

С.С. Фоманюк, В.О. Смілик, Г.Я. Колбасов

ХЕМІХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК NiOOH В РОЗЧИНАХ ФОРМАЛЬДЕГІДУ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03680, Україна, E-mail: kolbasov@iopc.kiev.ua

З метою розробки сенсорних та електрохромних матеріалів досліджені оптичні властивості плівок NiOOH в розчинах формальдегіду. Дослідження кінетики оптичних перетворень показали, що за рахунок їх хімічної взаємодії відбувається зміна забарвлення NiOOH. Встановлено, що залежність швидкості зміни пропускання світла $\Delta T/\Delta t$ від концентрації формальдегіду лінійна в діапазоні 0.5–20 ммоль/л. З аналізу циклічних залежностей електрохімічного окиснення Ni(OH)₂ до NiOOH та його відновлення під дією формальдегіду показано, що визначення концентрації формальдегіду більше 22 мМ можливе за абсолютним значенням пропускання світла. Порівняння кінетики хімічного та електрохімічного процесу знебарвлення плівок NiOOH в 0.1 М NaOH показало, що хімічне знебарвлення формальдегідом відбувається ефективніше та в 1.5 рази швидше.

Ключові слова: хеміхромний ефект, гідроксид нікелю, формальдегід

ВСТУП

Одним з небезпечних канцерогенних і токсичних речовин, які потрапляють у воду, є формальдегід [1]. Джерелом формальдегіду можуть бути стічні води підприємств та продукти розкладання рослинного та тваринного походження [2]. В зв'язку з цим виникає необхідність розробки сенсорних матеріалів для його визначення у розчинах. Хеміхромні матеріали – одні з перспективних сенсорних матеріалів, оскільки здатні оборотно змінювати колір забарвлення в присутності тієї чи іншої речовини. Використання оксидних неорганічних сполук у сенсорах має низку переваг над органічними хеміхромними матеріалами, такими як барвники, фталоціаніни та ін. Зокрема, оксидні сполуки d-металів вважаються одними з найбільш хімічно і механічно стійких [3]. Відомо, що в лужному середовищі плівки NiOOH можуть окиснювати альдегіди у відповідні карбонові кислоти [4]. Тому їх перспективно використовувати для виявлення та знешкодження альдегідів. Метою даної роботи було дослідження оптичних та електрохімічних властивостей плівок NiOOH в присутності формальдегіду. Формальдегід, як відомо, по своїй природі сильний відновник, а NiOOH – окисник. При взаємодії цих двох речовин відбувається відновлення

NiOOH до Ni(OH)₂ та окиснення формальдегіду до мурашиної кислоти [2]. При цьому колір плівки в процесі відновлення NiOOH до Ni(OH)₂ змінюється з коричневого до безбарвного. Тонкі плівки NiOOH (~ 200 нм) є ефективними електрохромними матеріалами анодного типу, і зміна його забарвлення приводить до швидкої зміни оптичного пропускання світла, в основному, у видимій ділянці спектру. Така властивість плівок може бути використана для створення оптичних матеріалів для експрес-аналізу формальдегіду у водних розчинах.

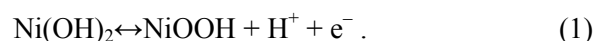
Тонкі плівки гідроксиду нікелю для сенсорних приладів, порівняно з іншими фізичними та хімічними методами [5], краще отримувати методом катодного осадження. При відновленні нітрат-іонів на катоді утворюються OH⁻ - іони, які взаємодіють з іонами Ni²⁺, утворюючи плівку гідроксиду нікелю [6]. Згідно розрахунку оптичних інтерферограм, описаному в [6], поточна товщина плівки пропорційна часу її осадження. Для досягнення товщини 200–300 нм час осадження не повинен перевищувати 5 хв. Емпірично у [6] було встановлено, що при таких товщинах плівка має високу електрохромну ефективність (40–60 см²/Кл) та відгук 2–5 с. Дослідження структури та хімічного складу плівок оксиду-

гідроксиду нікелю, отриманих катодним осадженням, показали, що вони мають нестехіометричний склад з домінуванням альфа-модифікації [6]; при домінуванні цієї структури електрохромна швидкодія та контраст плівок зростає [7].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Осадження плівок здійснювалось за допомогою джерела постійного струму ТЕК 23 в двохелектродній комірці катодним струмом 0.4 mA/cm^2 протягом 5 хв. Для осадження готували 0.1 M розчини нітрату нікелю. Оптичні властивості отриманих плівок досліджували спектрофотометром С 302. Хеміхромні властивості плівок в розчинах формальдегіду досліджувались за допомогою стенда, представленого на рис. 1. В робочу комірку (рис. 1) вміщували зразки плівок гідроксиду нікелю, нанесених на скло, з струмопровідним шаром SnO_2 . Через

