

06;07

Генерация низкоинтенсивной электролюминесценции у полимерных ионопроводников

© Е.Г. Савиновских, А.П. Бойченко, Н.А. Яковенко

Кубанский государственный университет, Краснодар
E-mail: bojchenco@yandex.ru

Поступило в Редакцию 25 мая 2010 г.

На примере полимерных ионопроводников — катионо- и анионообменных мембран марок МК-40К и МА-41К, находящихся в равновесном растворе сернокислого натрия, впервые зарегистрирована электролюминесценция при протекании ионного тока. По найденной величине плотности светового потока электролюминесценция оказалась низкоинтенсивной, а на основе оценки ее временных параметров высказано предположение о рекомбинационном механизме обнаруженного явления.

Наряду с электронными полупроводниками в настоящее время все большее распространение находят полимерные полупроводники с ионной проводимостью, в частности полимерные ионообменные смолы и мембраны (ИОМ) [1]. Так, например, с помощью перфторированных ИОМ уже созданы водородные топливные элементы, являющиеся перспективными источниками энергии [1]. Аналогия физических процессов в электронных и ионных полупроводниках [2,3] позволила нам предсказать у ИОМ возможность генерации ими квантов электромагнитного излучения в видимом диапазоне спектра при прохождении электрического тока, т.е. электролюминесценцию (ЭЛ). Настоящая статья посвящена экспериментальному подтверждению этого явления.

Объектами исследований выбирались широко известные и часто используемые в различных технических устройствах полимерные катионо- и анионообменные ИОМ марок МК-40К и МА-41К. Для каждой мембраны при стандартной температуре 298 К определялась их удельная электропроводность κ^* в равновесном растворе сернокислого натрия (NaSO_4) дифференциальным разностным методом [4] на частоте переменного тока 2.5 kHz. По достижении точки изоэлектропровод-

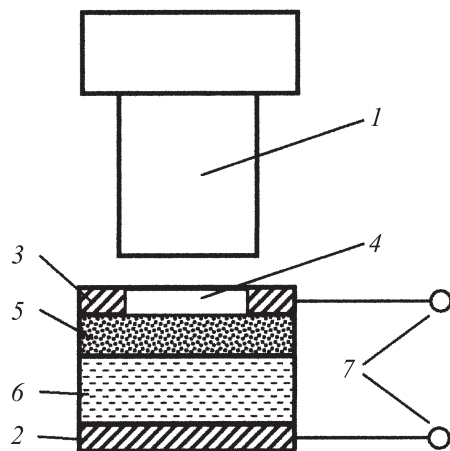


Рис. 1. Схема фотоэлектронной установки для регистрации ЭЛ у ИОМ: 1 — ФЭУ-29, 2 — первый платиновый электрод, 3 — второй платиновый электрод, 4 — отверстие для прохождения излучения ЭЛ, 5 — ИОМ, 6 — омывающий мембрану раствор, 7 — электрические контакты.

ности κ^* — равенства удельных электропроводностей раствора и полимерного ионопроводника, ИОМ переносились в фотоэлектронную установку для регистрации ЭЛ, схема конструкции которой представлена на рис. 1.

Во время экспериментов каждая ИОМ непрерывно омывалась изоэлектропроводящим раствором Na_2SO_4 при его температуре 298 К. К электродам прикладывались П-образные импульсы напряжения с фиксированными амплитудой 50 В и длительностью 1 с, а напряжение на ФЭУ составляло 1250 В, что соответствовало режиму его максимальной светочувствительности. Возбуждаемая у ИОМ ЭЛ регистрировалась при импульсах как положительной, так и отрицательной полярности (относительно электрода с ИОМ). Ее основными параметрами являлись: время запаздывания t_z относительно переднего фронта импульса прикладываемого напряжения, длительность свечения τ и плотность светового потока J . Усредненные значения перечисленных параметров по трем повторениям измерений для трех образцов мембран каждой

Электрофизические параметры ИОМ и ее ЭЛ

Мембрана	С, М (Na ₂ SO ₄)	$\kappa^* \cdot 10^{-3}$ S/m	Полярность напряжения							
			положительная				отрицательная			
			j , kA/m ²	t_z , s	τ , s	$J \cdot 10^{-8}$, lm/m ²	j , kA/m ²	t_z , s	τ , s	$J \cdot 10^{-8}$, lm/m ²
МК-40К	0.126	5.583	1.106	1.13	5.06	5.60	1.334	0.60	4.93	6.80
МК-41К	0.246	7.000	1.944	1.40	4.20	4.30	1.539	1.40	5.60	3.20

марки представлены в таблице, куда включены значения молярной концентрации (C) равновесного раствора, удельной изоэлектропроводности ИОМ κ^* и плотности протекающего через них ионного тока j . Погрешность результатов измерений t_z , τ и J не превышала 5.3%, а параметров C , κ^* и j — не более 2.5%.

