

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.062 + 543.27.-8 + 543.553.8+ 544.6.076.228.2

DOI 10.26456/vtchem2020.2.1

ГАЗОВЫЙ СЕНСОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ПОЛИПИРРОЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЕТЕРОПОЛИАНИОНОМ ТИПА ДОУСОНА

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

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

В статье рассмотрена возможность модифицирования полипиррола анионным комплексом вольфрамовой гетерополикислоты типа Доусона, имеющей химическую формулу $H_6[P_2W_{18}O_{62}]$, и дальнейшего использования модифицированного полипиррола для создания на его основе сенсора на газообразный водород. Фосфорновольфрамовая кислота типа Доусона была синтезирована по методу Дрекслея и выделена эфиратной экстракцией. Анализ свойств гетерополикислоты и модифицированного гетерополикислотой полипиррола был осуществлен методами амперометрии и РФС, а также фотохимически. Модифицирование полипиррола гетерополианионом 2-18 ряда было проведено электрохимическим методом. Была оценена возможность использования такого газового сенсора для анализа газообразного водорода в большом интервале концентраций (от десятых единиц ppm, до объемных процентов). Было также частично определено влияние таких климатических факторов, как влажность и температура, и была оценена перекрестная чувствительность на ряд не измеряемых компонентов.

Ключевые слова: газовый анализ, полипиррол, полиоксометаллаты, гетерополикислоты типа Доусона, газовые сенсоры.

Одним из перспективных материалов для создания газовых сенсоров, на наш взгляд, может являться полипиррол (РРy). Это органический полимер, образованный полимеризацией пиррола. При окислении полипиррол превращается в проводящий полимер. Структурную формулу одного звена полипиррола можно показать следующим образом [1, с. 490] (рис. 1).

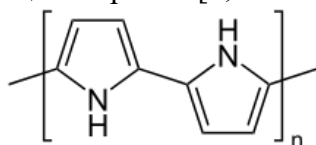


Рис. 1. Структура полипиррола

Полипиррол является изолятором, но его окисленные производные являются хорошими электрическими проводниками. Проводимость материала зависит от условий и реагентов, используемых при окислении. Проводимость может колебаться в интервале от 2 до 100 S/cm. Легирование полимера требует, чтобы материал набухал для размещения анионов, компенсирующих заряд. Физические изменения, связанные с этим зарядом и разрядом, были рассмотрены как форма искусственной мышцы [2].

РРу является перспективным материалом для перезаряжаемых литиевых источников тока [1], а также имеет и другие виды применения. Известны датчики концентрации аммиака, в которых чувствительное покрытие было выполнено из РРу. Газовый сенсор на основе РРу был выполнен в резистивном исполнении. При взаимодействии с аммиаком сопротивление полипиррола увеличилось пропорционально концентрации в газовой фазе [3].

После проведения литературно-патентного поиска нашлось очень мало публикаций по использованию полипиррола для создания газовых сенсоров. Одной из актуальных задач для газового анализа является селективное измерение концентрации водорода с высокой чувствительностью от нескольких ppm до объемных процентов с учетом того, что водород может находиться в смеси с другими газообразными веществами и парами воды. Для решения поставленной задачи было разработано чувствительное покрытие на основе полипиррола, модифицированного вольфрамовым гетерополианионом 2-18 ряда, имеющим химическую формулу $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$.

Обоснованием использования гетерополиисоединения в качестве лигирующей добавки послужило следующее. Степень упорядоченности полимера сильно сказывается на его проводимости. Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки РРу с многовалентными анионами более упорядочены, чем пленки с одновалентными ионами [1, с. 494]. Таким образом, многовалентные гетерополианионы гетерополикислот являются перспективной добавкой для полипиррола [4].

Гетерополикислоты (ГПК) или гетерополиисоединения (ГПС) относятся к классу неорганических соединений, являющихся сильными многоэлектронными окислителями [5-9], которые обладают способностью к многопротонным и многоэлектронным переходам при взаимодействии с тем или иным химическим реагентом, в ходе чего изменяется число носителей заряда и, как следствие, изменяется проводимость. Также одним из ценных свойств ГПК и ГПС является изменение каталитической активности по отношению к различным реагентам при изменении состава ГПК или ГПС [5-10].

