

**ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ДВУХПОЛЮСНИК —
ЭЛЕМЕНТ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**
**2. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ЭМИТТЕРА
ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПЛОСКО-ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКЕ
ПРОИЗВОЛЬНОЙ ПРОТЯЖЕННОСТИ**

В предыдущих работах авторов [1-4] рассмотрены вопросы аналитического моделирования процессов, возникающих в жидкой проводящей среде при электролизе ее постоянным напряжением, прикладываемым к плоскопараллельной ячейке произвольной протяженности достаточным для образования ион-радикальных состояний рабочего вещества, рекомбинация которых в глубине раствора может привести к образованию электронно-возбужденных состояний, излучательный переход из которых реализуется в виде квантов электрохемилюминесценции (ЭХЛ). В результате расчетов получены соотношения для координатно-временного распределения реагирующих частиц, сила фарадеевского тока при потенциостатическом электролизе, а также — предельно возможную интенсивность ЭХЛ в ячейках с произвольным расстоянием между электродами. Полученные соотношения позволили предсказать поведение соответствующих величин в реальном эксперименте. Следует отметить, что полученные аналитические выражения справедливы лишь для некоторых частных случаев — коэффициенты диффузии реагентов и продуктов электролиза практически равны между собой, константа скорости бимолекулярного обмена электроном — достаточно высока, реагирующие продукты являются достаточно стабильными и др. Более полную и достоверную информацию о кинетике процессов в ЭХЛ-элементе можно получить, используя численные методы расчета.

В общем случае движущими силами электролитического переноса как заряженных, так и нейтральных частиц в ЭХЛ-элементе при поляризации его ступенькой напряжения $\bar{E}(t)$ с амплитудой, достаточной для образования ион-радикальных форм вещества, являются внешнее электрическое поле напряженностью $\bar{E}(t) = \bar{E}(t)/d$, (d — протяженность ячейки), градиент электрохимического потенциала $\tilde{\mu}_i$ и скорость движения среды \bar{V} [5]. Возникающий гидродинамический поток частиц \bar{J} для изобарно-изохорических процессов подчиняется уравнениям Навье-Стокса

$$\frac{\partial \bar{V}}{\partial t} + (\bar{V} \nabla) \bar{V} = \nu \nabla^2 \bar{V} + \frac{1}{\rho} \bar{E}(t), \operatorname{div} \bar{V} = 0 \quad (1)$$

и уравнениям переноса массы i -го компонента [6]

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} + \operatorname{div} \bar{J}_i \pm I_i \pm I_{ij} &= 0; \\ \bar{J}_i &= -RTU_i C_i \operatorname{grad} \tilde{\mu}_i + C_i \bar{V}; \\ \tilde{\mu}_i &= \mu_i + Z_i F \phi, \end{aligned} \quad (2)$$

а также уравнению Пуассона для электрического поля в ячейке

$$\operatorname{div} \bar{E} = \frac{4\pi r q}{\epsilon_0}, \quad q = \sum_j Z_j C_j, \quad (3)$$

где ρ — плотность среды, ν — кинематическая вязкость, C_i — концентрация i -й компоненты раствора, U_i — ее электролитическая подвижность, μ_i — химический потенциал, $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, $a_i = f_i C_i$ — активность ионов, f_i — коэффициент активности, Z_i — заряд частицы, ϕ — внутренний электрический потенциал, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость среды, F —

постоянная Фарадея, I_j и I_{ij} — источники или стоки субстанции. Все переменные величины являются функциями координат и времени. Источники частиц (знак +) и стоки (знак -), порождаемые взаимодействием с другими частицами, будут характеризоваться либо временем жизни субстанции τ_j , либо константой скорости образования k_j , а процессы ион-радикальной рекомбинации I_{ij} - бимолекулярной константой скорости K_{bi} , так что уравнение переноса массы, в общем случае, будет иметь вид:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_i - \frac{C_i}{\tau_i} \pm K_{bi} C_i C_j \pm k_i C_i = 0. \quad (4)$$

