

КАТОДНЫЕ НАНОФОСФОРЫ

В.В. Ягов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, 119991,

Москва, ул. Косыгина, д. 19.

Катодная электрохемилюминесценция (КЭХЛ) возникает на электродах с нанометровыми диэлектрическими слоями вследствие туннелирования электронов через поверхностный барьер при наложении импульсов отрицательной полярности. Способностью к КЭХЛ на алюминиевом электроде обладают водные растворы многих органических и неорганических люминофоров. Алюминиевый электрод в условиях возбуждения КЭХЛ представляет собой уникальный микрореактор: приповерхностный слой находится под действием потока электронов оптических энергий (1-6 эВ) плотностью до 1 А/см^2 . Окружение активатора может формироваться как во время анодного, так и во время катодного импульса. Первый вариант предполагает сорбцию или внедрение ионов активатора в анодный слой. Согласно этой традиционной модели к началу катодного импульса активатор находится в окисленной форме и локализован в центрах сорбции пассивного слоя. Многие экспериментальные системы хорошо соответствуют этой схеме, например, ЭХЛ ионов олова и индия в фосфорнокислых растворах, ЭХЛ таллия, свинца и ртути в щелочных силикатных средах. Эти системы характеризуются быстрым откликом (0.1-1 мс) и чувствительны к валентной форме активатора. В настоящей работе нас будут интересовать системы, для которых характерно медленное (10-1000 мс) разгорание ЭХЛ во время катодного импульса. Скачок рН, сопровождающий катодный импульс, вызывает формирование солевой пленки, непосредственно поверх туннельно-прозрачного оксидного слоя. Такая пленка, захватившая ион активатора, и есть катодный нанофосфор..

В качестве примера рассмотрим кальций-фосфатный нанофосфор, активированный оловом. Эта система интересна по двум причинам: во-первых,

тут имеется аналогия с практически важным фотолуминофором $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Sn}$, во-вторых, на одной кинетической кривой наблюдаются близкие по интенсивности пики от катодного и анодного нанофосфоров. Экспериментально система была реализована следующим способом. К алюминиевому электроду, омываемому раствором 20 мМ H_2SO_4 , инжигировали солянокислый раствор Sn(IV) с добавкой 30 мМ CaCl_2 (кривая 1 на рис.1), с добавкой 60 мМ H_3PO_4 (кривая 2) и с обеими добавками (кривая 3). В отсутствие H_3PO_4 сигнал очень слабый, независимо от присутствия CaCl_2 (кривая 1). Кривые 2 и 3, которые соответствуют пробам, содержащим 60 мМ

