

УДК 54-328+ 544.527

## ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ ТИПА ДОУСОНА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ПЕРВИЧНЫХ ФОТОХРОМНЫХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Радин А.С., Феофанова М.А., Малышева Ю.А., Рясенский С.С.

Тверской государственной университет

В статье рассматривается возможное применение вольфрамванадофосфорных гетерополикислот 2-18 ряда для разработки на их основе первичных фотохромных и фотоэлектрических преобразователей, работающих в ультрафиолетовом диапазоне. Обсуждаются конструктивные недостатки аналогичных эффективных фотоэлектрических преобразователей на основе гетерополикислот 2-18 ряда и возможные пути их решения.

**Ключевые слова:** гетерополисоединения, вольфрамванадофосфорные гетерополикислоты, электрохимические сенсоры, фотоэлектрический преобразователь, фотохромный эффект.

DOI 10.26456/vtchem2019.1.25

За последние 10 лет в научно-технической литературе и в опубликованных заявках на изобретение все чаще стала появляться информация об использовании гетерополикислот (ГПК) и гетерополисоединений (ГПС) для фотоэлектрических и фотохромных преобразователей электромагнитного излучения в диапазоне длин волн от 1300 нм до 200 нм, от ближнего инфракрасного излучения, в котором работают бытовые приборы дистанционного управления, до ближнего ультрафиолета, в котором работают ультрафиолетовые лампы для загара и бактерицидные облучатели, а также диапазон видимого спектра.

Такой интерес к ГПК и к ГПС объясняется окислительно-восстановительными свойствами данных соединений, где при указанных процессах интенсивно меняется число носителей заряда, что приводит к резкому изменению проводимости или возникновению ЭДС.

Из патентных источников информации известна работа по созданию полимерного фотоэлектрического модуля [1]. В работе в частности сообщается о использовании вольфрам-фосфорной ГПК 2-18 ряда в качестве допирующей добавки пленки проводящего полимера и создания на этой основе электродного материала.

В частности, в работе сказано, что допирующая пленка проводящего полимера наносится на тонкий прозрачный проводящий слой, который может состоять из оксида индия или оксида олова, и

который в свою очередь напылён на кварцевое стекло или на какой-либо другой материал с высокими пропускными способностями для электромагнитных волн в диапазоне от  $3 \cdot 10^{-2}$  до  $4 \cdot 10^{-6}$  см, то есть в диапазоне инфракрасного, видимого и частично ультрафиолетового света. Данный материал с напылённым проводящим слоем и полианилиновой пленкой образует один из электродов фотоэлектрического модуля. Второй противоэлектрод, который служит одновременно задней стенкой изделия, может быть выполнен из таких проводящих материалов, как хром, нержавеющая сталь или свинец. К данному электроду с наружной стороны прикреплены термогенераторы с воздушными или водяными радиаторами для отвода тепла, соединенные между собой электрическими последовательно-параллельными цепями, в зависимости от применения данного модуля в конкретном устройстве. Электроды скрепляются между собой боковыми стенками, которые могут быть выполнены из любого неагрессивного диэлектрического материала, например, из фторопласта. Между электродами заливается водный электролит, содержащий смесь водорастворимых неорганических солей. рН электролита может варьироваться от 5 до 3. Токосъемы прикреплены соответственно к проводящему материалу с полимерной пленкой и к проводящей задней стенке изделия, а также к выходным клеммам термогенераторов, образуя тем самым две независимые электрические цепи.

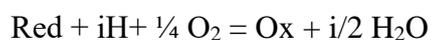
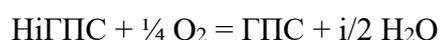
Внешнее электромагнитное излучение попадая на кварцевое стекло или другой прозрачный материал частично проходит сквозь него и сквозь тонкий прозрачный проводящий слой, состоящий из оксида индия (III) или оксида олова (IV), на который нанесена допированная пленка полианилина. При взаимодействии электромагнитного излучения с допированной полимерной пленкой начинаются окислительно-восстановительные процессы, которые сопровождаются изменением заряда анионного комплекса и перехода электронов в раствор непосредственно с самого полианилина. При этом возникает разность потенциалов с противоэлектродом и при нагрузке между двумя электродами возникает электрический ток. В ходе работы фотоэлектрического модуля под воздействием силы тока и электромагнитной энергии происходит нагревание электролита и электродных материалов. Для того, чтобы снять дополнительную электрическую энергию и повысить КПД полимерного фотоэлектрического модуля, на задней стенке противоэлектрода установлены термогенераторы с радиаторами и часть отведенного тепла превращается в электрическую энергию. Таким образом, с изделия можно снимать электрическую энергию сразу по двум независимым цепям.

