ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2025, том 99, № 2, с. 297–303

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.022.58

НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ДЕСТРУКЦИЮ НАНОКЛАСТЕРНОГО ПОЛИОКСОМОЛИБДАТА Mo_{132}

© 2025 г. А. А. Остроушко[a], *, И. Д. Гагарин[a], А. Е. Пермякова[a]

[a]*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (УрФУ), Екатеринбург, Россия*

** e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru*

Поступила в редакцию 07.06.2024 г.
После доработки 03.07.2024 г.
Принята к публикации 05.07.2024 г.

При термодеструкции нанокластерного полиоксометаллата (ПОМ) Mo_{132} кеплератного типа в твердом состоянии в образцах возникали электрические заряды за счет выхода в окружающую среду амфифильных ионизированных молекулярных частиц. Разность потенциалов образец – земля достигала 100 и более вольт, знак заряда определялся наличием или отсутствием воздействия умеренного электромагнитного поля. В ходе изучения фотодеструкции ПОМ Mo_{132} в водных растворах наблюдали такое электрохимическое явление, как возникновение фотогальванической разности потенциалов между электродами, помещенными в раствор сверху и снизу. Обнаружены также колебания величины разности потенциалов за счет процессов поляризации/деполяризации приэлектродных зон, обусловленных различной скоростью диффузии противоионов из верхней и нижней части раствора.

Ключевые слова: нанокластерный полиоксометаллат, электрохимические явления, термодеструкция, растворы, окислительная фотодеструкция, колебательные процессы

DOI: 10.31857/S0044453725020157, **EDN:** DDDDGD

ВВЕДЕНИЕ

Полиоксометаллаты (ПОМ) – довольно обширный класс материалов [1], обладающих рядом ценных свойств, они находят применение в различных областях [2–26], таких как аналитическая химия, сенсорная, мембранная техника, катализ, синтез органических соединений, электроника, биомедицина и пр. ПОМ имеют возможность применения в процессах “мягкой” химии [27–29], например, для селективного окисления таких соединений как изопропиловый спирт (до ацетона), толуол (с получением бензилового спирта, бензальдегида), снижения потенциала электрохимического разложения водных растворов и компонентов биомассы для получения водорода [30], в фотохимическом разложении воды [31, 32]. Пористые сферические нанокластерные полиоксометаллаты со структурой кеплератов [33, 34] в первую очередь на основе молибдена интересны своей уникальной структурой, и также, как другие ПОМ, могут быть использованы для различных целей. К подобным соединениям относится, полученный одним из первых, ПОМ Mo_{132} [33]. Указанные соединения рассматриваются, кроме того, как потенциальные фототермические стабилизаторы полимерных материалов [14, 15], перспективные компоненты систем адресной доставки лекарственных препаратов [18–20, 22, 24], возможные кандидаты на роль химиотерапевтических средств [35], низкотоксичные железосодержащие ПОМ $Mo_{72}Fe_{30}$ могут использоваться для терапии и профилактики анемии [36].

К важным характеристикам любых перспективных материалов, включая ПОМ, относится их стабильность, в том числе термическая, процессы термодеструкции. Изучение вышеназванных процессов показало, что в ходе термического разложения Mo_{132} помимо оксидов углерода, паров воды возникают такие соединения как ацетамид и ацетонитрил [37]. Это связано с наличием в составе ПОМ ацетатных групп и ионов аммония, а также каталитическим действием ПОМ и твердых продуктов деструкции. ПОМ по своей природе может быть отнесен к гибридным органо-неорганическим материалам. Такие материалы и композиции в ходе термического воздействия или горения проявляют интересное и практически важное свойство: генерирование в прекурсоре электрических зарядов высокой плотности [38, 39]. Величина и знак

заряда, оцениваемые по разности потенциалов земля–прекурсор, связаны при этом с составом и интенсивностью выделения газообразных веществ, молекулы которых способны ионизироваться. Учитывая вышесказанное, представилось интересным рассмотреть возможность термохимического генерирования зарядов при термодеструкции ПОМ.