Окислительная способность ГПС зависит от природы лигандов и центрального атома [5-10]. Общая закономерность изменения окислительно-восстановительного потенциала соответствует ряду металлов комплексообразователей – $V > Mo > W$ и гетероатомов – $P(V) > Si(IV) = Ge(IV) > Fe(III) > \underline{Co(II)} > Cu(I)$. Однако наряду с ростом окислительной активности падает химическая стабильность ГПК. Вольфрамовые ГПК 2-18 ряда, будучи менее реакционноспособными, более термически и химически устойчивы, поэтому оптимальным является сочетание стабильных вольфрамовых лигандов с активными ванадиевыми. Также не все реакции ГПК являются обратимыми при нормальных условиях. ГПК или ГПС 1-12 ряда типа Кеггина вступают в реакцию со многими соединениями необратимо и им требуется нагрев для возвращения в исходное окисленное состояние, поэтому они не подходят для данной задачи. В этой связи нами были выбраны ГПК Доусона 2-18 ряда.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сам газовый сенсор на водород был изготовлен в несколько стадий. Для модификации был использован полипиррол Sigma Aldrich марки Aldrich.

1. Синтез фосфорновольфрамовой гетерополикислоты

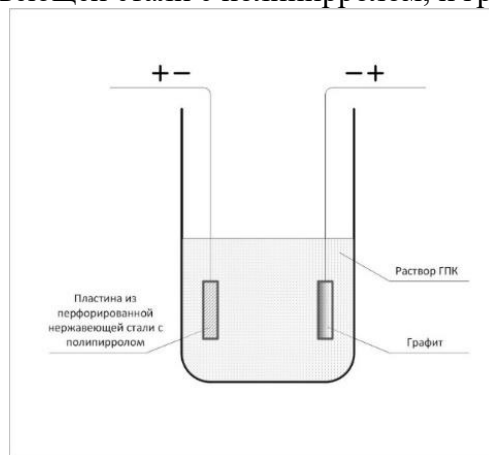
Фосфорновольфрамовая гетерополикислота типа Доусона 2-18 ряда была синтезирована известным способом по методу Дрекслея [10, с. 180-181], выделена эфиратной экстракцией [6, с. 29] и очищена методом перекристаллизации. Для синтеза использовались реактивы марки х.ч. ГПК была проверена методами УФ-спектроскопии и РФС, также каталитическая активность синтезированной ГПК была проверена фотоколориметрическим методом. Под воздействием ультрафиолетового излучения в диапазоне около 290 нм, сухие кристаллы ГПК изменяли цвет со светло-зеленого на синий, что указывало на восстановление ГПК (рис. 2). Для дальнейшей работы были использованы полученные кристаллы вышеуказанной гетерополикислоты



Р и с . 2 . Полученные кристаллы ГПК

2. Модифицирование полипиррола

Готовый полипиррол был спрессован в виде пленки на перфорированном электроде из нержавеющей стали, после чего провели его модифицирование анионным комплексом вольфрамовой гетерополикислоты 2-18 ряда $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ электрохимическим способом. Для этого была собрана ячейка (как показано на рис. 3), состоящая из электрода, изготовленного из перфорированной нержавеющей стали с полипирролом, и графитового противоиэлектрода.



Р и с . 3 . Схема ячейки

В ячейку залили 10%-ый водный раствор гетерополикислоты формулы $H_6[P_2W_{18}O_{62}]$, который был приготовлен путем растворения полученных кристаллов в дистиллированной воде. Электроды от ячейки были подключены к источнику постоянного тока с переключателем для изменения полярности. Далее при разности напряжений между электродами 0,7 В в режиме циклирования провели модифицирование полипиррола анионным комплексом ГПК. Режим циклирования был выбран для того, чтобы избежать сильного восстановления анионного комплекса ГПК на электроде, работающем в режиме катода. Режим циклирования был следующим: электрод, выполненный из нержавеющей стали с нанесенным полипирролом, выдерживали 5 мин в режиме анода, после чего изменяли полярность, и электрод с полипирролом выдерживали в течение двух минут в режиме катода, после чего опять переключали в режим анода. Общее время циклирования составило 1 ч.

