

## ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

В. А. ЖИВНОВ и И. Ю. РУМЯНЦЕВ  
Институт физики АН БССР, Минск

(Поступило в редакцию 1 сентября 1976 г.)

Приведены результаты исследований люминесценции растворов красителей при возбуждении постоянным током. Показано, что наиболее вероятным является механизм непосредственного возбуждения молекул прямым электронным ударом. Возбуждающие электроны эмитируются катодом и ускоряются электрическим полем двойного слоя. Приведены теоретические расчеты, подтверждающие предполагаемый механизм.

### *Введение*

Явление электрохемилюминесценции (ЭХЛ) известно уже более 10 лет и механизм процессов, приводящих к возникновению свечения при биполярном электрическом возбуждении, в основном ясен. Изучены основные реакции, ведущие к ЭХЛ, определен квантовый выход целого ряда систем [1, 2, 3]. Однако, практически отсутствуют работы по исследованию и объяснению ЭХЛ, наблюдающейся при электролизе раствора постоянным током. Очевидно, что возможность ион-радикальной рекомбинации в этом случае невелика из-за отсутствия в приэлектродной области радикала противоположного знака, и для объяснения возникновения свечения требуется самостоятельный механизм.

В данной работе мы провели исследования люминесценции антрацена, 9,10-дифенилантрацена (ДФА), рубрена, родамина 6G, 1,5-дифенил-3-стирил-пиразолина (ДФСП) в режиме постоянного тока.

### *Эксперимент*

Для исследований применялась прямоугольная кварцевая кювета с платиновыми плоскими электродами ( $5 \times 15$  мм). Растворителями служили ацетон, *N, N*-диметилформамид (ДМФ), ацетонитрил, которые чистились по известным методикам [4, 5, 6]: В качестве фоновых электролитов использовались свежепрокаленный LiCl и высушенный при температуре  $75^\circ\text{C}$  перхлорат тетрабутиламмония (ПТБА). Интенсивность свечения регистрировалась запоминающим осциллографом С8—1 с помощью фотоэлемента типа ФЭУ—79.

### Результаты

Все исследованные красители, дающие свечение при биполярном электрическом возбуждении, а также родамин 6G, люминесцируют при возбуждении постоянным током. Свечение возникает на катоде в тонком приэлектродном слое. Наблюдение зоны люминесценции в оптическую систему с 130-кратным увеличением не позволило разрешить эту область. Спектр люминесценции

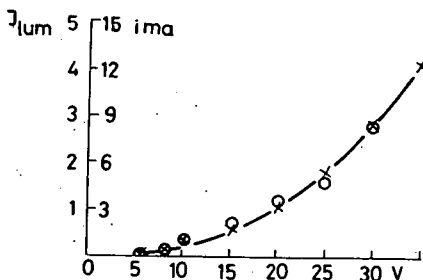


Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения (O) и тока (X) от напряжения в растворе антрацена ( $10^{-3}$  М) в диметилформамиде с фоновым электролитом ПТБА ( $5 \cdot 10^{-2}$  М).

совпадает со спектром излучения, полученным при фотовозбуждении. По мере увеличения напряжения интенсивность свечения возрастает. При напряжениях 10—15 в люминесценцию антрацена ( $10^{-3}$  М) в ДМФ с LiCl в качестве фонового электролита ( $5 \cdot 10^{-2}$  М) можно без труда наблюдать при дневном свете. На рис. 1 показаны зависимости электрического тока и интенсивности люминесценции от напряжения на электродах. Эти зависимости носят экспоненциальный характер. Насыщение раствора гелием или кислородом приводит к резкому уменьшению интенсивности свечения. Кислород тушит люминесценцию

практически полностью, а гелий на 50—60%. При электролизе раствора, в котором содержится несколько люминофоров (рубрен, ДФСР, антрацен), при низких напряжениях ( $\sim 1,5$  в) появляется флуоресценция рубрена. По мере увеличения напряжения спектр свечения сдвигается в сторону коротких волн, т. е. последовательно появляется люминесценция ДФСР и антрацена.