Одной из особенностей различных ПОМ, образующих относительно крупные полианионы, является проявление нелинейности таких характеристик, как оптические свойства [40] их комплексов (ассоциатов) с органическими веществами, например, с лимонной кислотой [41–43]. ПОМ, благодаря обратимости окислительно-восстановительных реакций ионов d-металла (переноса электронов в ассоциатах), способны участвовать в колебательных процессах, что отмечено для соединений молибдена [44, 45]. Физико-химические свойства ассоциатов, включающих ПОМ, также достаточно часто имеют осцилляции (нелинейные характеристики) в зависимости от соотношения компонентов [46]. Сами по себе колебательные процессы, их механизм и особенности, представляют несомненный интерес для науки и практики, т.к. в ряде случаев изучение таких процессов позволяет понять, спрогнозировать и целенаправленно использовать поведение сложных многофакторных систем, к которым относятся композиции, содержащие ПОМ. В каждом случае проявления осцилляционных свойств требуют отдельного рассмотрения, в том числе колебательные явления. По этой причине в настоящей работе изучен электрохимический аспект колебательных явлений в водных растворах, в частности, обнаруженных [22, 44, 45, 47] в ходе фотодеструкции ПОМ кеплератного типа Mo_{132} при облучении растворов с поверхности, как ощутимые колебания оптической плотности. Вопрос о причинах происхождения таких колебаний является дискуссионным, некоторые авторы рассматривают параллельно их разные трактовки [22, 47, 48].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанокластерного полиоксометаллата (ПОМ) Mo_{132} – $(NH_4)_{42}[Mo_{72}^{VI}Mo_{60}^{V}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]\cdot 300H_2O\cdot 10CH_3COONH_4$, содержащего молибден в двух степенях окисления, проводили по известной методике [33, 34] с использованием следующих реагентов: гептамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ квалификации “х.ч.”, уксусная кислота ледяная CH_3COOH (ГОСТ 61–75), гидразин сернокислый: $N_2H_4\cdot H_2SO_4$ квалификации “ч.д.а.”. ПОМ $Mo_{72}Fe_{30}$ $[Mo_{72}Fe_{30}O_{252}(CH_3COO)_{12}\{Mo_2O_7(H_2O)\}_2\{H_2Mo_2O_8(H_2O)\}(H_2O)_{91}]\cdot\approx 150H_2O$. синтезировали из полученного Mo_{132} [49] с использованием хлорида железа(III) $FeCl_3\cdot 6H_2O$ (Panreac, содержание основного вещества 97–102 мас. %).

Разность потенциалов земля–прекурсор, для оценки интенсивности генерирования зарядов, определяли при помощи измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1 [38, 39], данные измерений автоматически фиксировали на компьютере. Замеры проводили на металлическом экране, который был соединен с электродом из инертного материала, размещенным в фарфоровой чашке с образцом. Разность потенциалов, возникающую в растворах, измеряли при помощи вольтметра АКИП В-78/3 между двумя идентичными платиновыми электродами, один из которых размещался в нижней, а другой – в верхней части пробирки высотой 8 см. Облучение пробирки (h = 8 см) с водным раствором ПОМ Mo_{132} концентрации 5,4 μM в верхней части осуществляли светодиодом на длине волны λ = 394–405 нм. Кислотность среды в растворах определяли с использованием иономера И-160 МИ (стеклянный pH-метрический электрод со встроенным электродом сравнения ЭСК-10601/7).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе изучения процессов термодеструкции ПОМ Mo_{132} установлено, что процесс нагревания образцов этого полиоксометаллата сопровождается интенсивным генерированием зарядов (рис. 1), создающих высокие значения разности потенциалов земля–прекурсор (более 100 В). При этом на знак зарядов самое существенное влияние оказывал способ нагрева образцов. Если нагрев проводили при помощи спиртовки, в образцах возникали отрицательные заряды. При нагревании чашки с образцом на кварцевой поверхности электрической плитки со спиральным нагревательным элементом происходило генерирование зарядов обратного знака. Разница условий эксперимента заключалась в отсутствии электромагнитного поля при использовании спиртовки и воздействия на образцы переменного электромагнитного поля (частота 50 Гц), индуцируемого спиральным нагревателем. Максимальная напряженность магнитной компоненты вышеназванного поля составляла 8 мкТ, а электрической 1 кВ/м [39]. Наблюдаемое различие интервала времени до достижения наибольшего значения измеренной разности потенциалов (рис. 1) при нагревании образцов при помощи спиртовки или электрической плитки объясняется разными условиями и эффективностью передачи тепла от его источника. Для достоверного анализа полученных результатов были проведены также холостые опыты (рис. 1) по определению фоновой разности потенциалов земля–прекурсор в отсутствие образцов в системе измерения.