Как утверждают авторы данной работы КПД такого преобразователя достигает 90%. Если учесть, что они преобразуют

электромагнитное излучение в таком широком диапазоне – это весьма вероятно, с учетом использования жидкого электролита, который поглощает электромагнитное излучение в широком спектре. Однако конструкция такого модуля достаточно сложна и громоздка, и может быть не везде применима. Также себестоимость такого изделия достаточно высока.

Мы исследовали возможность отдельной пленки ГПК изменять свои свойства при воздействии электромагнитным излучением.

Анализ литературы показывает, что основные представления о свойствах и механизме действия ГПС были получены при изучении растворов этих соединений [5,6], а затем распространены на кристаллические системы. Общее уравнение реакций с участием ГПС можно представить в виде:



Или

**ГПС (2 – 18 ряда) +  $h\nu$  → продукт восстановления**

**$W(VI) \rightarrow W(V - IV)$  окрашенный (синий)**

**$V(V) \rightarrow V(IV)$**

где Ni ГПС - восстановленная форма катализатора. Известно, что ГПС являются сильными многоэлектронными окислителями [7,8]. Число электронов, принимаемое молекулой ГПС, зависит от ее состава, условий восстановления и может достигать шести и более электронов, однако, достоверные данные о сохранении структуры молекулы получены только для невысоких (на 1-3 электрона) степенях восстановления [9,10]. Принятые электроны могут локализоваться по аниону ГПС [7,10].

Окислительная способность ГПС зависит от природы лигандов и центрального атома [5]. Общая закономерность изменения окислительно-восстановительного потенциала соответствует ряду металлов комплексообразователей –  $V > Mo > W$  и гетероатомов –  $P(V) > Si(IV) = Ge(IV) > Fe(III) > Co(II) > Cu(I)$ , последняя зависимость характеризует практически линейное изменение потенциала с зарядом ГПС. Однако на ряду с ростом окислительной активности падает химическая стабильность ГПК, вольфрамовые гпк 2-18 будучи менее реакционноспособными наиболее термически и химически устойчивы,

поэтому оптимальным является сочетание стабильных вольфрамовых лигандов с активными ванадиевыми.

Исходя из вышеперечисленных свойств нами была синтезирована гетеролигандная вольфрамванадофосфорная ГПК 2-18 ряда, состава  $H_{15}[P_2W_9V_9O_{62}]$ . Спектральными методами анализа мы установили, что полученное соединение имеет химическую формулу  $H_{15}[P_2W_9V_9O_{62}]$  примерно с частотой 95 %.

Из полученных кристаллов ГПК был приготовлен 30% водный раствор ГПК 2-18 ряда  $H_{15}[P_2W_9V_9O_{62}]$

После полного растворения кристаллов, с помощью тонкой стеклянной палочки на листе бумаги написали буквы ГПК, далее бумагу высушили на воздухе. После того как бумага высохла визуальных следов надписи заметно не было (Рис 1).