Сила тока электролиза определяется как результирующий поток, через сечение произвольной поверхности S , всех носителей заряда:

$$i(t) = nFS \sum_j Z_j J_j. \quad (5)$$

Для исследуемой многокомпонентной системы в не перемешиваемых растворах ($\vec{V} = 0$) в случае одномерной задачи, система дифференциальных уравнений переноса заряда и массы принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C^+}{\partial t} - RTU_{C^+} C^+ \frac{\partial \tilde{\mu}_{C^+}}{\partial x} - \frac{C^+}{\tau_+} - K_{bi} C^+ C^- &= 0; \\ \frac{\partial C^-}{\partial t} - RTU_{C^-} C^- \frac{\partial \tilde{\mu}_{C^-}}{\partial x} - \frac{C^-}{\tau_-} - K_{bi} C^+ C^- &= 0; \\ \frac{\partial C^*}{\partial t} - RTU_{C^*} C^* \frac{\partial \tilde{\mu}_{C^*}}{\partial x} - \frac{C^*}{\tau^*} + K_{bi} C^+ C^- &= 0; \\ \frac{\partial B^+}{\partial t} - RTU_{B^+} B^+ \frac{\partial \tilde{\mu}_{B^+}}{\partial x} &= 0; \\ \frac{\partial B^-}{\partial t} - RTU_{B^-} B^- \frac{\partial \tilde{\mu}_{B^-}}{\partial x} &= 0; \\ C^+ + C^- + C^* + C_g = C_0, B^+ + B^- = B_0; \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi F}{\epsilon_0} (Z_{C^+} C^+ + Z_{C^-} C^- + Z_{B^+} B^+ + Z_{B^-} B^-) \end{aligned} \quad (6)$$

где C^+, C^-, C^*, C_g и C_0 - концентрации катион-, анион- радикалов, эмиттера ЭХЛ, молекул в основном состоянии и исходная концентрация люминофора A , B^+, B^-, B_0 - концентрации ионов электролита фона, общая концентрация B .

В качестве электролита фона используются вещества, область потенциалов разряда которых больше области разряда исследуемого вещества, так что ионы B практически не участвуют в гетерогенных реакциях переноса электрона и не вносят вклад в общую сумму протекающего фарадеевского тока, т.е. $i_B = nSF (Z_{B^+} J_{B^+} - |Z_{B^-} J_{B^-}|) = 0$. В этом случае для градиента потенциала можно получить соотношение вида:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{RT}{nF} \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{a_{B^-}^{t_{B^-}}}{a_{B^+}^{t_{B^+}}}, \quad (7)$$

или $\varphi(x) = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{B^-}^{t_{B^-}}}{a_{B^+}^{t_{B^+}}} \right)$, где a_{B^-}, a_{B^+} - активность ионов электролита, t_{B^-}, t_{B^+} - нормированные на величину заряда числа переноса анионов и катионов электролита. Полученные соотношения показывают, что даже в отсутствии тока разряда электролита создается градиент потенциала, который зависит от логарифма отношения активностей ионов электролита. Известно, что наибольшей активностью они обладают в пределах дебаевской длины λ^2 [7]:

$$\lambda^2 = \frac{8\pi F^2 B_0}{\varepsilon_0 RT}, \quad (8)$$

которая для обычно используемых концентраций $B_0 \approx 10^{-3} - 10^{-1}$ моль/л составляет десятки ангстрем, т.е. лишь в пределах плотной части двойного электрического слоя (ДЭС) наблюдается значительный градиент потенциала, где возможно протекание процессов разряда рабочего вещества в электрическом поле напряженностью порядка $10^5 - 10^6$ В/см [7]. За пределами плотной части ДЭС активности ионов электролита практически равны между собой, так что согласно (7) $\partial \varphi / \partial x \rightarrow 0$ и $\varphi \rightarrow \varphi_0$, т.е. присутствие ионов электролита необходимо для создания условий разряда рабочего вещества и ионного транспорта электричества. В дальнейшем будем считать, что $B_0 \gg C_0$ и процессы миграции - подавлены, так что движущими силами процессов переноса заряда остаются градиент химического потенциала соответствующей компоненты ЭХЛ — реакции. С целью упрощения расчетов исследуется поведение однозарядных ион - радикалов ($|Z_i| = 1$) в сильно разбавленных растворах ($C_0 \ll 10^{-3}$ моль/л), так что скорость переноса массы в основном будет лимитироваться процессами диффузионного транспорта. Для данного случая подвижность частиц подчиняется уравнению Нернста - Эйнштейна [7] $U_i = D_i / RT$, где D_i — коэффициент диффузии. Система уравнений (6) может быть трансформирована к виду:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C^+}{\partial t} &= D_+ \frac{\partial^2 C^+}{\partial x^2} - K_{bi} C^+ C^- - \frac{C^+}{\tau_+}; \\ \frac{\partial C^-}{\partial t} &= D_- \frac{\partial^2 C^-}{\partial x^2} - K_{bi} C^+ C^- - \frac{C^-}{\tau_-}; \\ \frac{\partial C^*}{\partial t} &= D_* \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} + K_{bi} C^+ C^- - \frac{C^*}{\tau_*}; \\ C^+ + C^- + C^* + C_g &= C_0 \end{aligned} \quad (9)$$