Причины кардинального различия полученных результатов для разных условий нагрева образцов с точки зрения знака генерируемых зарядов

становятся понятными, если вспомнить, что среди продуктов термодеструкции Mo_{132}, как было сказано выше, присутствуют амфифильные соединения: ацетамид (а также ацетонитрил) [37]. Молекулы ацетамида, в частности, могут быть ионизированы как положительно, так и отрицательно. В случае воздействия на образцы ПОМ электромагнитного поля интенсифицируется эмиссия электронов с частиц деструктирующегося прекурсора, как было отмечено нами ранее [38, 39]. Электроны ионизируют молекулы ацетамида или их фрагменты отрицательно, что и приводит к возникновению положительного заряда образцов. При использовании безындукционного нагрева, по-видимому, возникают условия, при которых такие молекулы напротив отдают электроны прекурсору. Важную роль играет при этом наличие в Mo_{132} ионов молибдена в разной степени окисления 6+/5+, поэтому прекурсор может, в принципе, как частично окисляться, так и восстанавливаться, и играет также роль своего рода катализатора (возможно обратимое изменение степени окисления Mo). Интересно отметить, что по абсолютной величине значения разности потенциалов, связанной с интенсивностью генерирования зарядов, были зафиксированы близкие результаты для отрицательной и положительной области в соответствующих экспериментах. Причиной этого может быть то, что в обоих случаях при термической деструкции ПОМ выделялось практически одинаковое количество газообразных продуктов, образующих ионизированные частицы. Тогда и соотношение количества возникающих молекул, в частности ацетамида, с количеством их в ионизированной форме должно быть близким. Наблюдаемые импульсы измеряемой величины разности потенциалов (рис. 1) при отсутствии внешнего электромагнитного поля могут быть связаны со стадийностью процессов термической деструкции ПОМ. На термограммах Mo_{132} такая стадийность хорошо видна [37] при рассмотрении гравиметрических, температурных кривых, масс-спектрометрических данных по газовыделению. Можно предположить, что электромагнитное поле нивелирует эти импульсы, так как в его присутствии наблюдается дополнительно, по крайней мере, магнето-газоселективный эффект [50], приводящий к изменению газообмена с окружающей средой (выталкивание диамагнитных и втягивание парамагнитных молекулярных группировок). Следует также отметить, что для наглядности на рис. 1 приведены только участки зависимостей в пределах временной области, соответствующей заметным изменениям разности потенциалов земля–прекурсор.

Проведение анализа процессов генерирования зарядов при термической деструкции ПОМ $Mo_{72}Fe_{30}$ (нагревание при помощи спиртовки) показало их уровень, близкий к фоновому. Нагрев на