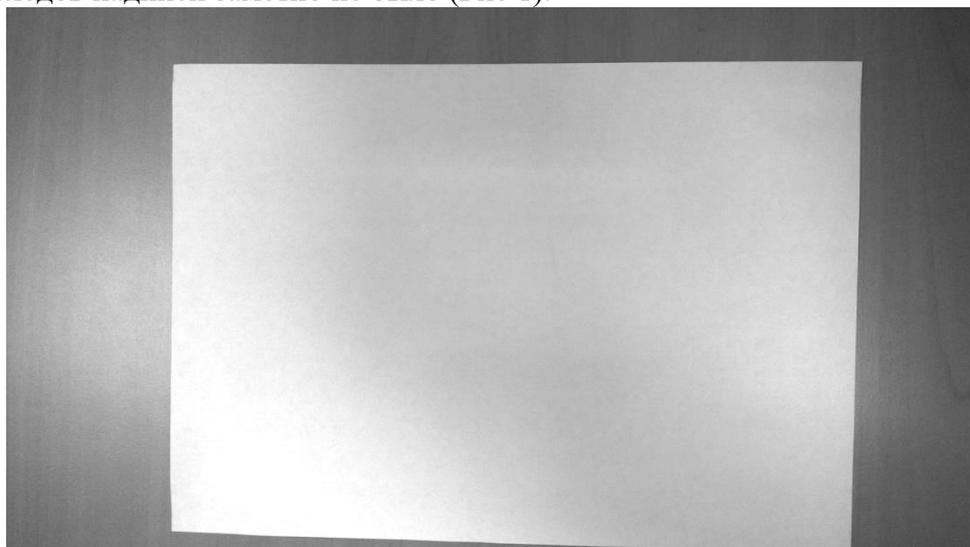


Рис. 1. ГПК после сушки

Далее ультрафиолетовой лампой «Фотон» с диапазоном излучения 230-290 нм, облучили лист с надписью с дистанции 50 см. и практически мгновенно после включения лампы, за доли секунду надпись ГПК проявилась (Рис. 2).

После прекращения облучения листа, надпись исчезла в течении нескольких секунд, что значительно дольше времени ее проявления. Далее повторили эксперимент, уменьшив расстояние между лампой и листом бумаги до 20 см, и увеличив время облучения до 30 сек. После выключения лампы, надпись становилась невидимой уже в течении нескольких минут. Проведя несколько таких циклов с увеличением или уменьшением времени облучения и расстояния между листом и лампой, было установлено, что чем больше время облучения или

интенсивность излучения, тем медленней происходит восстановление надписи в исходное невидимое состояние.



Р и с . 2 . Проявление надписи

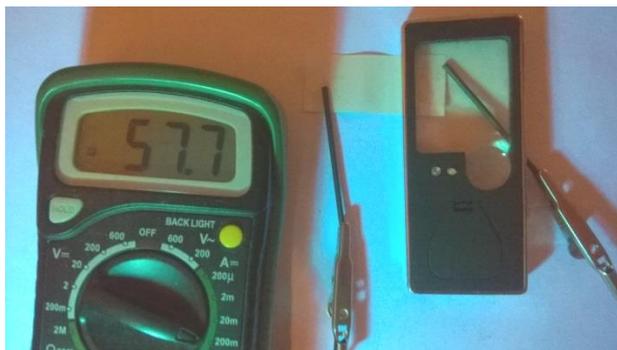
Из вышеуказанных опытов, можно сделать следующие выводы – полученная ГПК обладает обратимой фотохимической активностью в твердом тонкопленочном состоянии. Данное свойство объясняется тем, что под действием УФ-излучения происходит изменение степени окисления W и V с их частичным восстановлением – надпись проявляется, а под действием кислорода воздуха происходит обратный процесс их окисления до высшей степени окисления – надпись исчезает.

Обращает на себя внимание высокая скорость реакции и достаточно высокая скорость возврата. Один из предварительных объяснений данного эффекта может заключаться в том, что наряду с ионной проводимостью в данном соединении присутствует и электронная проводимость, которая в относительно сухих пленках ГПК преобладает над ионной. При облучении пленки ГПК ультрафиолетовым излучением наблюдается специфический фотоэффект, что не происходит при облучении пленки ГПК в диапазоне других длин волн, например, таких как видимый и инфракрасный. Из данного эксперимента можно сделать вывод, что на основе полученной ГПК могут быть разработаны оптические датчики и индикаторы на коротковолновое излучение, по крайней мере, в ультрафиолетовом диапазоне. Индикаторы, которые меняют свой цвет и насыщенность при ультрафиолетовом излучении и не требующие электрического питания могут стать компактными цветовыми сигнализаторами для любителей загорать.

ГПК 2-18 ряда из-за особенностей своего строения могут быть иметь склонность к фотохимическим реакциям.

Из проведенных экспериментов, описанных выше, очевидно, что пленки из полученной ГПК обладают фоточувствительностью в коротковолновом диапазоне, по крайней мере, в ультрафиолетовом спектре излучения, что точно удалось подтвердить.

Далее был проведен еще один простой эксперимент – по уже описанной в предыдущих главах методике тонкий слой ГПК был нанесен на белый лист бумаги размером 20x50 мм сплошным слоем и высушен. Затем к нему были прикреплены два инертных графитовых токосъема, одна половина поверхности листа была прикрыта стеклом, не пропускающим ультрафиолетовое излучение (Рис. 3.).



