

Висновки.

Отже, за результатами проведених досліджень встановлено, що наявність сферичних нано- та мікронеоднорідностей в дослідних кальційсилікофосфатних стеклах призводить до крапельної ліквідації, яка є більш вигідною, аніж стабільна кристалізація для реалізації тонкодисперсної кристалізації скла.

Список літератури: 1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы. Методы получения и свойства / Гусев А.И. – Екатеринбург.: УрОРАН, 1998. – 198 с. 2. Суздалев И.П. Физико-химия кластеров, структур и материалов / Суздалев И.П. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с. 3. Минько Н.И. История развития и основы технологии стекла: учебное пособие / Н.И. Минько, В.М. Нарцев, Мелконян Р.Г. – Белгород.: Изд-во БГТУ, 2008. – 396 с. 4. Лесовик В.С. О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» / В.С. Лесовик, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2006. – № 9. – С.18 – 20. 5. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / под ред. д-ра техн. наук Б.Г. Варшала.– Л.: Наука, 1991. – 275 с.

Надійшла до редколегії 22.07.10

УДК 533.379:544.6

Є.П. КОВАЛЬЧУК, докт. хім. наук,

О.В. РЕШЕТНЯК, канд. хім. наук, ЛНУ ім. Івана Франка, м. Львів

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ В МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ

Досліджено електрохемілюмінесценцію (ЕХЛ) під час відновлення пероксодисульфатів та бензендіазоній тетрафторбориду (ДАС). Показано, що спектральний склад свічення дозволяє встановити природу і склад оксидного поверхневого шару. Аналізом зміни інтенсивності ЕХЛ за відновлення ДАС в присутності вінілових мономерів знайдені константи акцептування, які характеризують реакцію ініціювання полімеризації.

Electrochemiluminescence (ECL) during reduction of peroxydisulfates and benzendiazonium tetrafluoroborate (DAS) has been studied. From the ECL spectrum the nature and composition of phase oxides were determined. By analysis the intensity during reduction DAS in the presence and absence vinyl monomers the acceptance constants were obtained.

Взаємодія речовини з фотонами (електромагнітним полем) може супроводжуватися заломленням, розсіюванням чи поглинанням світла. Кількісний аналіз вторинних процесів дає цінну інформацію про стан і процеси в системах, що широко використовується у фізико-хімічних дослідженнях. З другого боку, речовина, при дії на неї фізичних чинників або протікання хімічних

(електрохімічних) чи біологічних процесів, може стати джерелом випромінювання (люмінесценції) у вигляді хемо-, біо-, електрохемілюмінесценції, триболюмінесценції, катодолюмінесценції і т.д.

Явища хемі- і її різновиду – електрохемілюмінесценції (ЕХЛ) інтенсивно досліджуються і широко використовуються [1]. На їх основі створені хемо- і біосенсорні системи, системи запису і відтворення інформації, хімічні дисплеї тощо [2].

Однак можливості цього феномену далеко не вичерпані.

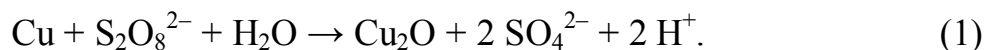
Хемі- і, особливо, електрохемілюмінесценція дає змогу цільово і контролювано впливати на стан компонентів системи і процеси, що в ній протікають, не лише шляхом вибору початкових концентрацій та зміни співвідношень їх кількостей, часу контакту, природи середовища, температури, але й величини електродного потенціалу, струму поляризації, режимів електролізу.

Тому метою даної роботи було використання феномену ЕХЛ для аналізу стану електродної поверхні, процесів вільнорадикальної полімеризації вінілових мономерів і функціоналізації поверхні металів, вуглецю та кремнію. Емітерами світлового випромінювання були реакції електрохімічного відновлення пероксодисульфатів (ПДС) лужних металів і амонію та солей арендіазонію (ДАС) [3].