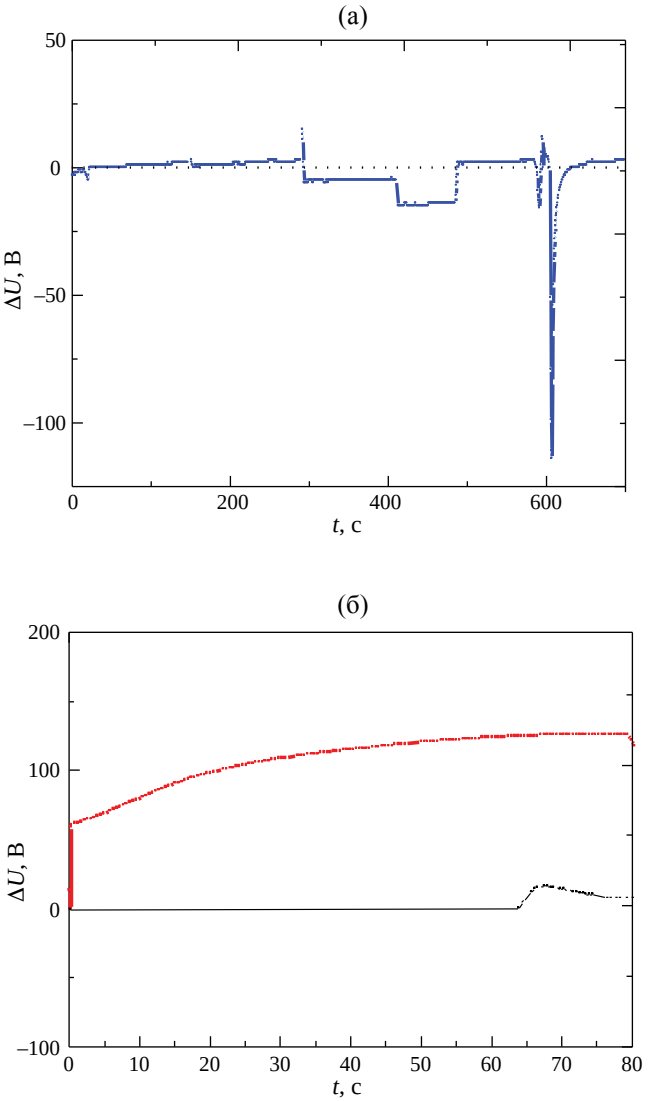

Рис. 1. Изменение во времени разности потенциалов земля–прекурсор для образцов ПОМ Mo_{132}: а – нагревание при помощи спиртовки (результаты холостого опыта обозначены пунктиром); б – нагревание в электромагнитном поле (электроплитка), холостой эксперимент – нижняя кривая.

электрической плитке продемонстрировал существенно более низкий по сравнению с Mo_{132} уровень генерирования зарядов. Объяснить данный момент можно тем, что данное соединение не содержит атомы азота, образующего амфифильные вещества. Помимо этого, в исходном $Mo_{72}Fe_{30}$ присутствуют ионы металлов только в высшей степени окисления.

Одним из следствий полученных результатов по генерированию зарядов при термическом разложении полиоксометаллатов является вывод о необходимости учета схем аппаратурного оформления

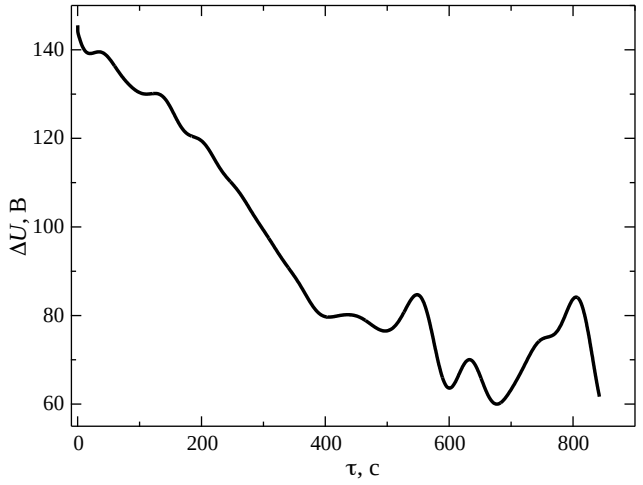

Рис. 2. Изменение во времени разности потенциалов между электродами, размещенными в верхней и нижней части раствора ПОМ, при воздействии света сверху, τ – продолжительность облучения.

