Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 3 УДК 541.135.4

ПЕРФТОРСУЛЬФОНОВАЯ МЕМБРАНА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ КАТИОНАМИ Ni^{2+}, ДЛЯ ВИЗУАЛЬНОГО КОНТРОЛЯ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА

© Н. А. Лапатин, А. Н. Борисов, В. Н. Пак

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48
E-mail: NICOLJAPAT@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 ноября 2020 г.
После доработки 29 декабря 2020 г.
Принята к публикации 19 января 2021 г.

Проведено ионообменное закрепление и охарактеризовано состояние катионов Ni^{2+} в перфторсульфоновой мембране. Рассмотрены изменения электронных спектров поглощения Ni^{2+} в процессах дегидратации и последующего взаимодействия с парами воды. Показана возможность использования модифицированной мембраны для визуального контроля влажности воздуха.

Ключевые слова: *перфторсульфоновая мембрана; катионы Ni^{2+}; ионный обмен; оптические спектры; контроль влажности*

DOI: 10.31857/S0044461821030166

Развитое пористое пространство перфторсульфоновых мембран в сочетании с их высокой прозрачностью определяют возможность их модификации, в том числе путем включения соединений, способных изменять цвет в зависимости от влажности среды. Пленочные композиты с аквахромными свойствами можно рассматривать в качестве перспективных материалов для создания простых и надежных средств визуального контроля влажности воздуха и газовых сред. В частности, индикатор метиловый фиолетовый, введенный в перфторсульфоновую мембрану, обеспечивает целый ряд отчетливо регистрируемых цветовых переходов в зависимости от давления паров воды [1].

Цель работы — исследование особенностей сорбции перфторсуфоновой мембраной катионов Ni^{2+} и возможности проявления цветового отклика полученного композита на изменение влажности.

Экспериментальная часть

Образцы мембраны МФ-4СК (ОАО «Пластполимер») толщиной 0.25 мм и массой ~0.1 г выдерживали в течение 1 сут в 20 мл раствора $Ni(NO_3)_2$ концентрацией 0.1–2.5 моль·л$^{-1}$, приготовленного из $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), после чего тщательно отмывали водой.

О содержании прочно связанных мембраной катионов Ni^{2+} судили после их извлечения 25–30 мас%-ным раствором азотной кислоты объемом 15 мл в течение 2 ч (х.ч., ЗАО «Вектон») по результатам комплексонометрического титрования 0.01 М раствором двузамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) (стандарт-титр ЗАО «УРАЛХИМИНВЕСТ»). Титрование проводили в аммиачной буферной среде (pH 10), полученной с использованием 25%-ного раствора $NH_3{\cdot}H_2O$ (ч.д.а., ЗАО «Вектон») и NH_4Cl (х.ч., ЗАО «Вектон»). Для определения конечной точки титрования, определяемой переходом окраски желтой в сиренево-фиолетовую, был использован мурексид (ч.д.а., ЗАО «Вектон»).

Во всех случаях результаты относили к массе образцов мембран, высушенных при 95°C (дальнейшее повышение температуры вызывает постепенное сокращение объема пор [2–4]); указанному условию отвечает установленное ранее [5] содержание сульфогрупп в мембранах [—SO_3H] = 0.84 ± 0.04 ммоль·г$^{-1}$.

Адсорбцию воды образцами исходной и модифицированной мембран осуществляли при комнатной температуре в эксикаторах с относительным давлением пара над растворами серной кислоты различной концентрации от 10 до 90 мас%.

Поглощение мембран в видимой и УФ-области регистрировали в режиме пропускания с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-2550.

Обсуждение результатов

Ионный обмен в условиях экспериментов протекает при значительном избытке (от ~25 до ~600 в мольном выражении) катионов Ni^{2+} в растворе по отношению к содержанию сульфогрупп в образцах мембраны. Характерным результатом при этом является уверенно воспроизводимое значение сорбции $[Ni^{2+}] = 0.29 \pm 0.03$ ммоль·г$^{-1}$, т. е. по существу ее независимость от концентрации раствора. Вполне вероятным в связи с этим можно считать, что необратимо закрепленными, устойчиво сохраняемыми являются поверхностные группировки $(—SO_3^-)_2Ni(H_2O)_n$, в образовании которых участвует около 0.6 ммоль·г$^{-1}$ (~70%) сульфогрупп мембраны, тогда как солевые формы $(—SO_3^-)Ni(NO_3)$, слабо удерживаемые на разрозненных одиночных обменных центрах, обратимо вымываются водой. Такая трактовка отвечает естественной неоднородности распределения сульфогрупп на доступной поверхности мембраны [3, 4].