с начальными и граничными условиями:

$$\begin{aligned} t = 0 : 0 \leq x \leq d, C^+(x, 0) = C^-(x, 0) = C^*(x, 0) = 0; \\ t > 0 : x = 0, C^+(0, t) = C_0, C^-(0, t) = C^*(0, t) = 0; \\ x = d, C^+(d, t) = 0, C^-(d, t) = C_0, C^*(d, t) = 0, \end{aligned}$$

которые отражают тот факт, что в системе реализуется случай протекания предельных токов в условиях потенциостатического электролиза.

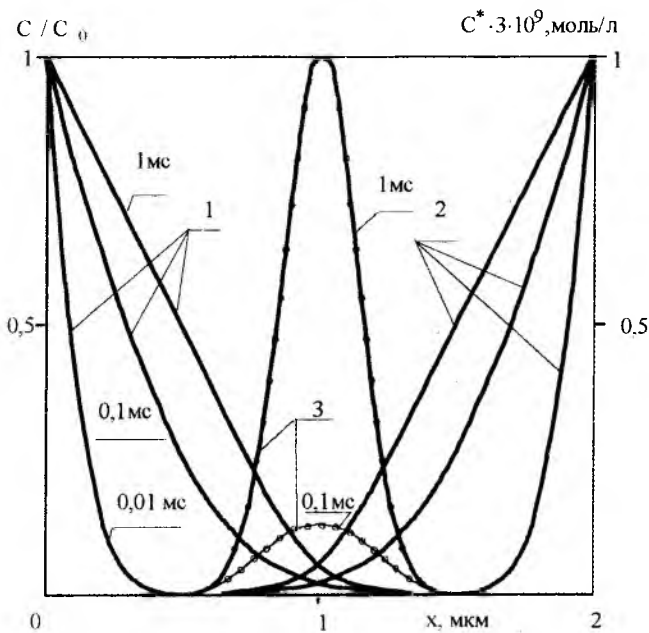


Рис. 1

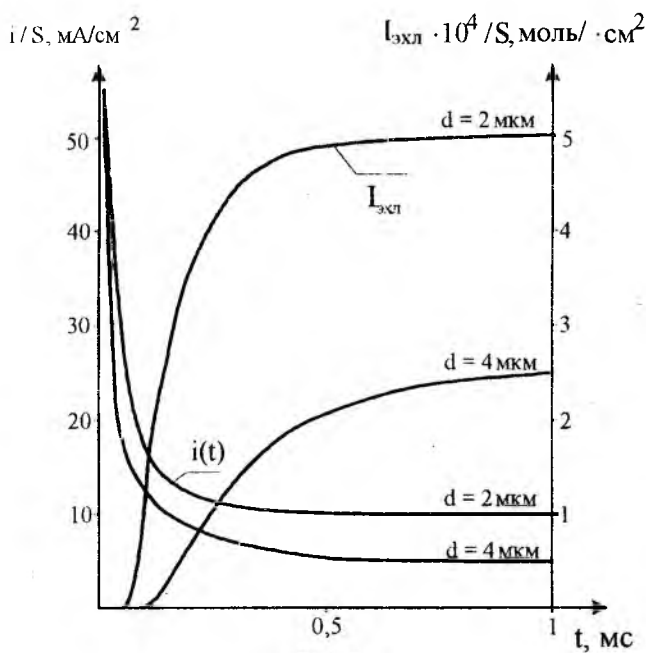


Рис. 2

Поставленную задачу для уравнений параболического типа с источниками как на границе, так и в глубине раствора, осложненных межмолекулярным взаимодействием с переносом заряда между противоположно-заряженными частицами, целесообразно решать численными методами (методы конечных разностей) разработанных для задач данного типа [8]. В качестве дискретного аналога приведенных уравнений, использовалась система разностных уравнений составленных по неявной схеме (схема Кранка - Николсона), решение которых находилось методом прогонки, реализованного на языке Турбо - Паскаль (версия 6). Критерием достоверности численных результатов служили данные эксперимента [9] и значения предельного тока и интенсивности ЭХЛ, рассчитанные по соотношениям, приведенным в первой части данной работы.

