

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНЦІ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТІВ НА СРІБНОМУ ЕЛЕКТРОДІ

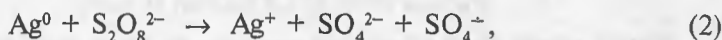
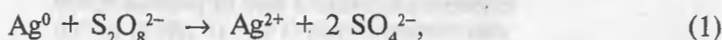
Електрохемілюмінесценцію у водних розчинах пероксодисульфатів досліджено для багатьох катодних матеріалів, зокрема Cu [2], Al, In, Zn, Ga [4] тощо. Визначимо особливості електрохемілюмінесценції на срібному електроді з урахуванням його каталітичних властивостей щодо розкладу пероксодисульфатів [1,5].

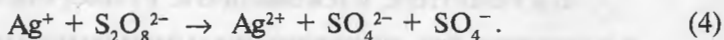
Досліди проводили на установці для вивчення слабкого інтегрального випромінювання, детально описаній у праці [2]. Як матеріал електрода використовували змінний срібний диск (чистота 99,5 %), закріплений в оригінальному катодотримачі за допомогою накидної тefлонової гайки (видима поверхня — 1 см²). Перед кожним дослідом поверхню електрода механічно очищали за допомогою дрібнодисперсного оксиду хрому (III), промивали дистильованою водою й полірували на фільтрувальному папері.

При дослідженні електрохемілюмінесценції на окисдованих електродах поверхневий оксидний шар наносили електрохімічно шляхом анодної поляризації срібла протягом 5 хв у розчині, що містив Na₂S (25 г/л), Na₂SO₃ (20 г/л), H₂SO₄ (5 г/л) та ацетон (5 мл/л) при густині анодного струму 0,5 А/дм². У дослідженнях використовували K₂S₂O₈ марки "ч.д.а". Розчини готували на бі-дистилаті. Розчинений в електроліті кисень видаляли з розчину барботуванням аргону протягом 10 хв.

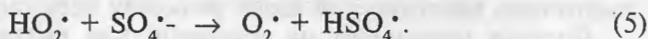
Як видно з рис.1, свічення при використанні срібного електрода дещо інтенсивніше, ніж при використанні In чи Al [4]. При цьому залежність інтенсивності випромінювання від часу має такий же характер, як і на мідному катоді [2].

Різкий стрибок інтенсивності свічення відразу після вмикання струму (3...15 с від початку електролізу) пояснюється каталітичними властивостями як іонів срібла [5], так і його металевої поверхні [1, 5]. При зануренні срібла у розчин відбувається його хімічна взаємодія з S₂O₈²⁻-іонами за такою схемою [1]:





Очевидно, внаслідок реакцій (2) та (4) значно зростає концентрація сульфат-аніон-радикалів в приелектродному шарі, а значить, і інтенсивність свічення в початковий період, оскільки згідно з запропонованим раніше механізмом виникнення свічення [3] електрохемілюмінесцентноактивний продукт (кисень O_2^* у синглетно-збудженому стані) утворюється внаслідок взаємодії сульфат-аніон-радикалів із пергідроксорадикалами:



Однак при увімкненні струму відбувається зменшення концентрації іонів срібла внаслідок їх електрохімічного відновлення, результатом чого є різке зниження інтенсивності випромінювання, особливо при високих значеннях густини струму (рис.1).

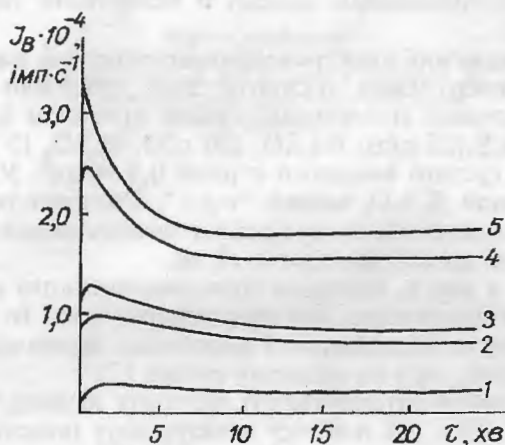
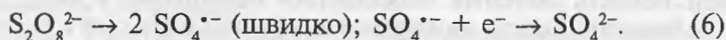


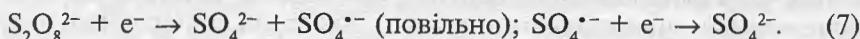
Рис. 1. Зміна в часі інтенсивності випромінювання при катодній поляризації срібного електрода в 0,05 М розчині $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при густині струму: 5 (1); 10 (2); 15 (3); 20 (4) та 25 (5) mA/cm^2 .

Окрім цього, при взаємодії пероксодисульфат-іонів зі сріблом на електроді можливе утворення поверхневого оксидного шару [2]. Однак, якщо з алюмінієм [4] інтенсивність свічення змен-

шується внаслідок окислення поверхні електрода, то, як видно з рис.2, інтенсивність електрохемілюмінесценції на попередньо окислованому сріблі є помітно вищою, ніж на полірованому електроді. Така різниця пояснюється зміною механізму електрохімічного відновлення пероксодисульфат-іонів. На окисленій поверхні стадії переносу електрона, яка визначає швидкість процесу, передує дисоціативна хемосорбція $S_2O_8^{2-}$ -аніонів[7]:



На відновленій поверхні срібла швидкість встановлення хемосорбційного процесу дуже мала і тому діє інший механізм:



Даний процес відбувається повільніше, ніж дисоціативна хемосорбція $S_2O_8^{2-}$ -аніонів. Тому окислення срібла пришвидшує відновлення пероксодисульфат-іонів. Окрім цього, як показано у праці [6], для платинового електрода поверхневі оксиди сповільнюють перенесення електрона згідно з реакцією $SO_4^{\bullet-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$.