патрубок в корпусі подавали розчини для визначення концентрації формальдегіду. Оскільки реакція окиснення формальдегіду плівками NiOOH відбувається в лужному середовищі, при приготуванні розчинів формальдегіду використовували 0.1 M NaOH . До розчину луку додавали необхідну кількість 30 % розчину формальдегіду. Всі використані хімічні речовини – класу ч.д.а. Окиснення плівок здійснювалось в двохелектродній комірці за рахунок електрохімічної реакції:



Для цього між платиновим протиелектродом та робочим електродом подавали напругу 1 В (рис. 1). Колір плівки при цьому змінювався з безбарвного до коричневого. Зміна оптичного пропускання світла від часу фіксувалась за допомогою стенда, схема якого показана на рис. 1.

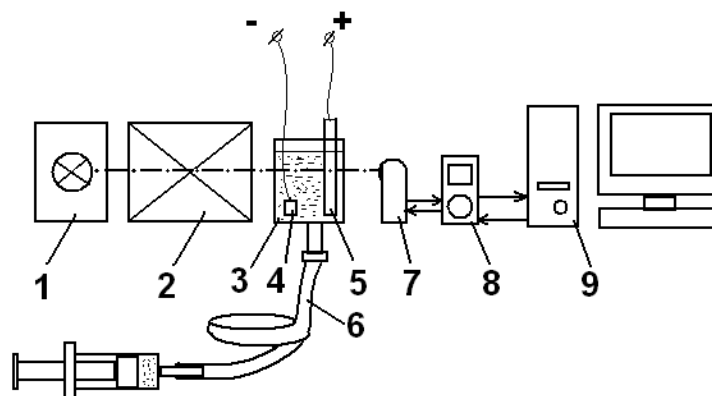


Рис. 1. Стенд для вимірювання концентрації формальдегіду хеміхромними плівками NiOOH: 1 – джерело світла (лампа розжарювання); 2 – монохроматор С302; 3 – робоча комірка; 4 – платиновий протиелектрод; 5 – робочий електрод (плівка оксиду-гідроксиду нікелю, нанесена на скло з струмопровідним шаром SnO_2); 6 – шприц із патрубком для подачі аналізованої рідини; 7 – фотоприймач ФЕУ 22; 8 – вольтметр EVM 251 з АЦП перетворювачем; 9 – персональний комп'ютер

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Знайдено, що, при зміні напруги на робочих електродах від 0 до 1 В, починаючи з 0.4 В (крива 1 рис. 2), плівка починає забарвлюватись з поглинанням світла майже всієї видимої ділянки спектру при $\lambda_{\text{макс}} = 400 \text{ nm}$. Збільшення напруги до 0.6, 0.8 та 1 В (рис. 2 криві 2, 3 та 4) приводить до зростання інтенсивності спектральних характеристик при $\lambda_{\text{макс}} \sim 500 \text{ nm}$. Вимірювання кінетики оптичного відгуку для катодно-осаджених плівок NiOOH

проводилось при $\lambda_{\text{макс}} = 500 \text{ nm}$ та напрузі $0.8 \div 1 \text{ V}$, при цьому, як видно з рис. 2, криві 3 та 4, поглинання світла виходить на сталу величину і плівка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ стає повністю окиснена до NiOOH та готова для оптичного визначення формальдегіду.

Дослідження кінетики хеміхромних перетворень плівок NiOOH в розчинах формальдегіду показало, що в залежності від концентрації формальдегіду, оптичне пропускання в часі змінюється. З рис. 3 видно, що зміна оптичного пропускання

світла на електродах $\text{NiOOH}/\text{SnO}_2$ в присутності формальдегіду залежить від його концентрації. З аналізу кінетичних кривих було встановлено, що область максимальної оптичної чутливості NiOOH електродів спостерігається в межах 1–11 ммоль/л формальдегіду. При цьому оптичне пропускання світла суттєво змінюється за період часу ~ 2 хв. Швидкість зміни пропускання

світла $\Delta T/\Delta t$ від концентрації формальдегіду, отримана диференціюванням прямолінійних ділянок кривих на рис. 3 а, описується прямою лінією (рис. 3 б) в діапазоні концентрацій 0.5–20 ммоль/л. Визначення концентрацій формальдегіду менше 0.5 ммоль/л потребує від 5 до 10 хв, в залежності від вмісту формальдегіду у воді.