На рис. 1 приведено координатно - временное распределение ион - радикалов и эмиттера ЭХЛ для $\tau_i \rightarrow \infty$, из которого видно, что с ростом длительности электролиза электрогенерированные частицы проникают в глубь раствора и вступают в гомогенные реакции переноса электрона с образованием электронно - возбужденного состояния одной из реагирующих частиц вблизи центра ячейки. Временные поведения интенсивности ЭХЛ и фарадеевского тока электролиза в ячейке, протяженностью d , иллюстрируются рис. 2. Как видно, в начальные моменты воздействия поляризующего напряжения, происходит быстрое изменение силы тока, полностью подчиняясь соотношению:

$$i(t) = \frac{nFsDC_0}{d} \left[\vartheta_0 \left(0, \frac{tD}{d^2} \right) + \vartheta_0 \left(\frac{1}{2}, \frac{tD}{d^2} \right) \right], \quad (10)$$

где $\vartheta_0(v, x)$ - тэта-функция [10] с последующим выходом на стационарное значение:

$$i_{cm}^{np} = 2FsDC_0 / d. \quad (11)$$

В то же время интенсивность ЭХЛ развивается с некоторой задержкой во времени, вероятно обусловленной конечной скоростью доставки реагирующих частиц в зону реакции и также стремится к своему предельному значению

$$I_{ЭХЛ}^{np} = 2\varphi_{ЭХЛ}sDC_0 / d. \quad (12)$$

Между временами установления стационарных режимов тока электролиза и интенсивности ЭХЛ существует связь $i_{ЭХЛ}^{cm} \approx \pi i_i^{cm}$. Следует отметить, что с увеличением расстояния между рабочими электродами наблюдается снижение как $I_{ЭХЛ}$, так и i .

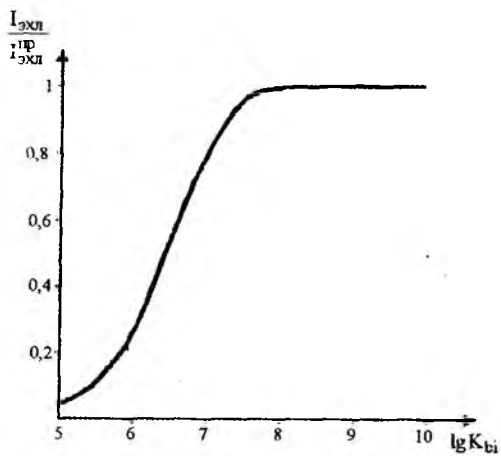


Рис. 3

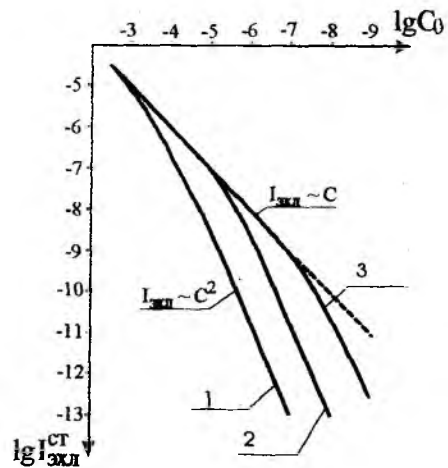


Рис. 4

Влияние величины константы скорости бимолекулярных процессов переноса электронов K_{bi} показано на рис.3. Как видно, что лишь для достаточно больших значений $K_{bi} > 10^7$ л/моль·с интенсивность ЭХЛ практически не зависит от величины последней. В том же случае, когда толщина кинетического реакционного слоя δ становится сравнимой с величиной d — ожидается снижение $I_{ЭХЛ}$ обусловленное, очевидно, участием электрогенерированных частиц в электродных реакциях с противоположно заряженным электродом и низкой эффективностью процессов парных рекомбинаций.

Концентрационная зависимость интенсивности свечения (рис.4) подчиняется либо линейному закону, либо квадратичному в зависимости от отношения d/δ . Когда толщина кинетического реакционного слоя приближается к размерам ЭХЛ - ячейки и $d/\delta \leq 7$, то зависимость — квадратичная если $\delta \rightarrow 0$ ($K_{bi} \rightarrow \infty$), то — линейная.