Из таблицы видно, что в зависимости от удельной электропроводности мембран различны и величины плотностей протекающего через них тока. Так, на импульсах положительной полярности для катионообменной мембраны МК-40К она оказывается ниже, чем при импульсах отрицательной, а в случае анионообменной ИОМ — наблюдается противоположная закономерность, что указывает на различный характер течения ионного тока в прямом и обратном направлении, подтверждая полупроводниковые свойства полимерных ИОМ [2,3]. Однако для генерируемой ими ЭЛ полной корреляции с параметрами j и κ^* выявить не удалось. Так, ожидаемое увеличение светового потока ЭЛ у МА-41К, как имеющей по сравнению с МК-40К наибольшие значения j и κ^* , не оправдалось. Наоборот, J для МА-41К оказалась ниже, чем для МК-40К. То же можно сказать и в отношении остальных параметров ЭЛ у разных марок ИОМ.

Интересными с точки зрения возможного механизма возникновения ЭЛ ИОМ оказываются ее временные параметры. У исследованных ионообменников на всех режимах возбуждения ЭЛ (за исключением импульсов отрицательной полярности для ИОМ МК-40К) она возникает после прекращения тока и длится в 4–5 раз больше длительности импульса прикладываемого напряжения, нося экспоненциально затухающий характер, что видно из рис. 2 на примере ИОМ МА-41К. Из этого

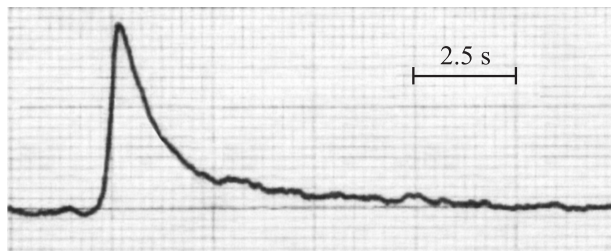


Рис. 2. Кинетическая кривая затухания ЭЛ у ИОМ МА-41К, вызванной импульсом напряжения отрицательной полярности.

можно предположить, что наиболее вероятный механизм возникновения ЭЛ у данных ИОМ, а также у ионообменников других марок, по-видимому, является рекомбинационный и зависящий от структурно-функциональных особенностей полимерного ионопроводника и характера взаимодействия переносимых ионов с ионогенными группами полимерной матрицы. (Возможному механизму обнаруженного явления и расширению ассортимента ИОМ по его регистрации планируется посвятить отдельную публикацию.) В заключение отметим, что, судя по величине J , обнаруженную ЭЛ у ИОМ следует относить к низкоинтенсивной.

Обобщая результаты исследований, можно из них сделать следующие основные выводы.

1. У полимерных полупроводников с ионной проводимостью — катионо- и анионообменных мембран марок МК-40К и МА-41К обнаружено новое явление — генерация низкоинтенсивной ЭЛ при прохождении через них электрического тока.

2. Обнаруженное явление открывает перспективу дополнительных возможностей изучения на атомно-молекулярном уровне ионно-транспортных процессов в полимерных и иных полупроводниках с ионной проводимостью.

3. На основе временных параметров ЭЛ высказано предположение о рекомбинационном механизме ее возникновения, определяемого структурно-функциональными особенностями конкретного ионопроводника.

Список литературы

- [1] *Блайт Э.Р., Блур Д.* Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
- [2] *Маслов В.Н., Оводова А.В.* // Журн. физич. химии. 1960. Т. 34. № 2. С. 413–415.
- [3] *Чернова А.И., Мельчук И.А., Маслов В.Н., Зотов Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1967. Т. 174. № 4. С. 895–896.
- [4] *Дворкина Г.А., Мешечков А.И., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И.* // Электрохимия. 1984. Т. 20. В. 1. С. 85–89.