Модифицирование приводит к существенному повышению термической устойчивости мембраны: в ходе ее прогрева объем пор, определяемый по их заполнению водой, сохраняется на уровне 0.15 ± 0.03 см^3·г$^{-1}$ вплоть до 200°C. Это дает возможность проследить за изменениями спектров поглощения мембраны при осуществлении ее глубокой дегидратации и последующей адсорбции воды.

Модифицированная мембрана остается прозрачной и бесцветной как во влажном, так и воздушно-сухом состояниях. В ее спектре регистрируется лишь слабо выраженная широкая полоса поглощения с максимумом 390 нм (рис. 1), типичная для катиона Ni^{2+} в октаэдрическом кислородном окружении, вызываемая электронным *d–d*-переходом $^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(^3P)$, запрещенным по четности. При этом переход $^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(^3F)$, ожидаемый в длинноволновой области спектра, еще менее интенсивен и практически не проявляется при низком содержании Ni^{2+} и малой толщине мембраны.*

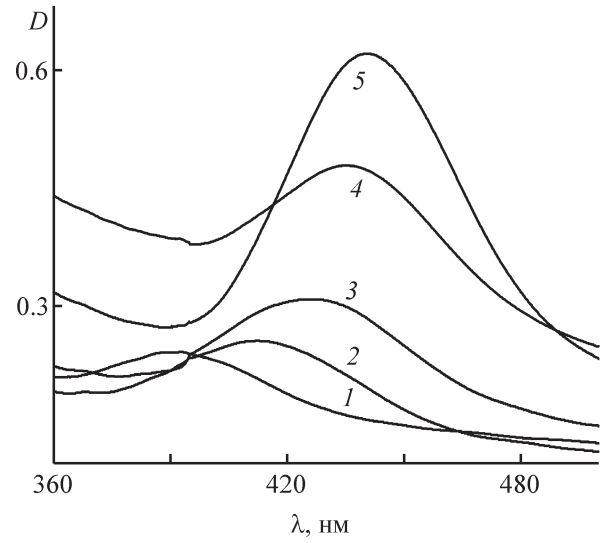

Рис. 1. Спектры Ni^{2+}-содержащей мембраны во влажном состоянии (*1*) и после прогрева при температуре 100 (*2*), 120 (*3*), 150 (*4*) и 180°C (*5*).

По мере последовательного повышения температуры коротковолновое поглощение мембраны становится более интенсивным и смещается в видимую область (рис. 1), что определяет появление и усиление желтой, переходящей в яркую желто-оранжевую окраски. Наиболее вероятной причиной эволюции спектров представляется постепенная дегидратация поверхностных группировок $(—SO_3^-)_2Ni(H_2O)_6$, завершаемая их трансформацией в тетраэдрические фрагменты $(—SO_3^-)_2Ni(H_2O)_4$. Формируемую в итоге полосу с максимумом 440 нм, единственную в видимом диапазоне, следует отнести к переходу $^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ катиона Ni^{2+} в тетраэдрической координации; при этом отсутствие центра симметрии в хромофорных группах снимает запрет переходов по четности, что вызывает значительное увеличение интенсивности поглощения.**

Перенос окрашенной мембраны во влажную атмосферу вызывает ее обесцвечивание. Потеря цвета существенно замедляется по мере снижения влажности (рис. 2); при достижении порогового значения $p/p_0 \leq 0.1$ окраска мембраны сохраняется более 30 дней. При этом адсорбция воды протекает лишь на свободных сульфогруппах, тогда как достраивание ее молекулами координационной сферы тетраэдрических фрагментов $(—SO_3^-)_2Ni(H_2O)_4$ оказывается невозможным. Окрашивание и обесцвечивание мембраны полностью воспроизводимы при многократном чередовании термической обработки и гидратации,

* *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. Ч. 2. М.: Мир, 1987. С. 147–149, 171–173.