После модификации полипиррола анионным комплексом ГПК мы провели анализы получившегося вещества. Для проверки того, что анионный комплекс ГПК образовал с полипирролом химическую связь, а не просто адсорбировался в полимере, полученная пластина с полипирролом была промыта 10 л проточной дистиллированной воды.

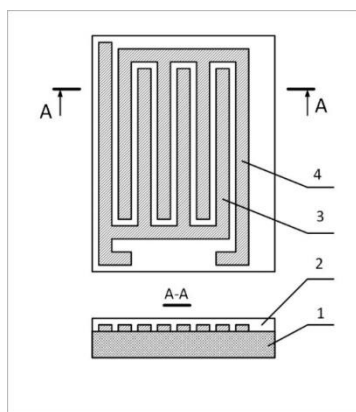
После просушки, с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора для элементного состава X-MET5100 был проведен элементный анализ непосредственно модифицированного полипиррола. В таблице представлен результат анализа.

Т а б л и ц а

Элемент	Содержание элемента, %
W	85,9
P	10,6

Из таблицы видно, что примерное соотношение атомов фосфора и атомов вольфрама 1:9, что соответствует гетерополианиону ГПА 2-18 ряда $[P_2W_{18}O_{62}]$. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что гетерополианион образует химическую связь с молекулой полипиррола, а не просто адсорбируется в ней, в противном случае он был бы вымыт из нее водой.

В кольце молекулы полипиррола у азота остаются два неспаренных электрона, и при электрохимическом модифицировании анионный комплекс присоединяется к азоту, предположительно к каждому кольцу полипиррола присоединяется по одному анионному комплексу. Если бы одна молекула гетерополианионного комплекса соединялась с несколькими азотами в полимерном звене, то это привело к изменению структуры полипиррола, что сопровождалось бы изменением электрического сопротивления и потерей чувствительности к водороду. Для подтверждения этой гипотезы была взята еще 1 проба полипиррола и нанесена на электродную гребенчатую структуру (рис. 4).



Р и с . 4 . Вариант конструкции сорбционно-импедансных сенсоров с планарными гребенкообразными электродами (1 – подложка; 2 – слой сорбента; 3,4 – электроды)

Гребенчатая структура представляла собой никелевые электроды, нанесенные на ситалловую подложку методом фотолитографии. Зазор между электродами составлял 60 микрон. Длина гребенчатой структуры составляла 10 мм. Удельная проводимость допированного полипиррола достаточно высока [1-2]. Если бы ГПА присоединился к нескольким звеньям полипиррола, то структура полимера была бы нарушена, и электрическое сопротивление было бы очень большим. Тем не менее, после нанесения модифицированного полипиррола на гребенчатую структуру и просушки, сопротивление при 23⁰С составило 27 кОм, что пусть косвенно, но подтвердило наше предположение.

На (рис. 5) представлена структурная формула полимерного звена полипиррола, модифицированного гетерополианионом 2-18 ряда предполагаемого состава.

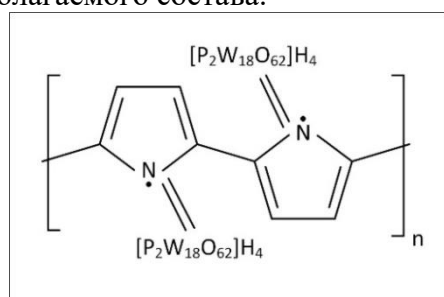
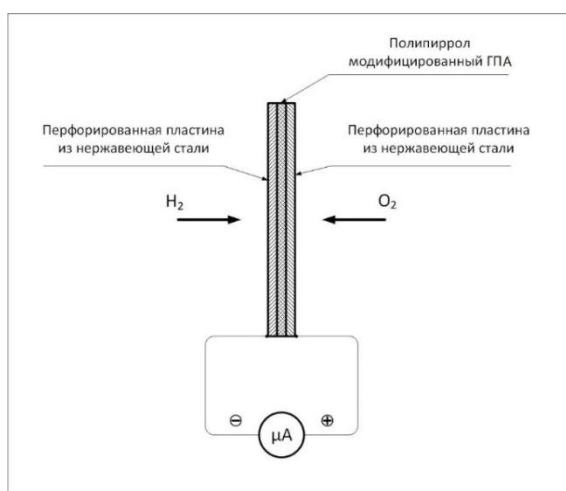