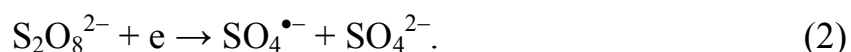
Експериментальна частина. Пероксодисульфати використовували марки «х.ч.» без додаткової очистки. Акриламід очищали прекристалізацією з водно-етанольної (1 : 4) суміші з наступною вакуумною сублімацією у спеціально виготовленому субліматорі. Акрилонітрил, метилакрилат, стирол очищали перегонкою з дефлегматором з 10 теоретичними тарілками і відбирали середні фракції з постійною температурою кипіння. Синтез і очистку ДАС здійснювали за відомою методикою [4]. Як катодні матеріали використовували Fe, Co, Ni, Mo, In, Cu, Al, Mg, Si та Zn. Вміст домішок не перевищував 0.01 %. Електрохімічна чарунка була виготовлена з тефлонового блоку. Робочий електрод змінюваного типу закріплювався в тефлоновій обоймі. Допоміжний платиновий електрод розміщався під кутом 90° відносно робочого. Електродом порівняння використовували насичений хлорсрібний. Катодний простір відділявся від анодного фільтром Шотта 200. Детально пристрій для дослідження інтенсивності і спектрального складу ЕХЛ описано у [5].

Експериментальні дані та їх обговорення. Катодна поляризація електродів з Cu, In, Mo, Al, Zn, Ni, Fe та Mg у водних розчинах пероксодисульфа-

тів супроводжується емісією світлових потоків. За цих умов на поверхні металічної фази формується оксидний напівпровідниковий шар. У випадку мідного електрода утворення мідь(I) оксиду внаслідок окиснення поверхневих атомів міді відбувається відповідно до схеми



За досягнення потенціалу відновлення іонів $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ електрони зони провідності переходять на аніони з утворенням аніон-радикалів $\text{SO}_4^{\bullet-}$:



Рівень енергії радикал-аніонів $\text{SO}_4^{\bullet-}$ становить 3,4 еВ, що набагато нижче порівняно з енергією верхнього краю валентної зони Cu_2O (1,85 еВ).

Тому можливе виривання електронів валентної зони з інжекцією електронної дірки:



Електрон-діркова рекомбінація приводить до випромінювання кванта енергії



Енергія світла визначається шириною забороненої зони $E_g = E_c - E_v$, де E_c і E_v – енергії нижнього краю зони провідності та верхнього краю валентної зони, відповідно. Використовуючи частоти, що відповідають довжинам хвиль максимумів інтенсивності випромінювання, можна розрахувати енергії, що відповідають ширині забороненої зони напівпровідникового шару за формулою

$$E = h\nu, \quad (5)$$

де h – постійна Планка; ν – частота, с^{-1} . Для Al, Cu, Zn, In, Mg та Fe-електродів ширини заборонених зон, знайдені з спектрограм ЕХЛ, знаходились в межах 1.71 – 2.43 еВ (табл. 1).

Таблиця 1

Величини забороненої зони напівпровідників оксидного типу на поверхні металів

Матеріал електрода	λ_{max} нм	Частота 10^{-14} , с ⁻¹	Енергія верхнього краю забороненої зони, Е 10^{19} , Дж	Ширина забороненої зони, еВ
Al	570	5,26	3,48	2,17
Cu	645	4,66	3,08	1,92
Zn	570	5,25	3,48	2,17
In	600	5,00	3,31	2,06
Mg	525	5,71	3,78	2,36
	690	4,35	2,88	1,79
Fe	510	5,88	3,89	2,43
	560	5,35	3,64	2,21
	600	5,00	3,31	2,06
	645	4,65	3,08	1,92
	720	4,16	2,75	1,71

Спектральний склад ЕХЛ визначається природою поверхневого бар'єрного шару і складом фазового оксиду.

Співставлення знайдених таким чином ширин забороненої зони з літературними даними дало підставу стверджувати про утворення Cu_2O , Al_2O_3 , ZnO , та In_2O_3 на поверхні відповідних металів.

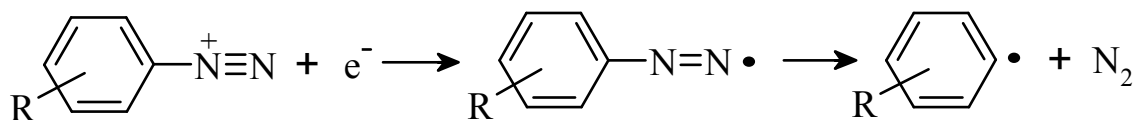
Два максимуми у спектрі магнієвого катода віднесені до MgO і $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а п'ять максимумів у спектрі залізного катода відповідають різним гідроксоформам заліза.