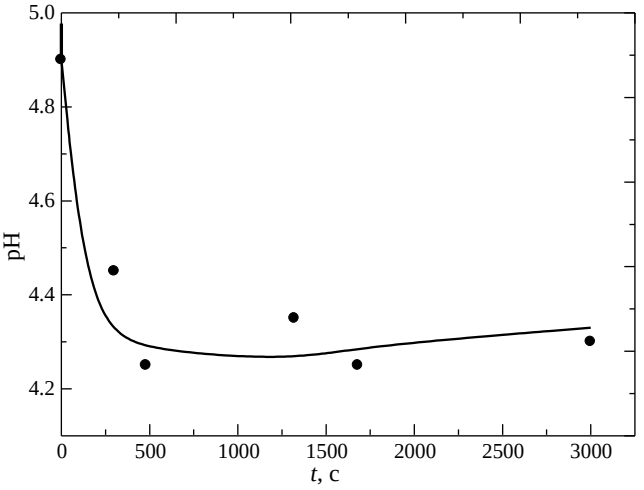

Рис. 3. Временная зависимость уровня pH водного раствора ПОМ Mo_{132} под воздействием света.

процесса нагревания образцов при проведении термического анализа различных материалов. В частности, к таким моментам относится наличие индукционного воздействия нагревательных элементов на образцы и возможность его экранирования. Помимо этого, нужно учитывать возможное влияние индукционного воздействия в ходе отбора газообразных продуктов термодеструкции и проведения их масс-спектрометрического анализа.

Другая часть экспериментов по изучению электрохимических аспектов деструкции ПОМ Mo_{132} была посвящена, как сказано выше, измерению разности потенциалов в растворах с концентрацией ниже границы термодинамической устойчивости [51] под воздействием света. Установлено возникновение разности потенциалов между верхней облучаемой частью раствора ПОМ и нижней частью. Разность потенциалов достигала значений порядка 100 мВ с колебаниями во времени (рис. 2). На рисунке приведены данные для временной области, в которой наблюдается ощутимое изменение разности потенциалов. С одной стороны, обнаруженное в условиях проведенных экспериментов наличие разности потенциалов подтверждает то, что к возможным причинам колебаний измеренной при помощи спектрофотометра локальной оптической плотности раствора в узком пучке света [22, 47] (создается для предотвращения сильного рассеяния) относятся осцилляции концентрации поглощающего на характеристической длине волны Mo_{132} при периодической поляризации деполяризации верхней облучаемой и нижней частей раствора [47]. При этом противоионом для анионов Mo_{132} (их концентрация выше в нижней части), является возникающий дополнительно сверху при окислительной деструкции катион гидроксония H_3O^+ [47, 51], обладающий существенно более высокой подвижностью в воде. Возрастание кислотности среды исходного раствора Mo_{132} при контакте с воздухом продемонстрировали непосредственные эксперименты (рис. 3). Встречная диффузия ионов происходит за счет разности химических потенциалов ионов в нижней и верхней части раствора (возникновение диффузионной разности потенциалов). Рост или снижение разности потенциалов между поверхностным слоем раствора, который формально можно считать анодом, и его нижней частью (катодом) должно приводить к ускорению либо временному замедлению миграции ионов гидроксония H_3O^+ вглубь раствора и встречного транспорта анионов в верхнюю его часть. Стоит отметить, что скорость генерирования протонов (ионов гидроксония) при деструкции ПОМ и транспорта их вглубь раствора, по-видимому, различны. Кроме того, в ходе деструкции ПОМ могут присутствовать автокаталитические стадии [51], которые обычно имеют место в колебательных процессах. Для фотоинициированных процессов с участием ПОМ характерно также наличие темновых стадий превращения [44]. Этим может объясняться сложный вид изменения разности потенциалов (рис. 2), который сходен с аналогичными зависимостями в системе, содержащей гептамолибдат аммония и поливиниловый спирт [44].

С другой стороны, рассчитанное по уравнению $\Delta G = -zFE$ значение ΔG окислительно-восстановительной реакции (окисление в процессе деструкции Mo(V) до Mo(VI)) дало величину –9.6 кДж/моль. Константа равновесия (для одноэлектронного процесса) в этом случае, вычисленная с использованием уравнения $\Delta G = -RT\ln K_P$, составляет 48.