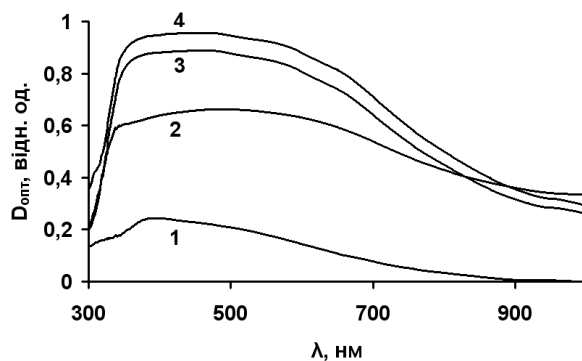


Рис. 2. Оптичні спектри плівок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в розчині 0.1 М NaOH при прикладенні напруги між робочим електродом та Рт протиелектродом 0.4 (1), 0.6 (2), 0.8 (3) та 1.0 В (4)

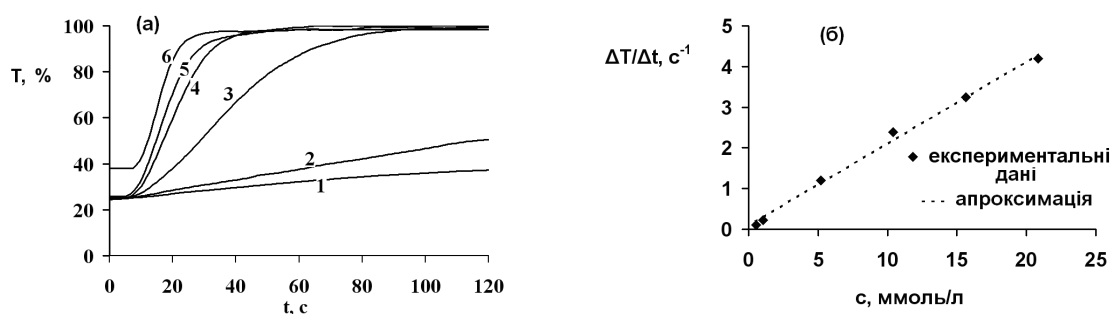


Рис. 3. а – Кінетика пропускання світла при $\lambda = 500$ нм для плівки NiOOH в розчинах формальдегіду з концентрацією 0.52 – (1), 1 – (2), 5.2 – (3), 10.4 – (4), 15.6 – (5) і 20.8 ммоль/л – (6); б – залежність швидкості зміни пропускання світла від концентрації формальдегіду

Визначення вищих концентрацій формальдегіду (22 ммоль/л і більше) можливе за абсолютним значенням пропускання світла. На рис. 4 а представлені циклічні залежності електрохімічного окиснення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до NiOOH та відновлення під дією різних концентрацій формальдегіду в 0.1 М розчині NaOH . При прикладенні напруги між протиелектродом (Рт) та робочим електродом 0.8 В плівки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ не повністю окиснюються до NiOOH в розчинах з вмістом формальдегіду. При концентраціях формальдегіду 5–15 ммоль/л ця особливість

майже не спостерігається (рис. 4 а). Вміст формальдегіду більше 15 ммоль/л приводить до збільшення величини абсолютного значення пропускання світла в момент завершення процесу забарвлення плівки. Наглядно це демонструє залежність величини абсолютного значення пропускання світла в момент завершення процесу забарвлення плівки від концентрації формальдегіду (рис. 4 б).

Порівняння кінетичних залежностей пропускання світла від часу при електрохімічному знебарвленні за рахунок

прикладення напруги +0.8 В на електрод з плівкою NiOOH з хімічним знебарвленням під дією формальдегіду показало, що при хімічному знебарвленні спостерігається більша прямолінійність ділянки пропускання світла (рис. 5). Кінетика пропускання світла для електрохімічного процесу знебарвлення має спочатку коротку прямолінійну ділянку і довшу ділянку, яка описується логарифмічною залежністю. Хімічне знебарвлення відбувається за час у 1.5 рази менший, за

рахунок швидшого встановлення сталого значення пропускання світла (рис. 5). Така властивість може бути використана при створенні електролітів для електрохромних комірок з анодом на основі NiOOH. Оскільки при катодній поляризації реакція окиснення формальдегіду оборотна [2], то добавка невеликої кількості цієї речовини прискорить процес знебарвлення плівок NiOOH, що підвищить швидкодію та ефективність електрохромного матеріалу.