### Обсуждение

Механизм возникновения люминесценции при электролизе раствора постоянным током уже не укладывается в рамки модели ионрадикальной аннигиляции. Свечение возникает на катоде сразу после подачи напряжения на электроды, тогда как диффузионные процессы не в состоянии обеспечить столь быструю доставку анионов в зону реакции. Проводившееся обезгаживание раствора исключает вероятность хемилюминесцентной реакции люминофоров с кислородом. Очевидно, нельзя всерьез принимать и возможность радиационного взаимодействия растворенных люминофоров с примесями, так как свечение наблюдается в разных растворителях и интенсивность практически не зависит от степени очистки растворителя, электролита и флуоресцирующего вещества. С другой стороны, результаты экспериментов показывают, что интенсивность света возрастает экспоненциально с возрастанием приложенного напряжения, что интенсивность связана с электропроводностью раствора и что спектры люминесценции типичны для растворенных флуоресцирующих молекул. Эти экспериментальные характеристики сходны по природе с характеристиками электролюминесценции, наблюдаемой в твердых

органических фосфорах и диэлектрических жидкостях. Таким образом вполне вероятно, что флуоресценция, возникающая на катоде при электролизе раствора постоянным током, вызывается возбуждением молекул люминофоров энергетическими электронами.

Элементарные электрохимические акты можно рассматривать как процессы, вызываемые электрическими полями высокой напряженности. Эти поля возникают в результате формирования на границе металла и жидкой среды двойного электрического слоя и достигают значения  $10^7$ — $10^8$  в/см, т. е. величины того же порядка, что и внутримолекулярные поля. Следовательно, на аноде с достаточной большой вероятностью может происходить автоионизация молекул деполаризатора, достигших двойного слоя. На катоде электрическое поле такой напряженности приведет к более или менее интенсивной холодной эмиссии электронов из металла. К тому же, за счет сольватации эмиттируемых электронов выигрывается дополнительная энергия [1—3], что приводит к заметному снижению работы выхода по сравнению с вакуумом, и, следовательно, к облегчению процесса холодной эмиссии.

Инжектируемые электроны ускоряются полем двойного слоя и приобретают некоторую энергию. В растворе эта энергия может быть потеряна за счет целого ряда процессов, связанных с взаимодействием с молекулами растворителя, люминофора и ионами электролита. В частности, электроны могут рекомбинировать с положительно заряженными частицами, прилипнуть к молекулам деполаризатора, образуя отрицательные ионы, участвовать в возбуждающих столкновениях с молекулами растворителя или люминофора. В этом случае молекулы поглощают энергию свободных электронов и переходят в высшее электронно-колебательное состояние, приводящее к флуоресценции или диссоциации. При соответствующих условиях электроны могут сольватироваться и уже в сольватированном состоянии вступать в различные реакции.

Разумеется, сделать количественную оценку энергии инжектируемых из металла в раствор электронов трудно. Однако, зная спектры поглощения исследованных нами люминофоров и, следовательно, квантовые значения энергии, необходимой для их возбуждения, можно говорить о присутствии в прикатодном пространстве электронов с энергией порядка нескольких электронвольт. Если в растворе присутствует несколько разных люминофоров, то первыми должны возбуждаться вещества с меньшей энергией поглощения. По мере увеличения напряжения на электродах, инжектируемые электроны будут получать более высокую энергию и спектр свечения смеси должен сдвигаться в синюю область. Такая зависимость и наблюдается на эксперименте.

Насыщение раствора кислородом или гелием приводит к эффективному захвату свободных электронов молекулами кислорода или к уменьшению электронной температуры инжектируемых электронов в результате упругих соударений с молекулами He, т. е. к падению интенсивности свечения.

Очевидно, что не все электроны, испущенные катодом, произведут возбуждение электронного уровня молекулы. Для этого нужны электроны с энергией  $E_0$  не меньшей, чем энергия низшего возбужденного состояния люминофоров. Конечно, возбуждение может быть и не прямым: сначала могут возбуждаться молекулы растворителя, от которых энергия возбуждения может быть передана молекулам люминофора. Если обозначить через  $D$  вероятность всех процессов, приводящих к испусканию света, то интенсивность люминес-

ценции будет пропорциональна следующему выражению:

$$I = D \cdot n \int_{E_0}^{\infty} \varepsilon(E) dE, \quad (1)$$

где  $n$  — равновесная плотность электронов,  $\varepsilon(E)$  — функция распределения энергии электронов за пределами двойного слоя.