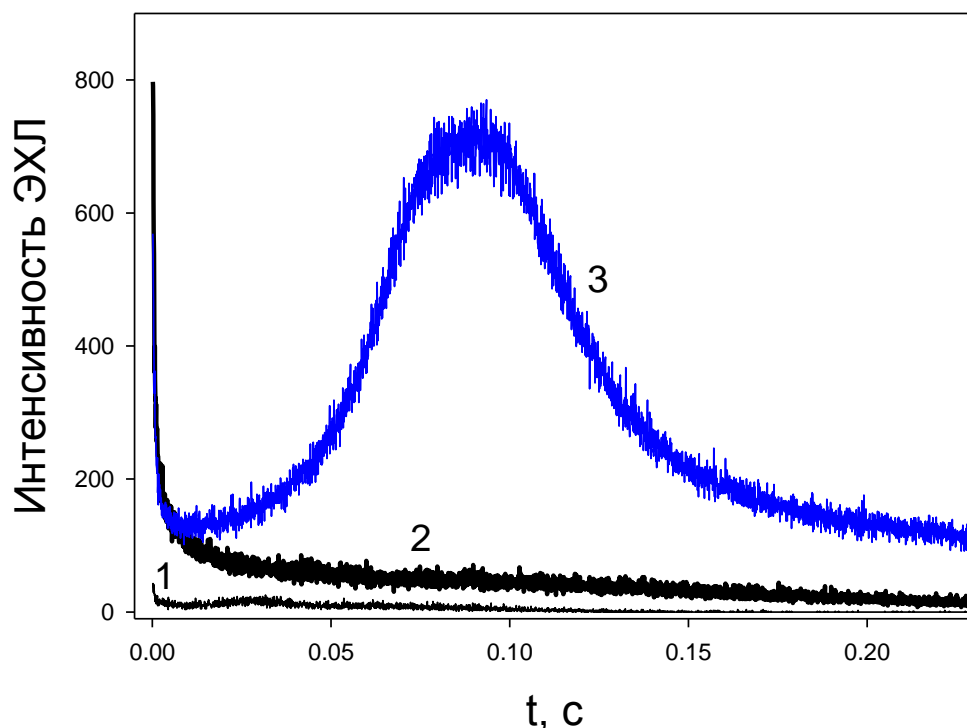


Рис. 1. Осциллограмма интенсивности КЭХЛ во время катодного импульса. Носитель - в 0.05M H_2SO_4 .

Состав пробы: 0.3 мкМ SnCl_4 +20 мМ HCl с добавками 1) 30 мМ CaCl_2
2) 60 мМ H_3PO_4 3) 30 мМ CaCl_2 +60 мМ H_3PO_4

H_3PO_4 , совпадают на малых временах: это люминесценция анодного нанофосфора, то есть свечение, сопровождающее восстановление Sn(IV),

хемосорбированного на поверхностном фосфате алюминия. На кривой 3, которая соответствует пробе, содержащей одновременно и кальций, и фосфат, имеется второй пик около 0.1 с. Это катодный нанофосфор, предположительно $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{Sn}$ или $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}\cdot\text{Sn}$, пленка которого формируется значительное время. Отношение интенсивностей для кривых 2 и 3 в области максимума кривой 3 здесь относительно невелико, около 15. Для ряда фосфатных и боратных катодных нанофосфоров, активированных индием, галлием или оловом, кратность усиления достигает нескольких сотен и даже тысяч. Так в системе $\text{In(III)-HNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ наблюдали усиление в 4000 раз относительно In(III)-HNO_3 . Особенностью катодного нанофосфора $\text{Ca(BO}_2)_2\cdot\text{In}$ является удивительно долгое для ртутиподобного активатора послесвечение (рис. 2).