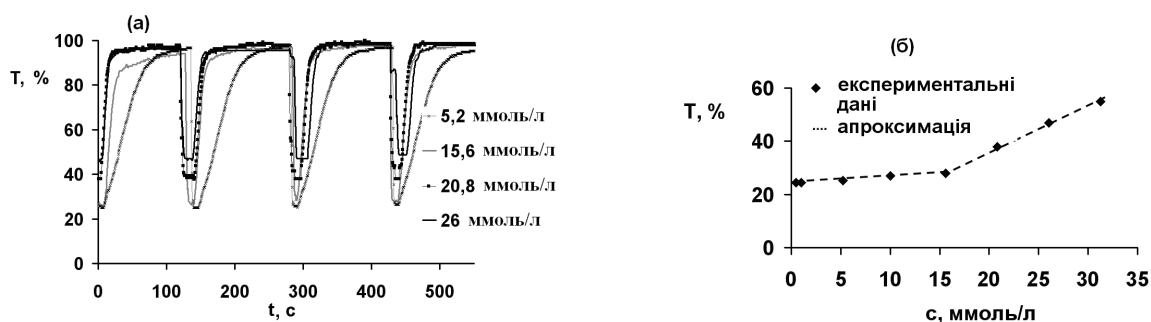


Рис. 4. *a* – Циклічні залежності пропускання світла при $\lambda = 500$ нм від часу процесу знебарвлення плівки NiOOH розчинами формальдегіду з концентраціями 5.2–26 ммоль/л, та їх зворотного забарвлення при прикладенні напруги 0.8 В; *б* – Залежність абсолютної величини пропускання світла від концентрації формальдегіду при напрузі 0.8 В

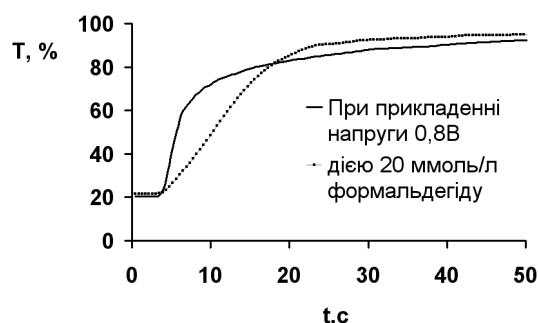


Рис. 5. Кінетика пропускання світла для процесу знебарвлення плівки NiOOH при прикладенні напруги 0.8 В та дією формальдегіду концентрацією 20 ммоль/л в розчині 0.1 М NaOH

ВИСНОВКИ

Дослідження хеміхромних та електрохромних властивостей плівок NiOOH в присутності формальдегіду показали, що плівки NiOOH є перспективним матеріалом для оптичного експрес-аналізу як малих, так і високих концентрацій формальдегіду. Враховуючи те, що плівки поглинають світло в основному у видимій ділянці спектру, їх також можна застосовувати як візуальні

сенсорні матеріали на формальдегід. Порівняння кінетики хімічного та електрохімічного процесу знебарвлення плівок NiOOH в розчині 0.1 М NaOH в присутності невеликої кількості формальдегіду та при накладенні потенціалу показало, що хімічне знебарвлення відбувається за менший час, що підвищує їх швидкодію як електрохромного матеріалу.

Хемихромные свойства пленок NiOOH в растворах формальдегида

С.С. Фоманюк, В.О. Смілик, Г.Я. Колбасов

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03680, Украина, kolbasov@ionc.kiev.ua*

С целью разработки сенсорных и электрохромных материалов исследованы оптические свойства пленок NiOOH в растворах формальдегида. Исследование кинетики оптических преобразований показали, что за счет их химического взаимодействия происходит изменение окраски NiOOH. Установлено, что зависимость скорости изменения пропускания света $\Delta T/\Delta t$ от концентрации формальдегида линейна в диапазоне 0.5–20 ммоль/л. Из анализа циклических зависимостей электрохимического окисления Ni(OH)₂ до NiOOH и его восстановления под действием формальдегида показано, что определение концентрации формальдегида более 22 ммоль/л возможно по абсолютному значению пропускания света. Сравнение кинетики химического и электрохимического процесса обесцвечивания пленок NiOOH в 0.1 М NaOH показало, что химическое обесцвечивание формальдегидом протекает эффективнее и с в 1.5 раза большей скоростью.