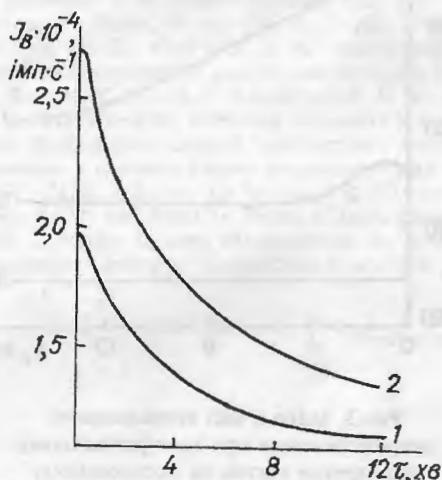


Рис. 2. Зміна в часі інтенсивності випромінювання при катодній поляризації полірованого (1) та попередньо анодно-окислованого (2) срібного електрода в 0,025 М розчині $K_2S_2O_8$ ($i=25$ mA/cm^2).

Збільшення концентрації сульфат-аніон-радикалів у приелектродному шарі підвищує інтенсивність випромінювання на окислованому

ному електроді. Однак внаслідок відновлення оксидного шару інтенсивність випромінювання на оксидованому електроді різко зменшується і наближається з часом до рівня випромінювання на полірованому електроді (рис.2), для якого при постійних струмових режимах характерне постійне рівноважне співвідношення між площею окисленої та вільної від оксидів поверхні. При цьому інтенсивність свічення залишається незмінною в часі.

Активну участь поверхневого оксидного шару в електрохімії люмінесцентних процесах, а також запропонований у праці [3] механізм виникнення свічення підтверджують результати проведених електрохімії люмінесцентних досліджень процесу електровідновлення молекулярного кисню. Якщо на попередньо полірованих срібних електродах випромінювання не було детектовано, то при катодній поляризації оксидованого срібла у розчинах сульфату калію ми вперше зафіксували слабке свічення (рис.3).

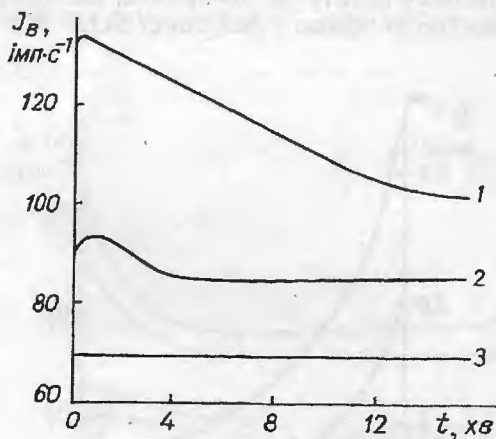


Рис.3. Зміна в часі інтенсивності випромінювання при електрохімічному відновленні кисню на оксидованому срібному електроді в 0,025 М розчині K_2SO_4 при густині струму 15 мА/см^2 (1 — при барботуванні кисню; 2 — після припинення барботування; 3 — фоновий сигнал).

Без барботування кисню в прикатодну область і при барботуванні аргону електрохімії люмінесценція не спостерігається. Під час барботування кисню інтенсивність випромінювання прямолінійно зменшується в ході експерименту внаслідок часткового відновлення поверхневого оксидного шару, набуває постійного значен-

ня, що відповідає, як і при використанні попередньо полірованих електродів, постійному співвідношенню окисленої та вільної від оксидів поверхні. З припиненням барботування кисню інтенсивність випромінювання різко зменшується, однак повністю не зникає і практично не змінюється в часі, оскільки відбувається часткова адсорбція кисню на поверхні катода, а також його розчинення в електроліті.

Таким чином, електрохемілюмінесценція на срібних електродах характеризується аномально високою (особливо в початковий момент електролізу) інтенсивністю порівняно з іншими катодними матеріалами, що пояснюється каталітичними властивостями срібла та його іонів щодо розкладу пероксодисульфат-іонів.

1. Бейлерян Н. М., Хачатрян А. Н., Чалтыкян О. А. О механизме распада персульфата калия на поверхности металлов // Кинетика и катализ. 1975. Т.16. №1. С.37—40. 2. Ковальчук Е. П., Крупак И. Н. Изучение межфазной границы металл—раствор электролита методом электрохемилуминесценции // Электросинтез. Электродные реакции с участием органических соединений. М., 1990. С.127—150. 3. Решетняк О. В., Ковальчук Е. П. Электрохемілюмінесценція у водних розчинах пероксодисульфатів: Тез. доп. наук.-практ. конф. "Львівські хімічні читання". Львів, 26 тр. 1995 р. Львів, 1995. С.10. 4. Решетняк О. В., Ковальчук Е. П., Крупак І. М. Вплив матеріалу електроду на інтенсивність електрохемілюмінесценції пероксодисульфатів в часі // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 1995. Вип.35. С.52—55. 5. Хачатрян А. Н., Бейлерян Н. М. Изучение механизма каталитического действия металлов и катионов переменной валентности на распад персульфата калия в присутствии и отсутствии спиртов // Прикладные исследования в области химии неорганических перекисных соединений. Рига, 1974. С.67—74. 6. Muller L., Wetzel K., Otto H. Die Bestimmung des Bedeckungsgrades von $S_2O_8^{2-}$ und Jodat an Platin // Journ. Electroanal. Chem. 1970. Vol.24. N.1. P.175—185. 7. Muller L. Zum Mechanismus der Reduction von $S_2O_8^{2-}$ an Silber-electroden in alkalischer Losung // Electrochim.Acta. 1969. Vol.14. N.4. P.293—300.

Стаття надійшла до редколегії 09.04.96