** Там же.

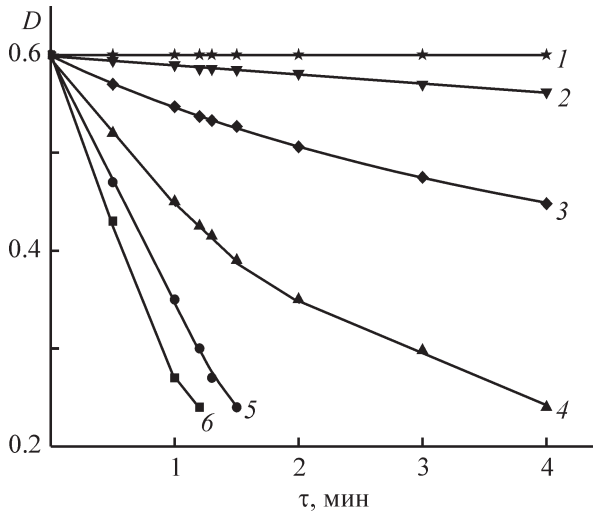

Рис. 2. Зависимость оптической плотности при λ = 440 нм от времени выдерживания дегидратированной Ni^{2+}-содержащей мембраны в атмосфере с относительной влажностью 0.1 (*1*), 0.2 (*2*), 0.3 (*3*), 0.5 (*4*), 0.8 (*5*), 0.95 (*6*).

что в условиях эксперимента составило свыше 15 циклов.

Выводы

Практически необходимым условием визуального контроля окраски мембраны являются обеспечение и сохранение давления пара воды в определенном интервале значений. В этом плане компактный пленочный сенсор в виде перфторсульфоновой мембраны, модифицированной катионами Ni^{2+}, может служить полезным и удобным средством визуального контроля относительной влажности воздуха на уровне $p/p_0 \leq 0.1$.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства просвещения Российской Федерации (проект № FSZN-2020-0026).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье

Информация об авторах

Лапатин Николай Анатольевич, к.х.н., н.с. НИИ физики, РГПУ им. А. И. Герцена,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6306-2968

Борисов Алексей Николаевич, к.х.н., доцент кафедры неорганической химии РГПУ им. А. И. Герцена,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8737-2899

Пак Вячеслав Николаевич, д.х.н. (12.06.1945–02.12.2020),
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4928-2374

Список литературы

[1] *Пак В. Н., Курова А. А., Борисов А. Н.* Метиловый фиолетовый как индикатор кислотных свойств перфторсульфоновой мембраны // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 6. С. 998–1000 [*Pak V. N., Kurova A. A., Borisov A. N.* Methyl violet as an indicator of perfluorosulfonic membrane acid properties // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. N 6. P. 1217–1219. https://doi.org/10.1134/S1070363217060184].

[2] *Chen M. Y., Xue S., Liu L., Li Z. B., Wang H. Y., Tan C. L.,Yang J., Hu X., Jiang X., Cheng Y., Wang H., Xing X., He S.* A highly stable optical humidity sensor // Sensors and Actuators. B. 2019. V. 287. P. 329–337. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.051

[3] *Ярославцев А. Б.* Перфторированные ионообменные мембраны // Высокомолекуляр. соединения. 2013. Т. 55А. № 11. С. 1367–1392 [*Yaroslavtsev A. B.* Perfluorinated ion-exchange membranes // Polym. Sci. Ser. A. 2013. V. 55. N 11. P. 674–690. https://doi.org/10.7868/S0507547513110068].

[4] *Kristensen M. B., Catalano J., Haldrupa S., Bělský P., Tomáš M., Bentien A.* Tuning the ion channel network of perfluorosulfonated membranes via a facile sacrificial porogen approach // J. Membr. Sci. 2018. V. 545. P. 275–283. https://doi.org/10.1016/j.membsci.2017.09.079

[5] *Пак В. Н., Лапатин Н. А., Борисов А. Н.* Особенности сорбции и люминесценции катионов Tb^{3+} и азометиновых оснований в перфторсульфоновой мембране // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 9. С. 1425–1430 [*Pak V. N., Lapatin N. A., Borisov A. N.* Special features of sorption and luminescence of Tb^{3+} cations and azomethine bases in perfluorosulfonic membrane // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. N 9. P. 1826–1829. https://doi.org/10.1134/S1070363219090160].