Такое значение в принципе может указывать на возможную обратимость процесса. Сравнение значений ΔG и K_P, полученных в настоящих исследованиях, с данными, относящимися к растворам Mo_{132}, содержащим 10% поливинилового спирта [45], где разность потенциалов достигала только 23 мВ, служит подтверждением обнаруженной взаимной фотостабилизации полимера и Mo_{132} [14, 15]. В последнем случае рассчитанное значение для ΔG составило лишь −2.2 кДж/моль, а для K_P – 2.4. Наличие разности потенциалов, установленное в растворах, в принципе дает в руки исследователей еще один несложный в реализации инструмент анализа фотостабильности полиоксометаллатов, включающих переходные металлы в разной степени окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено наличие электрохимических явлений, сопровождающих деструкцию нанокластерного полиоксометаллата (ПОМ) Mo_{132} в твердом состоянии при нагревании и под воздействием света в водных растворах. К причинам возникновения разности потенциалов земля–прекурсор при термическом разложении и между электродами в верхней и нижней части растворов относится протекание окислительно-восстановительных реакций с участием ионов молибдена, входящих в состав ПОМ: Mo(V)/Mo(VI). При термическом разложении Mo_{132} генерируются заряды отрицательного знака, а под воздействием электромагнитного поля знак заряда меняется на положительный, что связано с выносом в окружающую среду молекул ацетамида, способных ионизироваться как положительно, так и отрицательно. Наличие разности потенциалов между электродами в растворах может быть в принципе использовано как один из методов для анализа фотостабильности ПОМ и композиций на его основе. При фотодеструкции ПОМ в водных растворах также обнаружено возникновение и колебания разности потенциалов между верхней облучаемой и нижней частью раствора. Такие колебания (поляризация/деполяризация приэлектродных областей) могут, по-видимому, иметь взаимосвязь с существенным различием скорости встречной диффузии анионов ПОМ и возникающих при деструкции ПОМ ионов гидроксония, а также наличием автокаталитических этапов процесса деструкции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке со стороны Министерства науки и высшего образования РФ (проект в рамках выполнения Госзадания 123031300049-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pope M.T.* Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1983. 180 p. https://doi.org/10.1007/978-3-662-12004-0
2. *Kurth D.G., Lehmann P., Volkmer D. et al.* // Dalton Trans. 2000. № 21. P. 3989. https://doi.org/10.1039/b003331f
3. *Zhou Y., Chen G., Long Z., Wang J.* // RSC Adv. 2014. V. 79. № 4. P. 42092. https://doi.org/10.1039/C4RA05175K
4. *Müller A., Gouzerh P.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 22. P. 7431. https://doi.org/0.1039/c2cs35169b
5. *Jalilian F., Yadollahi B., Farsani M. et al.* // Catal. Commun. 2015. V. 66. P. 107. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.03.032
6. *Besson C., Schmitz S., Capella K.M. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 9852. https://doi.org/10.1039/c2dt30502j
7. *Panagiotopoulos A., Douvas A., Argitis P., Coutsolelos A.* // ChemSusChem. 2016. № 9. V. 22. P. 3213. https://doi.org/10.1002/cssc.201600995
8. *Kopilevich S., Gil A., Garcia-Ratés M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 13082. https://doi.org/10.1021/ja304513t
9. *Davoodnia A., Nakhaei A.* // Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem. 2016. V. 46. № 7. P. 1073. https://doi.org/10.1080/15533174.2015.1004419
10. *Elistratova J., Akhmadeev B., Gubaidullin A. et al.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 5271. https://doi.org/10.1039/c7nj01237c
11. *Garazhian Z., Rezaeifard A., Jafarpour M.* // RSC Adv. 2019. № 9. V. 60. P. 34854. https://doi.org/10.1039/C9RA06581D
12. *Popa A.M., Hu L., Crespy D. et al.* // J. of Membrane Science. 2011. V. 373. № 1–2. P. 196. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.015
13. *Mokhtari R., Rezaeifard A., Jafarpour M., Farrokh A.* // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 18. № 8. P. 4645. https://doi.org/10.1039/C8CY00603B
14. *Ostroushko A.A., Vazhenin V.A., Tonkushina M.O.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 4. P. 483. https://doi.org/10.1134/S0036023617040131 [*Остроушко А.А., Важенин В.А., Тонкушина М.О.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 4. С. 483. https://doi.org/10.7868/S0044457X17040134]
15. *Ostroushko A.A., Tonkushina M.O., Safronov A.P. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. № 2. P. 332. https://doi.org/10.1134/S107042721002028X [*Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П. и др.* // Журн. прикл. хим. 2010. Т. 83. № 2. С. 334.]
16. *Jalilian F., Yadollahi B., Farsani M. et al.* // RSC Adv. 2015. № 5. V. 86. P. 70424. https://doi.org/10.1039/C5RA12488C