Графитовые токосъемы были подключены к мультиметру, с помощью которого проводилось измерение напряжения и силы тока. Затем было произведено облучение листа, пропитанного ГПК, ультрафиолетовыми лучами с помощью ультрафиолетовой лампы “Фотон”. Незащищенная от облучения половина листа окрасилась в коричневый цвет. Далее варьируя степень облученности листа, были сняты характеристики силы тока и напряжения между токосъемами. На дистанции в 1м напряжение составило – 0.75В, а, сила тока – 57.7 мА.

Исходя из проведенного эксперимента, очевидно, что сенсоры на основе ГПК будут чувствительны к дневному свету и, разрабатывая конструкцию для сенсора, необходимо предусмотреть защиту от попадания прямых солнечных лучей, также учитывая, что источник ультрафиолетового излучения был довольно слаб, данный эффект может послужить предпосылкой исследований по созданию на основе полученного нами ГПК фотоэлектрических преобразователей для тонкопленочных гибких солнечных батарей, которые смогут составить конкуренцию – существующим аналогам.

Р и с . 3 . Схема проведения эксперимента

**Список литературы:**

1. Патент №2519937 РФ. Полимерный фотоэлектрический модуль и способ его изготовления. А. Н. Терехов, С. А. Радин. Н 01 L 31/042. 2014. Бюл. №17.
2. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. М.: Госхимиздат. 1962.
3. Zhang Q.-Z. et al. Synthesis and Structure of Two Keggin-Type Heteropolyanions:  $[VMo_{12}O_{40}]_{3n-n(1)}$  and  $[H_3PMo^V Mo^{VI}_{11}O_{40}]^{1-}$  (2) // J. Clust. Sci. 2003. Vol. 14, № 3. P. 381–390.
4. Шольдер Р. и др. Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Брауэр Г. М.: Мир, 1986. 360 с.
5. Кажеников И. В., Матвеев К. И. Гетерополикислоты в катализе // Успехи химии. 1982. Т. 2. С. 1875–1896.
6. Ai M. Effects of cations inoluceol into I2-molybdophosphoric acid on the catalyst. properties // Appl. Catal. 1982. Vol. 4, № 3. P. 245–256.
7. Akimoto M., Tsuchida Y., Echigoya E. Regularity of the oxidizing activity of  $Mo^{6+}$  ions in various 12-heteropolymolybdates // Chem. Lett. 1980. Vol. 9, № 10. P. 1205–1208.
8. Казанский Л. П., Спицын В. И. Протоноакцепторная способность и энергия 1s электронов кислорода гетерополианионов // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 140–143.
9. Weakley T. J. R. Some aspects of the heteropolymolybdates and heteropolytungstates // Struct. Bond. 1974. Vol. 18, № 1. P. 131–176.
10. Казанский Л.П., Спицын В.И. Структурные принципы в химии гетерополисоединений // Успехи химии. 1974. Т. 43, № 7. С. 1137–1159.
11. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 304 с.

## APPLICATION OF DOWSON TYPE HETEROPOLY ACIDS FOR DEVELOPING PHOTOCROMIC AND PHOTOELECTRIC TRANSDUCERS

A.S Radin, M.A. Feofanova, J.A. Malysheva, S.S Ryasenskii.

Tver State University

The article discusses the possible application of tungstovanadophosphoric heteropoly acids of the 2-18 series for the development of primary photochromic and photoelectric converters operating in the ultraviolet range on their basis. The design flaws of similar efficient photoelectric converters based on a 2-18 heteropoly acid and a possible solution are discussed.

**Keywords:** heteropoly compounds, tungsten-vanadophosphoric heteropolyacids, electrochemical sensors, photoelectric converter, photochromic effect.

*Об авторах:*

РАДИН Александр Сергеевич – аспирант химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33), lokirk@yandex.ru.

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: m000371@mail.ru.

МАЛЫШЕВА Юлия Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры математического и естественнонаучного образования. ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: malysheva.ya@tversu.ru.

РЯСЕНСКИЙ Сергей Станиславович – кандидат химических наук, доцент, декан химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: p000199@mail.ru.

Поступила в редакцию 11 февраля 2019 года