Наші дані добре узгоджуються з даними досліджень поверхні заліза фотоелектронною спектроскопією [6].

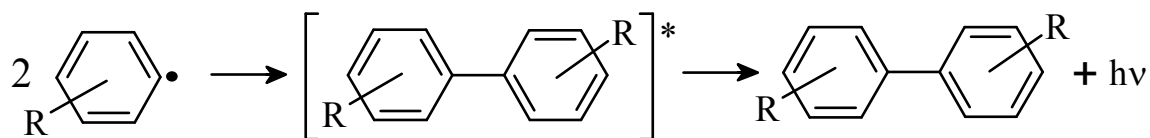
Інтенсивність світла, за ідентичності інших умов, визначається концентрацією вільнорадикальних частинок, тому зміна їх концентрації буде приводити до зміни інтенсивності свічення.

Введення в реакційну суміш речовин-акцепторів радикалів приводить до різкого зменшення інтенсивності свічення вже при незначних додатках акцепторів.

Ілюстрацією може слугувати акцептування фенільних радикалів, які утворюються під час електрохімічного чи хімічного відновлення солей арендіазонію:



Їх рекомбінація призводить до утворення димерних продуктів у збудженому електронному стані, променева дезактивація яких є джерелом фотонів



Тому за зміною інтенсивності світлового потоку можна визначити зміну концентрації радикалів в адсорбційному шарі.

Оскільки первинні вільні радикали витрачаються внаслідок взаємодії з молекулами акцептора, то це дозволяє визначити константу швидкості приєднання первинних радикалів до молекул акцептора.

Якщо акцептуючими компонентами є молекули вінілових мономерів, здатних до адитивного поліприєднання, то константа акцептування буде не чим іншим як константою швидкості ініціювання ланцюгової полімеризації і характеризуватиме реакційну здатність радикалів в реакції з акцептором.

Зміна інтенсивності випромінювання (dI) за наявності акцептора пропорційна його концентрації в об'ємі (C)

$$-dI = k I dC. \quad (6)$$

Після інтегрування одержимо

$$\ln \frac{I_0}{I} = kC, \quad (7)$$

де k – константа акцептування, $\text{л} \cdot \text{М}^{-1}$; I_0 – інтенсивність свічення у відсутності акцептуючих додатків.

Значення констант акцептування, розрахованих за рівнянням (7) для різних електродів і мономерів, наведено у табл. 2.

З співставлення констант різних мономерів на мідному катоді можна бачити, що максимальне значення констант спостерігається для акрилонітрилу і акриламиду внаслідок вищої адсорбційної здатності азотвмісних мономерів.

З величиною акцептування також добре корелюють виходи полімерних продуктів.

Константи акцептування фенільних радикалів молекулами вінілових мономерів

Мономер	Матеріал електрода	k , л М ⁻¹	Мономер	Матеріал електрода	k , л М ⁻¹
Акриламід	Мідь	35,0	Стирен	Титан	10,1
Акрилонітрил	Мідь	29,8	Стирен	Залізо	9,4
Метилакрилат	Мідь	20,4	Стирен	Мідь	6,5
Стирен	Мідь	6,5	Стирен	Молібден	5,7

Відновлення солей арендіазонію як ефективне джерело вільнорадикальних частинок широко використовується для ініціювання хімічних процесів та модифікації поверхні металів чи напівпровідників [3], а також вуглецю та діелектриків [7].

Контроль над функціоналізацією поверхні фенільними радикалами теж можна реалізувати шляхом фіксації змін інтенсивності випромінювання у часі.

На рисунку наведено зміну інтенсивності ЕХЛ у часі за різних значень потенціалу мідного катода.