17. *Mouanni S., Amitouche D., Mazari T., Rabia C.* // Appl. Petrochem. Res. 2019. V. 9. № 2. P. 67. https://doi.org/10.1007/s13203-019-0226-0
18. *Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Grzhegorzhevskii K.V. et al.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 301. P. 110910. https://doi.org/10.1134/S0036023617040131
19. *Rezaeifard A., Haddad R., Jafarpour M., Hakimi M.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 27. P. 10036. https://doi.org/10.1021/ja405852s
20. *Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Danilova I.G., Gette I.F.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2019. V. 10. № 3. P. 318. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-3-318-349
21. *Rezaeifard A., Jafarpour M., Haddad R. et al.* // J. Clust. Sci. 2015. V. 26. № 5. P. 1439. https://doi.org/10.1007/s10876-015-0876-82018
22. *Grzhegorzhevskii K.V., Shevtsov N.S., Abushaeva A.R. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 4. P. 804. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2836-1 [*Гржегоржевский К.В., Шевцев Н.С., Абушаева А.Р. и др.* // Изв. Академии наук. Сер. Хим. 2020. Т. 69. № 4. С. 804–814. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2836-1]
23. *Shimoda K., Ishikawa S., Tashiro M. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 8. P. 5252. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03713
24. *Grzhegorzhevskii K.V., Tonkushina M.O., Fokin A.V. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 6984. https://doi.org/10.1039/c8dt05125a
25. *Ishikawa S., Zhang Z., Ueda W.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 4. P. 2935. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02244
26. *Arefian M., Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Frontera A.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 6812. https://doi.org/10.1039/c7dt00894e
27. *Farhadi S., Babazadeh Z., Maleki M.* // Acta Chim. Slov. 2006. V. 53. P. 72.
28. *Yamase T., Kurozumi T.* // Dalton Trans. 1983. P. 2205. https://doi.org/10.2741/1156
29. *Boggs B.K., King R.L., Botte G.G.* // Chem. Commun. 2009. P. 4859. https://doi.org/10.1039/b905974a
30. *Umer M., Brandoni C., Tretsiakova S. et al.* // Results in Engineering. 2024. V. 23. 102803. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102803
31. *Андреев В.Н., Никитин С.Е., Климов В.А. и др.* // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 7. С. 1323.
32. *Andreev V.N., Chudnovskii F.A., Nikitin S.E., Kozyrev S.V.* // Mol. Mat. 1998. V. 11. P. 139.
33. *Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 24. P. 3359. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19981231)37:24<3359:: AID-ANIE3359>3.0.CO;2-J
34. *Müller A., Fedin V.P., Kuhlmann C. et al.* // Chem. Commun. 1999. № 10. P. 927.
35. *Ostroushko A.A., Ulitko M.V., Tonkushina M.O. et al.* // Nanotechnologies in Russia. 2018. V. 13. № 1–2. P. 1. https://doi.org/10.1134/S199507801801010X [*Остроушко А.А., Улитко М.В., Тонкушина М.О. и др.* // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. Вып. 1–2. С. 3.]
36. *Ostroushko A.A., Gette I.F., Brilliant S.A., Danilova I.G.* // Nanotechnologies in Russia. 2019. V. 14. № 3–4. P. 159. https://doi.org/10.1134/S1995078019020101 [*Остроушко А.А., Гетте И.Ф., Бриллиант С.А., Данилова И.Г.* // Российские нанотехнологии. 2019. 14. № 3–4. С. 75. https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-3-4-75-80]
37. *Ostroushko A.A., Tonkushina M.O., Safronov A.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 2. P. 172. https://doi.org/10.1134/S003602360902002 [*Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2009. Т. 54. № 2. С. 204.]
38. *Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Maksimchuk T.Yu.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 21905. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.208
39. *Ostroushko A.A., Maksimchuk T.Yu., Permyakova A.E., Russkikh O.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 6. P. 799. https://doi.org/10.1134/S0036023622060171 [*Остроушко А.А., Максимчук Т.Ю., Пермякова А.Е., Русских О.В.* // Журн. неорган. хим. 2022. Т. 67. № 6. С. 727. https://doi.org/10.31857/S0044457X22060186]
40. *Niu J., You X., Duan C.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 14. P. 4211. https://doi.org/10.1021/ic951458i
41. *Андреев В.Н., Никитин С.Е., Климов В.А. и др.* // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 7. С. 1323.
42. *Andreev V.N., Chudnovskii F.A., Nikitin S.E., Kozyrev S.V.* // Mol. Mat. 1998. V. 11. P. 139–142.
43. *Андреев В.Н., Никитин С.Е., Климов В.А. и др.* // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 4. С. 755.
44. *Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu., Sycheva N.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. № 7. P. 1050. [Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Сычева Н.С. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 7. С. 1138.]
45. *Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. № 1. P. 111. [Остроушко А.А., Сенников М.Ю. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 1. С. 127.]
46. *Ostroushko A.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 3. P. 387. https://doi.org/10.1134/S0036023615030158 [*Остроушко А.А.* // Журн. неорган. химии. 2015.