Рис. 5. Структурная формула полимерного звена полипиррола, модифицированного гетерополианионом 2-18 ряда

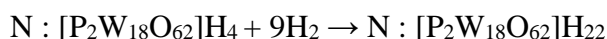
Для дальнейшего подтверждения наших предположений о получении модифицированного полипиррола был собран газовый сенсор, который был проверен на чувствительность и обратимость к газообразному водороду. На рис. 6 представлена конструкция разработанного сенсора.

Сенсор представляет собой две перфорированные пластины, выполнение из нержавеющей стали, между которыми располагается прессованный модифицированный слой полипиррола. Пластины подключаются к микроамперметру постоянного тока. На одну из сторон перфорированной пластины принудительно подавался газообразный водород (для подачи водорода может быть взята любая сторона сенсора).

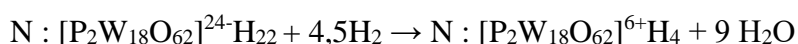


Р и с . 6 . Схема конструкции сенсора

Благодаря свойствам гетерополикислоты, под действием такого восстановителя, как водород, изменялась степень окисления вольфрама, что приводило к изменению заряда всего анионного комплекса с $[P_2W^{6+}_{18}O_{62}]^{6-}$ на $[P_2W^{5+}_{18}O_{62}]^{24-}$, вследствие чего, пластина со стороны подачи водорода заряжалась отрицательно, и в цепи начинал вырабатываться электрический ток, который регистрировался микроамперметром. Данный химический процесс можно записать следующим уравнением реакции:

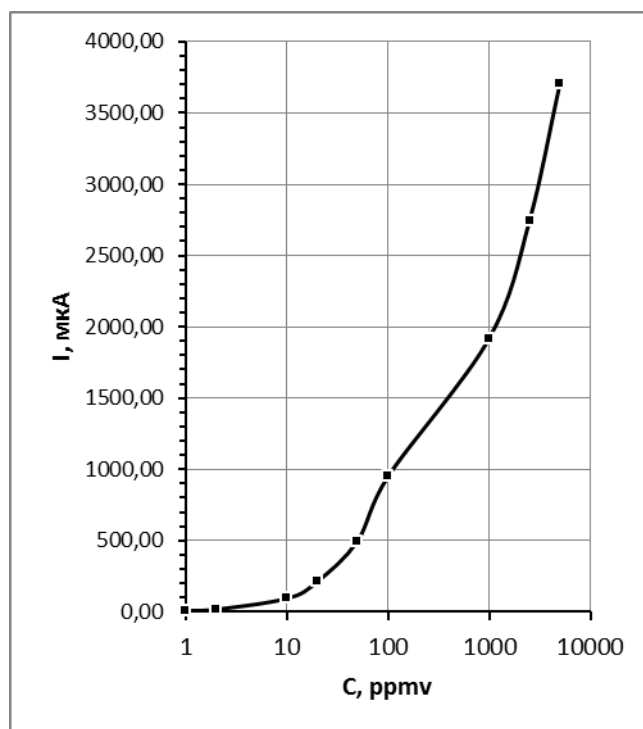


С другой стороны сенсора через перфорированную пластину поступал кислород воздуха, что вызывало обратный процесс, который заключался в окислении кислородом воздуха восстановленного комплекса ГПА в исходное стабильное окисленное состояние с образованием молекул воды. При прекращении подачи водорода все молекулы ГПА под действием кислорода воздуха переходили в окисленную форму, что приводило к прекращению ЭДС, и сила тока приближалась к нулевой отметке. Такой процесс обеспечивает переход сенсора в исходное состояние. Обратный процесс можно описать нижеприведенным уравнением реакции:



Изготовленный сенсор был проверен на работоспособность к различным концентрациям газообразного водорода при н.у. На рис. 7. представлена усредненная зависимость отклика сенсора в виде силы

тока от концентрации H_2 в логарифмическом масштабе, в силу широкого диапазона возможных измерений концентрации водорода.



