

Электрохимическое возбуждение люминесценции тантала(V) в водных растворах

Ягов В.В., Коротков А.С., Володин В.

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

Впервые описана катодная электрохемилюминесценция (ЭХЛ) Ta(V) на алюминиевом электроде, показано, что ЭХЛ чувствительна к форме нахождения тантала и связана с присутствием разнолигандных пероксо-комплексов.

Интенсивная фоновая ЭХЛ алюминиевого электрода в азотнокислых растворах стимулировала поиск возможных примесных активаторов, в список которых попал тантал. Первые опыты показали, что действительно введение тантала дает заметный сигнал, а специфическая кинетика и характер влияния пероксида водорода позволяют заключить, что обнаружена собственная люминесценция ионов тантала. Это явление в достаточной мере неожиданно. Характеристическая люминесценция тантала(V) и аналогов - ванадатов, ниобатов, вольфраматов, ионов d^0 по классификации Жоржа Блассе [1] – известна для твердой фазы, но никак не для раствора. Но даже и в твердой танталат обычно составляет основу фосфора, впрочем, иногда склонную к самоактивации. Нам удалось найти в литературе только один пример применения тантала в качестве активатора [2]: фосфор $(Mg,Zn)F_2 \cdot Ta$ люминесцировал при возбуждении катодными лучами с максимумом около 400 нм и длительным экспоненциально затухающим послесвечением (8 мс).

Как видно из рисунка 1, при гидролизе фтортанталата в среде, содержащей 0.1 М H_2O_2 , ЭХЛ отсутствует. В отсутствие H_2O_2 наблюдается измеримая ЭХЛ, но наибольшая интенсивность достигается при введении H_2O_2 в систему через 40-60 минут, когда фтортанталат частично гидролизован.

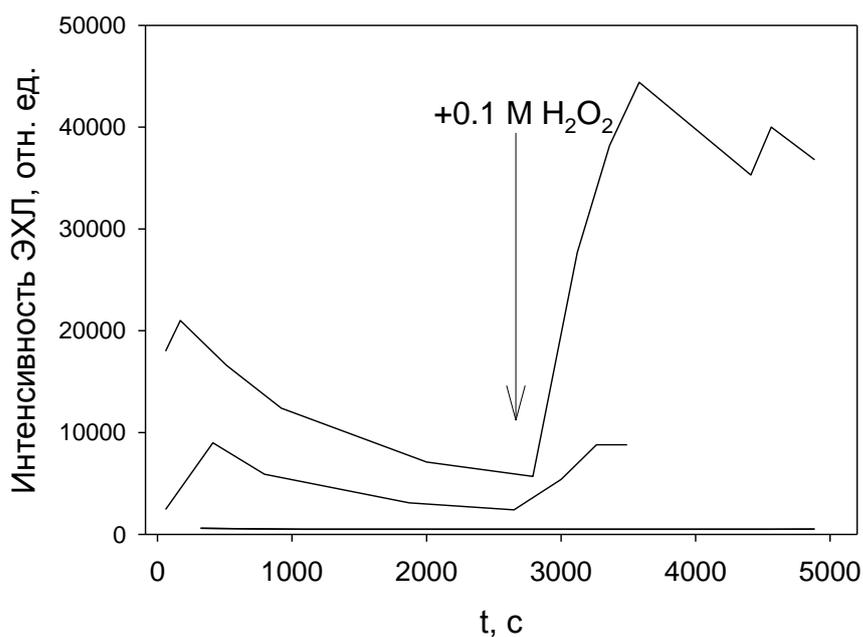


Рис. 1. Эволюция сигнала ЭХЛ тантала. 8 мг/л Та в 0.08 М HNO₃ с пероксидом (нижняя кривая), без добавок (средняя) и в присутствии H₃BO₃. Тантал вводили при t=0 с в форме H₂TaF₇.

По-видимому, при введении H₂TaF₇ в раствор пероксида образуется нелюминесцирующий комплекс [Ta(O₂)₄]³⁻, тогда как ЭХЛ связана с присутствием разнолигандных пероксо-комплексов, например [Ta(O₂)(OH)₄]⁻.