Т. 60. № 3. С. 440.
https://doi.org/10.7868/S0044457X15030150]

47. *Ostroushko A.A., Grzhegorzhevskii K.V., Medvedeva S.Y. et al.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2021. V. 12. № 1. P. 81.
https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-1-81-112
48. *Tereshchenko K.A., Shiyan D.A., Grzhegorzhevskii K.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 12. P. 2004. [*Терещенко К.А., Шиян Д.А., Гржегоржевский К.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 12. 103434.
https://doi.org/10.26902/JSC_id103434]
49. *Müller A., Sarkar S., Shah S.Q.N. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1999. V. 38. P. 3238.
50. *Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Kudyukov E.V. et al.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2023. V. 14. № 5. P. 571.
https://doi.org/10.17586/2220-8054-2023-14-5-571-583
51. *Ostroushko A.A., Tonkushina M.O.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 2. P. 436.
https://doi.org/10.1134/S0036024416020229
[*Остроушко А.А., Тонкушина М.О.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 2. С. 256.
https://doi.org/10.7868/S0044453716020229]

SOME ELECTROCHEMICAL PHENOMENA ACCOMPANYING DESTRUCTION OF NANOCLUSTER POLYOXOMOLYBDATE Mo_{132}

A. A. Ostroushko[a], *, I. D. Gagarin[a], and A. E. Permyakova[a]

[a]*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia*

**e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru*

Abstract. During thermodestruction of keplerate-type nanocluster polyoxometallate (POM) Mo_{132} in the solid state, there were electric charges in the samples due to the release of amphiphilic ionized molecular particles into the environment. The sample-ground potential difference reached 100 and more volts, and the sign of the charge was determined by the presence or absence of the moderate electromagnetic field. In the course of studying the photodegradation of POM Mo_{132} in aqueous solutions, an electrochemical phenomenon such as the occurrence of photovoltaic potential difference between the electrodes placed in the solution from the top and bottom is observed. The fluctuations of the potential difference due to the processes of polarization/depolarization of the near-electrode zones caused by different diffusion rates of counterions from the upper and lower parts of the solution are also found.

Keywords: nanocluster polyoxometallate, electrochemical phenomena, thermodestruction, solutions, oxidative photodestruction, fluctuation processes