Р и с . 7. Зависимость силы тока от концентрации водорода

Из представленной зависимости видно, что диапазон измерения концентрации достаточно широкий. Нелинейная зависимость при повторяемости результатов не вызывает затруднений при цифровом методе обработки выходного сигнала методом линейной аппроксимации.

Было проверено влияние температуры на разработанный сенсор и в диапазоне от -10 до $+40$ °С не было выявлено её существенного влияния на отклик сенсора на газообразный водород. Были также проведены испытания влияния относительной влажности на работу сенсора в диапазоне от 40% до 98 %. Мы не приводим данные, т. к. влияние влажности в указанном диапазоне, также как и влияние температуры пренебрежимо мало.

Для проверки селективности сенсор был испытан на воздействие возможных неизмеряемых газообразных компонентов, которые теоретически могли (как и водород) оказать влияние на разработанный газовый сенсор. Такими веществами могут являться газообразный аммиак NH_3 , H_2S , CO , SO_2 , NO . Отклик по H_2S , CO , SO_2 , NO оставался

на уровне фонового сигнала вплоть до увеличения концентраций до 1000 ppm в воздухе по каждому компоненту. Аммиак, учитывая строение его молекулы, оказал влияние на сенсор (рис. 8).

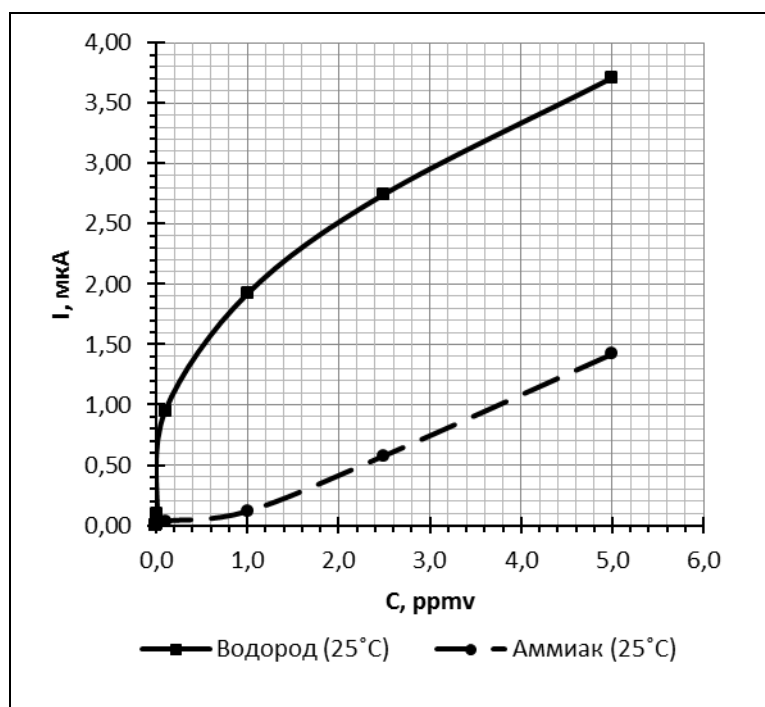


Рис. 8. Сравнительная зависимость силы тока от концентраций водорода и аммиака

На графике представлены сравнительные зависимости отклика для водорода и аммиака. Как видно на рис. 8, при одинаковых концентрациях влияние аммиака на газовый сенсор не велико по сравнению с водородом. При возникновении необходимости измерения малых концентраций водорода в аммиачной среде, аммиак может быть отсечен химическими фильтрами или мембранами. Также было проверено влияние органических компонентов, таких как спирты, предельные или непредельные углеводороды. Их пары также не оказали существенного влияния на отклик сенсора.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что выбранная нами гетерополикислота обладает каталитическими свойствами, и одновременно ведет себя как химический реагент, который обратимо реагирует с водородом с изменением ЭДС сенсора. Такие сенсоры могут быть использованы как в стационарных, так и переносных газоанализаторах с принудительной подачей пробы для измерения концентрации водорода в широком диапазоне. Из-за

отсутствия жидкого электролита и упрощенной конструкции срок службы сенсора может составлять предположительно около 10 лет. Благодаря отсутствию необходимости использовать классические каталитически активные элементы, такие как платина и палладий, простоте конструкции и не сложному способу изготовления, себестоимость серийного производства таких сенсоров будет достаточно низкой. Вышеперечисленные преимущества делают сенсоры такого типа перспективными для использования в газовом экспресс-анализе.