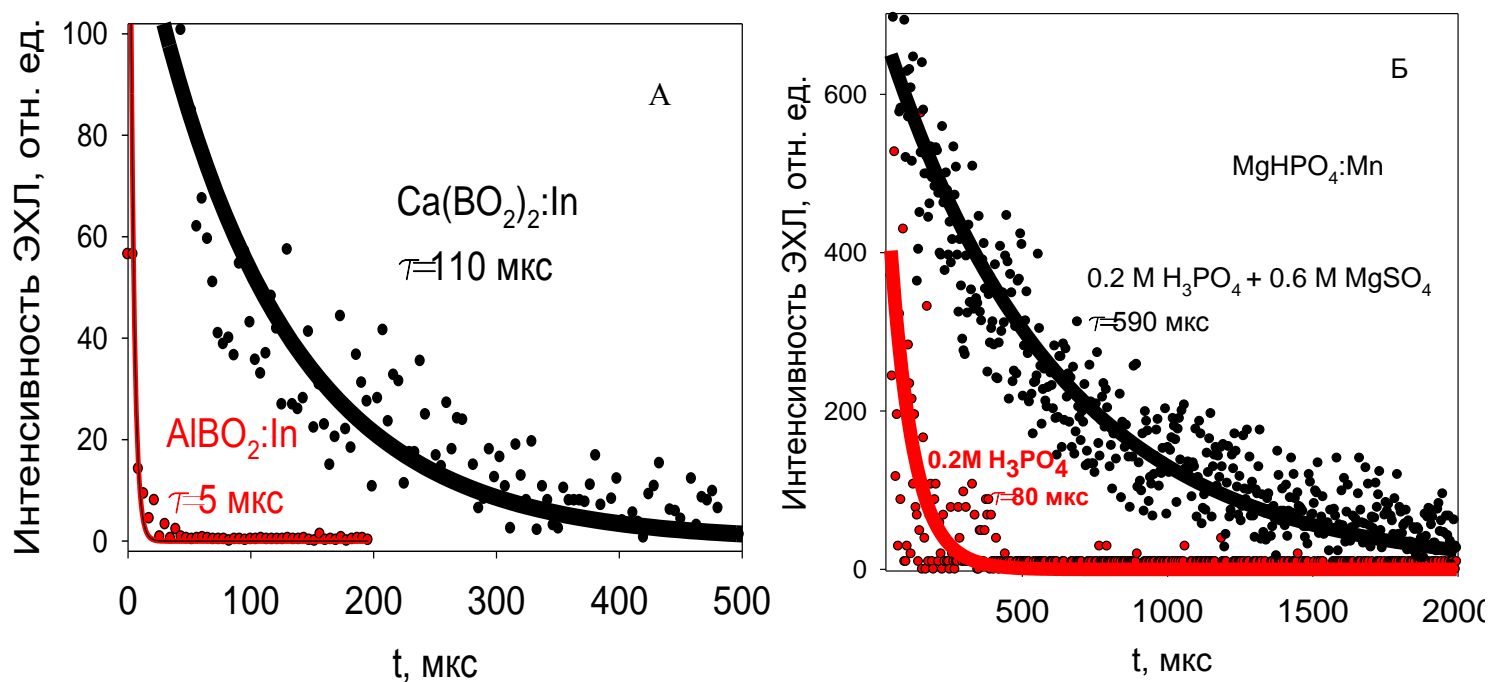


Рис. 2. Кинетика послесвечения катодных нанофосфоров

А) $\text{In(III)-HNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ $t=90$ мкс Б) $\text{Mn(II)-MgSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ $t=590$ мкс

Послесвечение с $t=0.6$ мс зафиксировано для системы $\text{Mn(II)-MgSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ (рис. 2Б), это типичное время для Mn^{2+} в твердых матрицах. Столь длительное

послесвечение позволяет селективно определять марганец в соединениях магния и ортофосфорной кислоте.

Характерные зависимости, позволяющие выявить катодный нанофосфор – это зависимость относительной интенсивности от концентрации анионного и катионного компонентов основы. Примером могут служить следующие зависимости для боратных нанофосфоров, активированных индием, галлием и марганцем.