Наиболее сложные проявления в поведении как электрогенерированных частиц, так и эмиттера ЭХЛ наблюдаются при конечных временах жизни ион-радикалов (τ_+, τ_-). Очевидно, что уменьшение времени жизни одной из реагирующих частиц приведет к асимметричному распределению их концентраций по длине ЭХЛ - ячейки. Более коротко живущие частицы будут сосредоточены вблизи той поверхности электрода, вблизи которой они генерируются. Вблизи этой же поверхности будет сосредоточено распределение эмиттера ЭХЛ, вследствие чего увеличивается время разгорания свечения, что обусловлено увеличением времени диффузионного транспорта частиц в зону рекомбинации и, как следствие, почти двукратный рост времени задержки в развитии свечения. Вышесказанное иллюстрируется рисунками 5 — 7, где приведены как координатное распределение реагентов и продуктов ЭХЛ-реакций, так и процесс развития интенсивности ЭХЛ. При этом наблюдается снижение интенсивности свечения, вызванное стоками

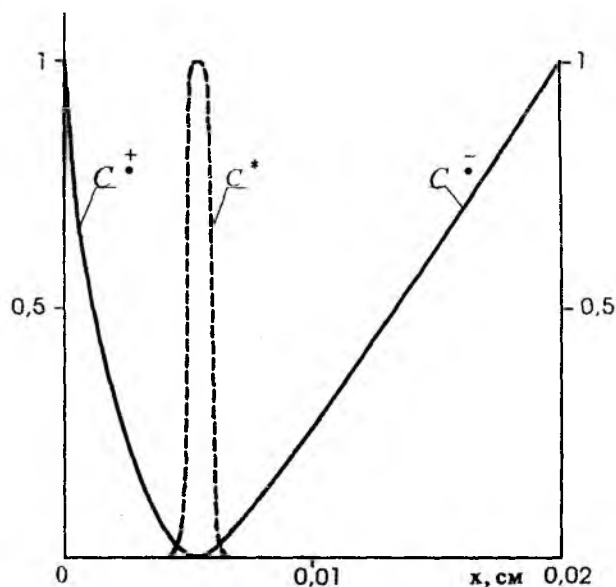


Рис. 5

в системе (необратимая гибель электрогенерированных частиц с характеристическими временами τ_+, τ_-). В случае, когда $\tau_+ = \tau_-$, время задержки в развитии свечения практически не зависит от величин последних, а лишь изменяется амплитуда свечения. Последнее заметно сказывается для глубин проникновения l , значительно меньших $d/2$. Так для $D = 3,1 \cdot 10^{-6}$ см²/сод = $2 \cdot 10^{-2}$ см [9] существен-

ное снижение интенсивности ЭХЛ следует ожидать для времен жизни $\tau < 30$ с, что подтверждается данными расчета (рис. 6) и подчиняется соотношению вида:

$$I_{\text{ЭХЛ}} = \varphi_{\text{ЭХЛ}} C_0 s \sqrt{D/\tau} \cdot \text{cosech}\left[d/(2\sqrt{D\tau})\right]. \quad (13)$$

Если же время жизни одной из реагирующих частиц достаточно для преодоления всей протяженности ячейки, то не наблюдается значительного изменения в интенсивности свечения. Заметно лишь влияние на время разгорания свечения и, как следует из данных рис. 6, свечение может прижигаться к той поверхности, где генерируются менее стабильные ион - радикалы. Последнее подтверждается визуальным наблюдением за свечением в тонких слоях [9], где отмечено, что в зависимости от состава среды, а следовательно и параметров, влияющих на времена жизни частиц, свечение сосредотачивалось у различных поверхностей рабочих электродов.

