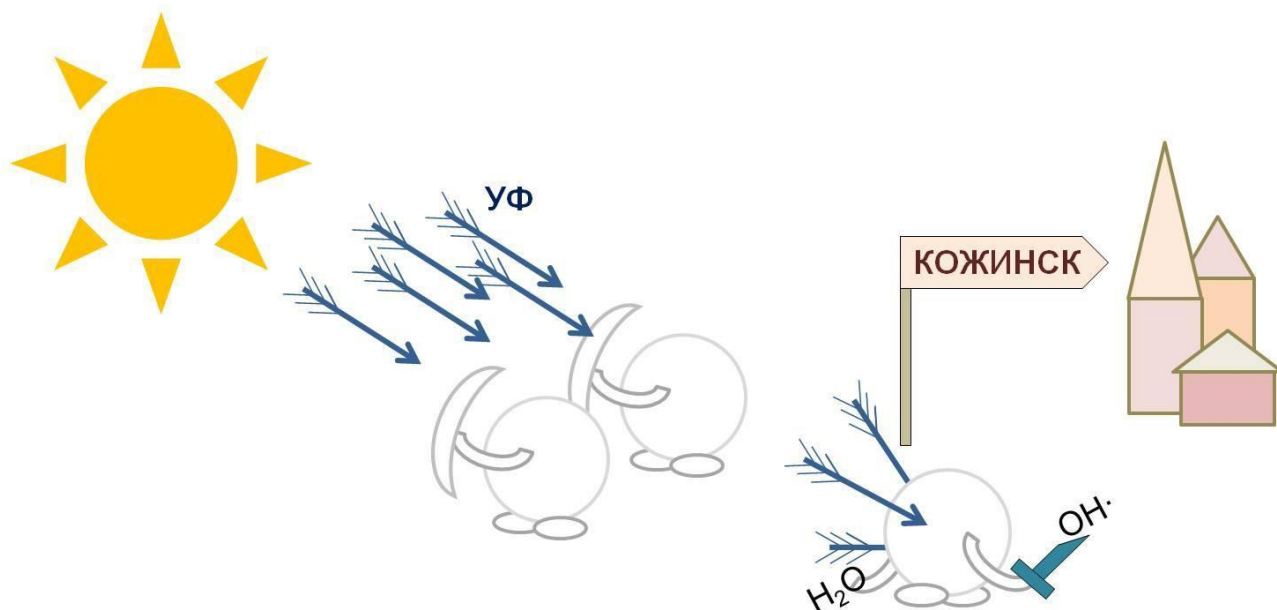


Рис. 1. Защита Кожинска от атаки солнечного войска и появление оксидтановых мародеров с гидроксильными радикалами (пояснения в тексте)