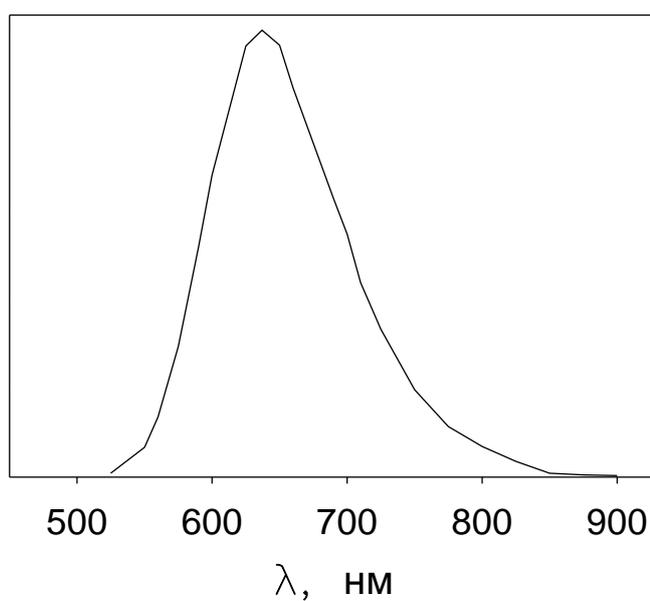


Рис.2 Спектр ЭХЛ Та

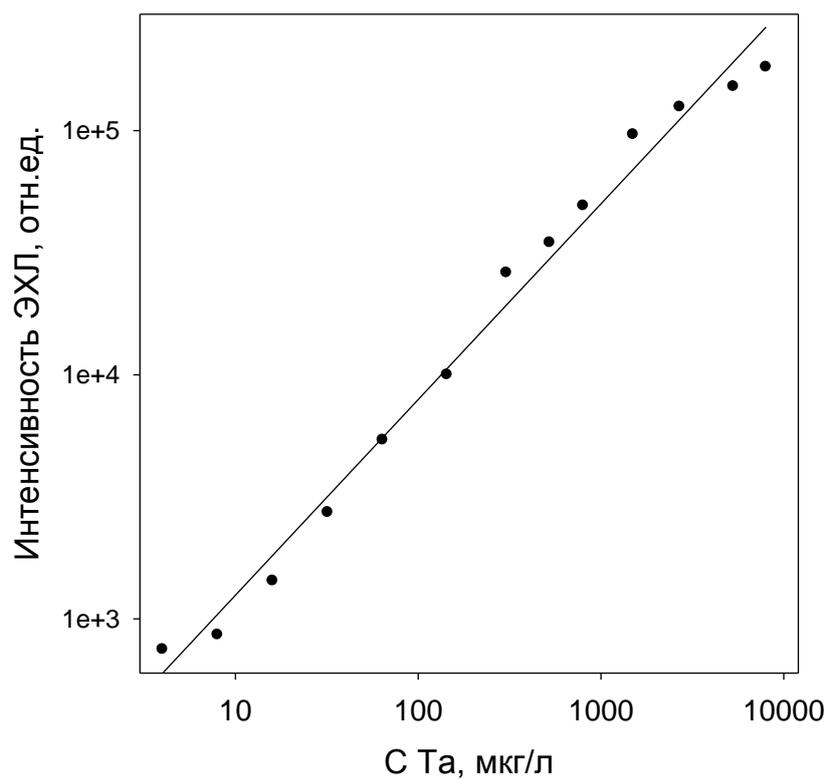


Рис.3 Зависимость сигнал-концентрация для ЭХЛ тантала в 0.08 М HNO_3

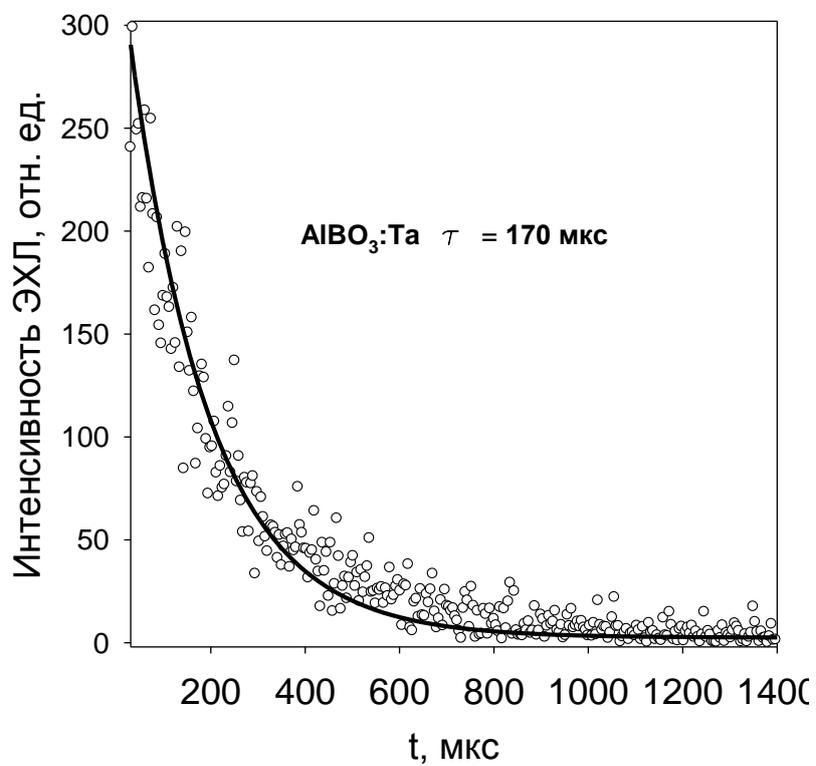


Рис.4 Кинетика послесвечения тантала в насыщенной H_3BO_3 .

Спектр КЭХЛ тантала (см. рис.2) весьма близок к спектру КЭХЛ Sn(II), однако химия весьма специфична: в противоположность олову, свечение усиливается пероксидом водорода и характеризуется длительным послесвечением в боратном нанофосфоре рис.4. Природу центра свечения в случае тантала установить сложно, поскольку данные о его фотолюминесценции в твердых матрицах отсутствуют. Вероятно, катодный нанофосфор стабилизирует какую-то из низших степеней окисления этого элемента. Возбуждение может являться следствием внутрисферной реакции пероксида с Ta(III), который образуется из Ta(V) при восстановлении горячими электронами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Blasse, B.C. Grabmaier Luminescent materials Springer. VerJag Berlin Heidelberg 1994. 233 p.
2. Векшина Н.В., Марковский Л.Я. Химия и технология люминофоров. Вып.43. Л.: Госхимиздат. 1960. с.22-45