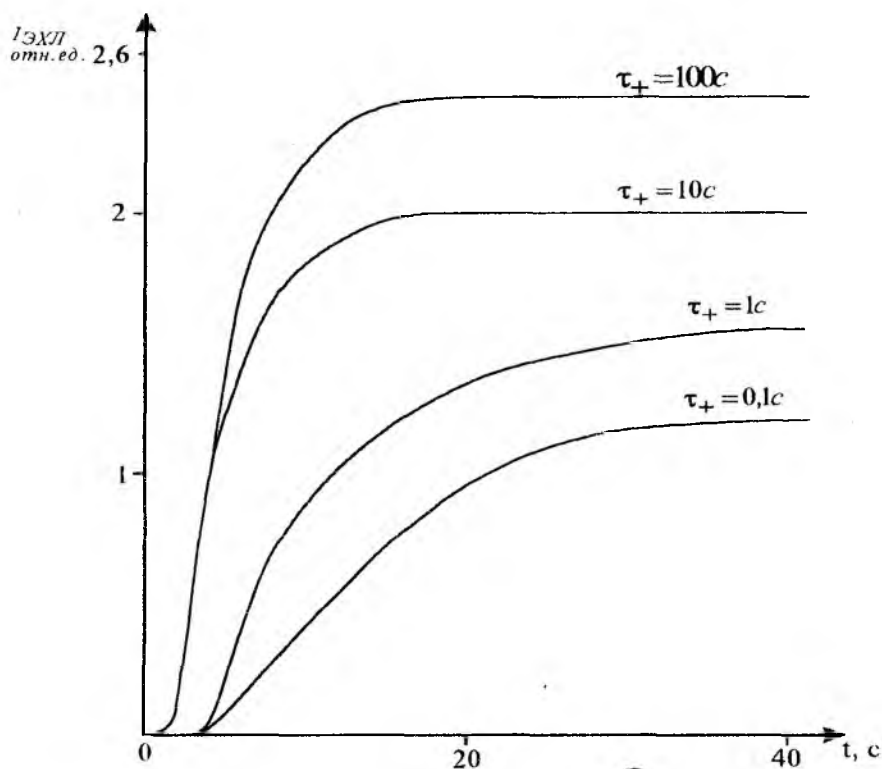


Рис. 6

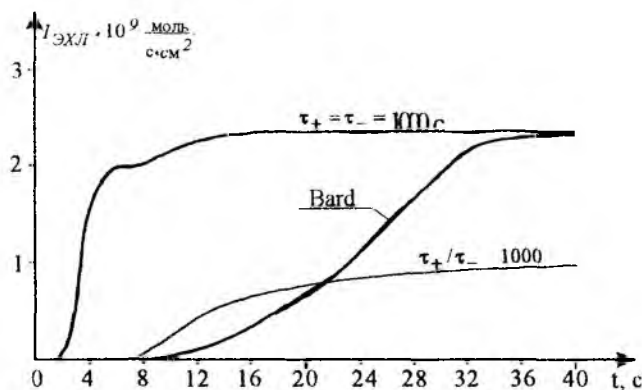


Рис. 7

В заключение отметим заметное различие во временах разгорания интенсивности свечения полученных в наших расчетах и данных эксперимента [9] (см. рис. 7), что, вероятно, обусловлено следующими причинами. Во-первых, расчеты проведены для потенциостатического электролиза без

учета времени формирования ДЭС ионами электролита фона, последние могут вносить заметный вклад в задержку во времени развития интенсивности свечения. Во-вторых, отсутствует информация о временах жизни ион - радикальных состояний реагирующих частиц в условиях конкретного эксперимента, что не учтено в расчетах. И в-третьих, в наших расчетах рассматривался механизм образования эмиттера ЭХЛ непосредственно в реакциях ионного обмена между ион - радикалами, минуя промежуточные стадии - например - консервации частиц либо ионами электролита, либо полярными молекулами растворителя, что может внести заметный вклад в значение величины времени разгорания интенсивности ЭХЛ. Так, проведенный нами расчет с участием частиц в триплетном состоянии не вносит заметного вклада в рассматриваемую величину. Однако учет других механизмов образования электронно - возбужденных состояний, возможно, позволит более точно описать процесс развития свечения в ячейках конечной протяженности.

Список литературы: 1. Головенко В.М., Рожницкий Н.Н., Свирь И.Б. Журнал прикладной спектроскопии. 1989. Т. 51. С. 773-777. 2. Бых А.И., Свирь И.Б. // Электромагнитные волны и электронные системы. (Россия, Москва) 1998, № 4. С. 37-42. 3. Svir I.B. and Golovenko V.M. // Inter. Conference on Reactive Intermediates and Reaction Mechanisms, July 12-17, 1998, Ascona, Switzerland. Book of Abstracts, p. 86. 4. Svir I.B., Rozhitskii N.N. and Bykh A.I. / 191-st Meeting of ESC - Montreal (Canada), 4-9 May, 1997. Book of Abstracts. P. 863. 5. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука. 1972. 343с. 6. Лыков А.В. Тепломассообмен: (Справочник). М.: Энергия. 1978. 480 с. 7. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М. Мир. 1977. 471 с. 8. Самарский А.А. Введение в теорию разностных схем. М. 1971. 550 с. 9. Brilmyer G.H., Bard A.J. // J. Electrochem. Soc. 1980. Vol. 127. N 1. P. 104-110. 10. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М. 1970. С. 720.

*Харьковский государственный технический
университет радиоэлектроники*

Поступила в редколлегию 17.06.99