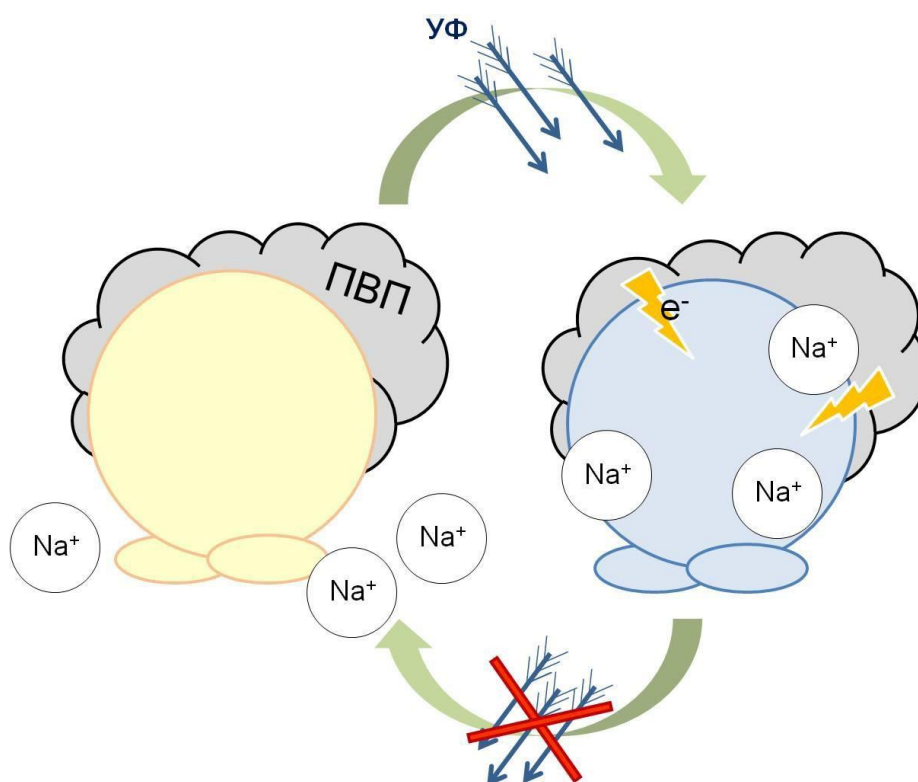


Рис. 2. Упрощенное представление механизма обратимости фотохромных свойств наночастиц триоксида вольфрама (пояснения в тексте)

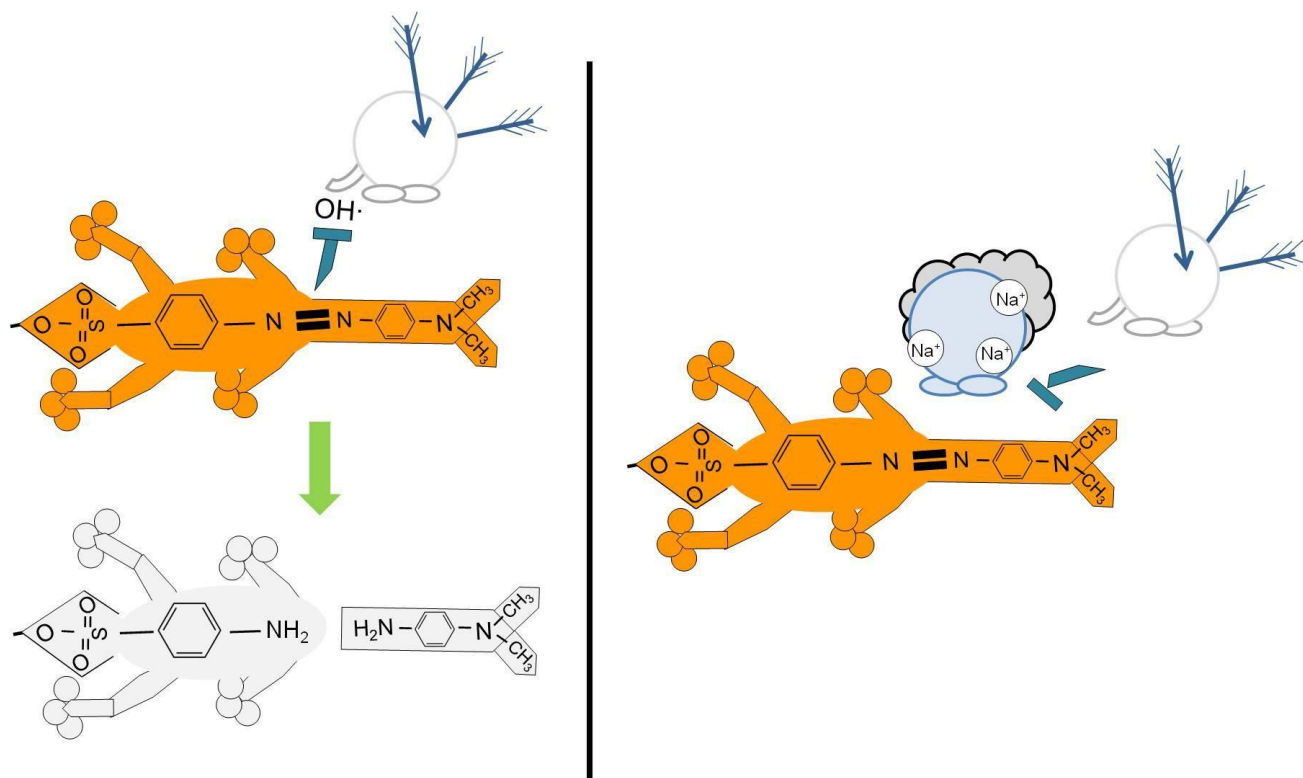


Рис. 3. Слева: нападение оксидтитанового наемника на ящерицу рода «метилоранжевый» и отсечение ее хвоста гидроксильным радикалом. Потеря хвоста сопровождается обесцвечиванием окраски ящерицы. Справа: защита ящерицы оксидвольфрамовой частицей (пояснения в тексте).