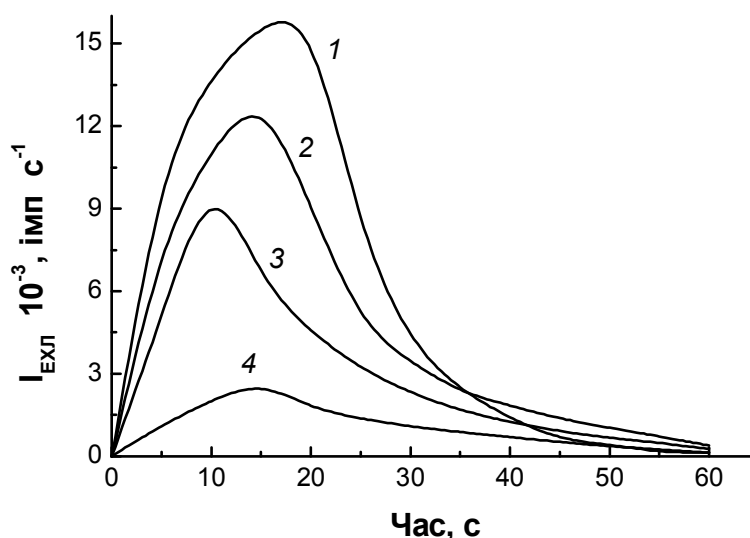


Рисунок – Кінетичні залежності інтенсивності ЕХЛ під час електролізу 0,052 М розчину бензендіазоній тетрафторборату в ацетоні за потенціалу робочого мідного електрода (відн. нас. Ag/AgCl), В: -0,1 (1); 0,0 (2); +0,1 (3) та +0,2 (4)

Спад інтенсивності свічення після 10 – 15 с електролізу зумовлений блокуванням поверхні електрода продуктами відновлення ДАС.

Висновок.

Аналізом залежності інтенсивності та спектрального складу ЕХЛ під час відновлення пероксодисульфатів лужних металів і амонію встановлено:

– Найбільша інтенсивність спостерігалась на мідному електроді.

– Інші метали за зменшенням інтенсивності можна розташувати у ряд:
Mo > Pt > Fe > In > Al;

– Розрахована ширина забороненої поверхневого напівпровідникового шару знаходиться в межах від 1,71 до 2,43 еВ і залежить від природи і СтехOMETРИЧНОГО складу поверхневих оксидів.

Встановлено кількісну залежність між інтенсивністю свічення за відсутності та в присутності акцепторів вільних радикалів під час відновлення бензендіазоній тетрафторборату. Розраховано константи акцептування фенільних радикалів мономерами вінілового ряду.

Список літератури: 1. *García-Campaña Ana M.* Chemiluminescence in Analytical Chemistry / *Ana M. García-Campaña, Willy R.G. Baeyens.* – New York: Marcel Dekker Inc., 2001. – 621 p. 2. *Richter M.M.* Electrochemiluminescence (ECL) / *M.M. Richter* // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104, № 6. – P. 3003 – 3036. 3. *Ковальчук Е.П.* Электрохимическая полимеризация виниловых мономеров: дис. д-ра хим. наук: 02.00.05 / *Ковальчук Евгений Прокофьевич.* – М.: 1985. – 391 с. 4. *Домбровський А.В.* Органічна хімія: навч. Посібник / *А.В. Домбровський, В.М. Найдан.* – К.: Вища шк., 1992. – 503 с. 5. *Koval'chuk E.P.* Electrochemiluminescence on np^1 -metals. 1. The analysis of chemiluminescent reaction / [*E.P. Koval'chuk, O.V. Reshetnyak, A.O.Chernyak, Ya.S. Kovalyshyn*] // *Electrochim. Acta.* – 1999. – Vol. 44, № 23. – P. 4079 – 4086. 6. *Combellas C.* Spontaneous grafting of Iron surfaces by reduction of aryldiazonium salts in acidic or neutral aqueous solution. Application to the protection of Iron against corrosion / [*C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi et al.*] // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17, Is. 15. – P. 3968 – 3975. 7. *Mevellec V.* Grafting polymers on surfaces: a new powerful and versatile diazonium salt-based one-step process in aqueous media / [*V. Mevellec, S. Roussel, L. Tessier et al.*] // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 6323 – 6330.

Поступила в редколегію 30.06.2010