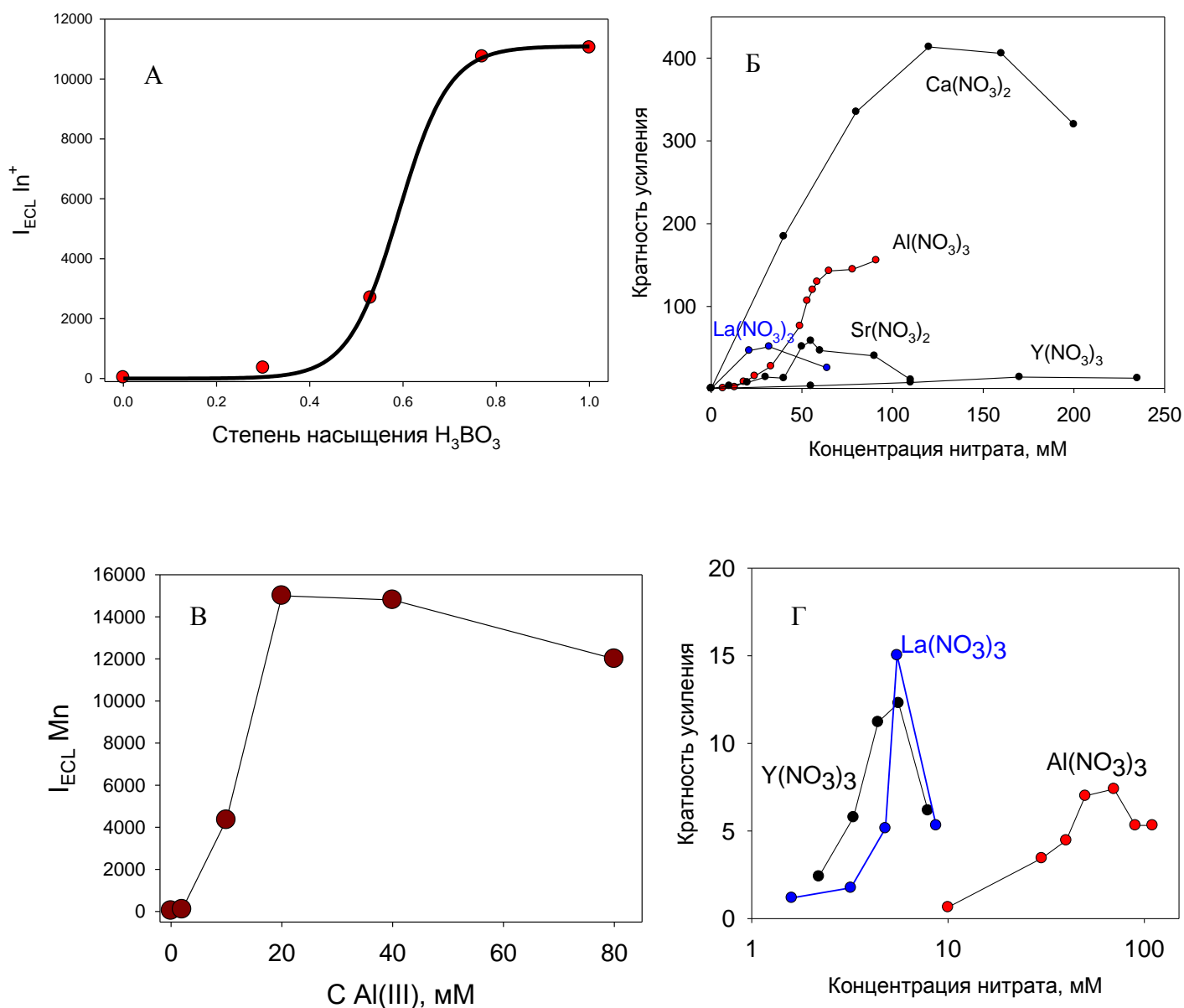


Рис. 3. ЭХЛ в боратных катодных нанофосфорах

А) Зависимость интенсивности ЭХЛ в системе $\text{In}(\text{III})\text{-HNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ от содержания H_3BO_3 Б) Влияние катионных компонентов нанофосфора на ЭХЛ ионов индия В) Зависимость интенсивности ЭХЛ в системе $\text{Mn}(\text{II})\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ от содержания $\text{Al}(\text{III})$ Г) Влияние катионных компонентов нанофосфора на ЭХЛ ионов галлия