Список литературы

1. Верницкая Т. В., Ефимов О. Н. // Успехи химии. 1997. Т. 66. №. 5. С. 489-505.
2. Sansiñena J.M. et al. // Chem. Commun. 1997. № 22. P. 2217–2218.
3. Крутоверцев С. А., Летучий Я.А., Антонова О. Ю., Сорокин С. И., Кузнецов В. Б., Радин С. А. Патент Российской федерации. № RU 2038590С1. Датчик концентрации аммиака. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/RU2038590C1/ru>. Дата обращения 11.04.2020.
4. Okujima T. et al. // Tetrahedron Lett. Elsevier Ltd, 2016. V. 57, № 29. P. 3160–3162.
5. Поп М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Новосибирск: Наука, 1990. 232 с.
6. Roberts A. P. (ed.). Polyoxometalates: Properties, Structure, and Synthesis. N: Nova Science Publishers, Incorporated. 2016. 269 p.
7. Pope M. T., Müller A. (ed.). Polyoxometalates: from platonic solids to anti-retroviral activity. D: Springer Science & Business Media, 2012. 412 p.
8. Misono M. Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides - Perovskite and Heteropoly Catalysts. Elsevier, 2013. Vol. 176. 1–181 p.
9. Briand L.E., Baronetti G.T., Thomas H.J. // ChemInform. John Wiley & Sons, Ltd, 2004. Vol. 35, № 18.
10. Никитина Е. А. Гетерополисоединения. М.: Госхимиздат. 1962, 422 с.

Об авторах:

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна - кандидат химических наук, доцент, декан химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: m000371@mail.ru

РАДИН Александр Сергеевич – аспирант химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: lokirk@yandex.ru

КРЫЛОВ Анатолий Анатольевич – аспирант химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: krylov.aa@tversu.ru

МАЛЫШЕВА Юлия Анатольевна – кандидат химических наук, доцент каф. математического и естественнонаучного образования Тверского государственного университета, e-mail: malysheva.ya@tversu.ru

HYDROGEN GAS SENSOR BASED ON POLYPYRROL MODIFIED BY DAWSON TYPE HETEROPOLIANION

M.A. Feofanova, A.S. Radin, A. A. Krylov, Yu.A. Malysheva

Tver State University, Tver

This article discusses material on electrochemistry and the application of polypyrrole, which belongs to the class of "conductive polymers." The possibility of its modification by the anionic complex of a phospho tungsto-vanadic acid of the Dawson type, with the chemical formula $H_6[P_2W_{18}O_{62}]$, and further use of the modified polypyrrole to create a hydrogen gas sensor based on it, is considered. Phospho tungsto-vanadic heteropoly acid of the Dawson type was synthesized with the known method [1, p. 180-181], and isolated by ether extraction. The analysis of properties, heteropoly acid content, and polypyrrole modified with a heteropoly acid was carried out by amperometry and XPS methods, as well as photochemically. Modification of polypyrrole heteropolyanion of 2-18 type was carried out by the electrochemical method. The presence of the heteropoly anion in the structure of the heteropoly acid-modified polypyrrole film during the repeated washing with water indicates the formation of a chemical bond between the anion of the heteropoly acid and the chain of the conductive polymer, which was also indirectly confirmed by amperometry and element analysis, as well as a positive test result of testing the sensitivity of the gas cell to hydrogen made on the basis of obtained modified polypyrrole. The possibility of using such the gas sensor to measure hydrogen in a wide range of concentrations (from tenths of ppm to volume percent) was evaluated. The influence of ambient factors such as humidity and temperature was also partially determined, and cross sensitivity to a number of unmeasured components was evaluated.

Keywords: *Gas analysis, polypyrrole, polyoxometallates, Dawson type hetero-polyacids*