Ключевые слова: хемихромный эффект, гидроксид никеля, формальдегид

Chemichromic properties of NiOOH films in formaldehyde solutions

S.S. Fomanyuk, V.O. Smilyk, G.Y. Kolbasov

*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Academician Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine, kolbasov@ionc.kiev.ua*

In order to develop sensory and electrochromic materials, the optical properties of NiOOH films in formaldehyde solutions were studied. At the interaction of these two substances, the NiOOH reduction to Ni(OH)₂ and the formaldehyde oxidation to formic acid is carried out. Therefore, NiOH is perspective to use in the form of thin films for express analysis of formaldehyde. The deposition of films was carried out by electrochemical reduction of nitrate ions on a cathode with formation of OH⁻, which interacts with Ni²⁺. The optical properties of the obtained films were studied using an assembled stand on the basis of a spectrophotometer C302 in solutions of formaldehyde. The stand allowed determining the kinetics of changing the color of the films in the presence of formaldehyde. The study of kinetics optical changes of NiOOH films in aqueous solution of formaldehyde showed that their chemical interaction changed NiOOH coloration. It has been that the dependence of the changes light transmission in time $\Delta T/\Delta t$ is linear in the concentration range of formaldehyde 0.5–20 mmol/l. Determination of formaldehyde concentrations less than 0.5 mmol/l requires 5 to 10 min as dependent on the content of formaldehyde in water. Definition of higher formaldehyde concentrations (22 mmol/l and more) is possible by the absolute value of light transmission. An analysis of cyclic dependences of electrochemical oxidation of Ni(OH)₂ to NiOOH and its recovery under influence of formaldehyde shown that the determination of the concentration of formaldehyde of more than 22 mmol/l is possible in the absolute value of light transmission. Comparing the kinetics of chemical and electrochemical decoloration of NiOOH films in 0.1 M NaOH has shown that chemical decoloration by the formaldehyde occurs faster. These properties of the NiOOH films can be used in the development of formaldehyde sensors and electrochromic devices.

Keywords: chemichromic effect, nickel hydroxide, formaldehyde

ЛІТЕРАТУРА

1. *Verschueren K.* Handbook of environmental data on organic chemicals, 2nd ed. – New York, Van Nostrand Reinhold, 1983. – P. 678–679.
2. *Zhang J., Shangguan L., Shaomin S., Chuan D.* Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde and Methanol on Ni(OH)₂/Ni Electrode // *Russ. J. Electrochem.* – 2013. – V. 49, N 9. – P. 888–894.
3. *Comini E.* Metal oxide nanowire chemical sensors: innovation and quality of life // *Mater. Today.* – 2016. – V. 19, N 10 – P. 559–567.
4. *Lyalin B.V., Petrosyan V.A.* Oxidation of Organic Compounds on NiOOH // *Russ. J. Electrochem.* – 2010. – V. 46, N 11. – P. 1199–1214.
5. *Monk P.M.S., Ayub S.* Solid-state properties of thin film electrochromic cobalt–nickel oxide // *Solid State Ionics.* – 1997. – V. 99, N 1–2. – P. 115–124.
6. *Fomanyuk S.S., Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya.* Kinetics of electrochromic process in thin films of cathodically deposited nickel hydroxide // *J. Solid State Electrochem.* – 2013. – V. 17, N 10. – P. 2643–2649.
7. *Araceli M.V.-H., Mendoza-Galván A.* Electrochromic Properties of Nanoporous α and β Nickel Hydroxide Thin Films Obtained by Chemical Bath Deposition // *J. Nano Res.* – 2014. – V. 28 – P. 63–72.

REFERENCES

1. *Verschueren K.* *Handbook of environmental data on organic chemicals.* 2nd ed. (New York: Van Nostrand Reinhold, 1983).
2. *Zhang J., Shangguan L., Shaomin S., Chuan D.* Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde and Methanol on Ni(OH)₂/Ni Electrode. *Russ. J. Electrochem.* 2013. **49**(9): 888.
3. *Comini E.* Metal oxide nanowire chemical sensors: innovation and quality of life. *Mater. Today.* 2016. **19**(10): 559.
4. *Lyalin B.V., Petrosyan V.A.* Oxidation of Organic Compounds on NiOOH. *Russ. J. Electrochem.* 2010. **46**(11): 1199.
5. *Monk P.M.S., Ayub S.* Solid-state properties of thin film electrochromic cobalt–nickel oxide. *Solid State Ionics.* 1997. **99**(1–2): 115.
6. *Fomanyuk S.S., Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya.* Kinetics of electrochromic process in thin films of cathodically deposited nickel hydroxide. *J. Solid State Electrochem.* 2013. **17**: 2643.
7. *Araceli M.V.-H., Mendoza-Galván A.* Electrochromic Properties of Nanoporous α and β Nickel Hydroxide Thin Films Obtained by Chemical Bath Deposition. *J. Nano Res.* 2014. **28**: 63.

Надійшла 22.06.2017, прийнята 25.01.2018