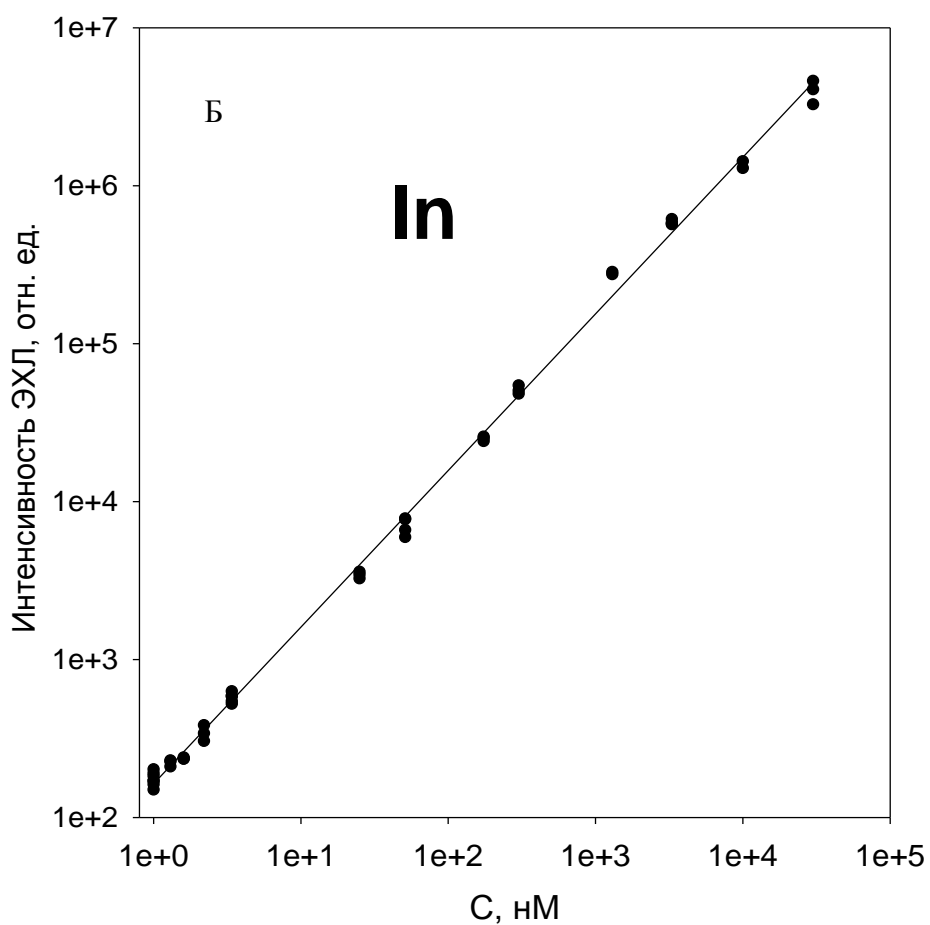
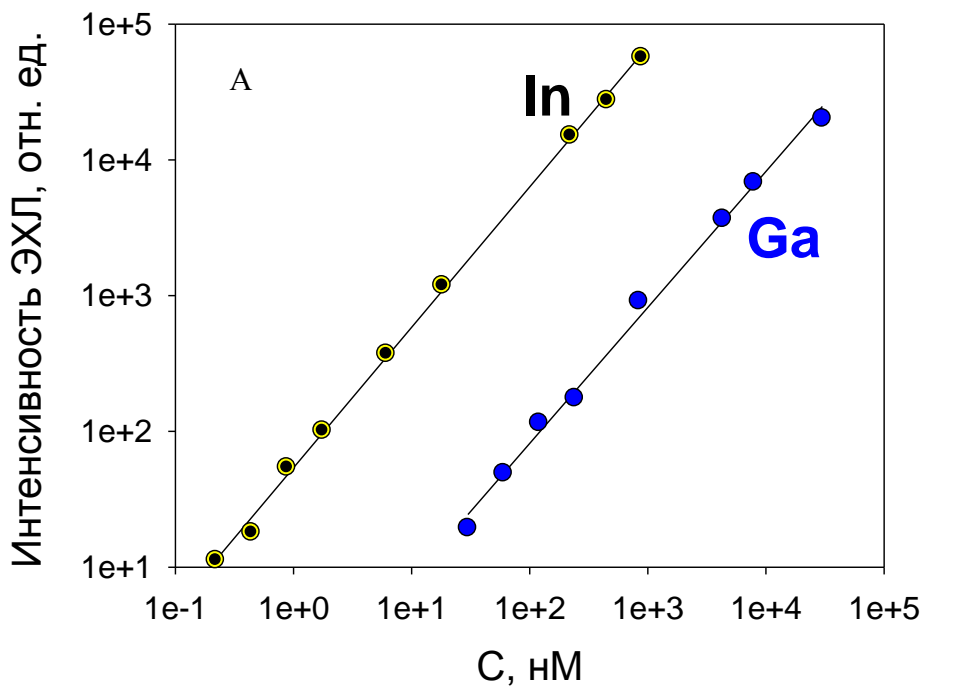


Рис. 4. Градуировочные графики для определения In и Ga в катодных нанофосфорах

А) In(III) и Ga(III) в 0.4 М $MgSO_4 + 0.2$ М H_3PO_4

Б) In(III) в 80 мМ $HNO_3 + 66$ мМ $Al(NO_3)_3 + 0.4$ М H_3BO_3

Как видно из рис.4, катодные нанофосфоры перспективны для определения примесей в соединениях Al, Mg, а также ЩЗМ и некоторых РЗЭ: в отдельных случаях диапазон линейности превышает 4 порядка величины.

Признаки катодного нанофосфора:

- многократное повышение интенсивности ЭХЛ при одновременном присутствии катионного и анионного компонентов основы;
- избирательность активатора по отношению к компонентам основы, не сводимая к буферному действию;
- индукционный период на кинетической кривой интенсивности ЭХЛ во время катодного импульса (обычно десятки мс);
- в отдельных случаях - длительное послесвечение.