Очевидно, в стационарном режиме

$$\frac{dn}{dt} = N - \alpha n_0 n - \eta n - \delta n = 0, \quad (2)$$

где  $N$  — число электронов, выходящих в раствор в единицу времени с единицы поверхности катода;  $\alpha$  — коэффициент рекомбинации электронов с положительными ионами,  $n_0$  — концентрация положительных ионов,  $\eta$  — коэффициент «прилипания» электронов к молекулам жидкости и люминофора с образованием отрицательных ионов и  $\delta$  — коэффициент, связанный с сольватацией электронов. Отсюда:

$$n = \frac{N}{\alpha n_0 + \eta + \delta} = \frac{N}{P}, \quad (3)$$

$N$  можно определить из уравнения Фаулера-Нордгейма для тока автоэлектронной эмиссии ( $j$ ):

$$N = \frac{j}{\lambda \cdot x} = \frac{Bx}{\lambda} e^{\left(-\frac{A}{x}\right)}, \quad (4)$$

где  $\lambda$  — удельная проводимость раствора,  $x$  — напряженность поля двойного слоя;  $A$  и  $B$  — константы в уравнении Фаулера-Нордгейма.

Толщину плотной части двойного слоя  $d$  можно считать постоянной и

заменить  $x$  на  $\frac{U}{d}$ , где  $U$  — напряжение на электродах. В качестве функции распределения можно воспользоваться функцией Максвелла. Тогда

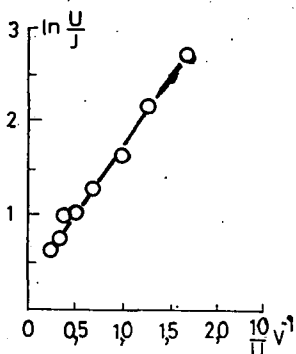


Рис. 2. Зависимость отношения  $\ln \frac{U}{10}$  от  $\frac{10}{U}$  (сплошная кривая) и экспериментальные значения ( $\odot$ ) для раствора антрацена ( $10^{-2}$  М) в диметилформамиде с фоновым электролитом ПТБА ( $5 \cdot 10^{-2}$  М).

$$I = \frac{D \cdot B \cdot \varepsilon \cdot U \cdot e^{-\frac{Ad}{U}}}{\lambda \cdot d \cdot P} \int_{E_0}^{\infty} c \cdot e^{-\frac{E}{kT}} dE, \quad (5)$$

$$I = \text{const} \cdot U \cdot e^{-\left(\frac{C}{U}\right)}, \quad (6)$$

$$\text{где } \text{const} = \frac{D \cdot B \cdot C}{\lambda \cdot d \cdot P \cdot k \cdot T} e^{-\frac{E_0}{kT}}. \quad (7)$$

Таким образом, если процесс контролируется холодной эмиссией электронов из катода, то зависи-

мость  $\ln \left( \frac{U}{I} \right)$  от  $\frac{1}{U}$  должна быть линейной. На рис. 2 точками показаны значения, полученные из эксперимента и приведена теоретическая кривая. Налицо удовлетворительное согласие поведения теоретической и экспериментальной зависимостей.

### Заключение

Результаты исследований, а также соответствие экспериментальных данных теоретическим расчетам свидетельствуют в пользу механизма катодной эмиссии. Появление свечения люминофоров при электролизе постоянным током, как нам кажется, служит доказательством существования в растворе свободных электронов, обладающих энергией, достаточной для возбуждения электронно-колебательных уровней молекул.

\* \* \*

Авторы благодарят *А. Н. Рубинова* и *В. И. Томина* за поддержку и обсуждение работы.

### Литература

- [1] *Faulkner, L. R., H. Tachikawa, A. J. Bard*: J. Am. Chem. Soc. **94**, 691 (1972).
- [2] *Keszthelyi, C. P.*: J. Electrochem. Soc. **120**, 40 (1973).
- [3] *Keszthelyi, C. P., N. E. Tokel-Takworyan, A. J. Bard*: Anal. Chem. **47**, 249 (1975).
- [4] *Coetsee, J. F., W.-S. Siao*: Inorg. Chem. **2**, 14 (1963).
- [5] *Thomas, A. B., E. G. Rochow*: J. Am. Chem. Soc. **79**, 1843 (1957).
- [6] *Coetsee, J. F., G. P. Cunningham, D. K. McGuire, G. R. Padmanabhan*: Anal. Chem. **34**, 1139 (1962).

## THE ELECTROCHEMILUMINESCENCE OF WATERLESS DYE SOLUTIONS IN ELECTROLYSIS

*V. A. Zhivnov and I. Yu. Rumyanchev*

The results of investigation of direct current excited luminescence of dye solutions are described. It is shown, that direct excitation of molecules by electron collision is most probable. Exciting electrons are emitted by the cathode and accelerated by a double layer electric field. Some theoretical calculations are given to corroborate the assumed mechanism.