

УДК 541.13:543.25

## КАТОДНЫЕ НАНОФОСФОРЫ

© 2023 г. В. В. Ягов\*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия*

*\*e-mail: vladvy65@yandex.ru*

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.

После доработки 29.01.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Во время сильноточных катодных импульсов на алюминиевом электроде в растворах, содержащих достаточно высокие концентрации нитратов Mg, Ca, Sr, Al, Sc, Y или La в смеси с  $H_3BO_3$ , HF,  $H_3PO_4$  или  $H_4P_2O_7$ , возникает интенсивная собственная люминесценция ряда тяжелых металлов, ионы которых захватываются солевыми нанопленками и светятся под действием горячих электронов, находясь в окружении, характерном для кристаллофосфоров. Эффект катодного нанофосфора (КНФ) обнаружен более чем в 100 системах, для большинства систем представлены фотографии. Активаторами служили ионы Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Mn, Cu, Ag, Cd, Ce, Tb и Zr. На ряде примеров показано влияние состава основы на спектрально-кинетические характеристики КНФ, дано качественное описание явления и рассмотрены перспективы его применения в химическом анализе.

**Ключевые слова:** катодная электрохемилюминесценция, катодные нанофосфоры, алюминиевый электрод, тяжелые металлы.

**DOI:** 10.31857/S0044450223070149, **EDN:** VSBNYZ

Катодная электрохемилюминесценция (КЭХЛ) на алюминиевом электроде возникает вследствие туннелирования электронов через поверхностный оксид алюминия на хемосорбированные ионы [1–4]. Способностью к собственной КЭХЛ обладают ионы  $Ga^+$ ,  $In^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg$ , Ta(V), Zr(IV),  $Mn^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  (приведены предположительные заряды возбужденных частиц). Большинство указанных ионов не обладают собственной фотолуминесценцией в водных растворах; по-видимому, для возбуждения КЭХЛ требуется формирование окружения, качественно сходного с окружением активаторов в объемных кристаллофосфорах. Этого можно добиться включением иона тяжелого металла в солевую пленку, образующуюся при катодном подщелачивании смеси соли многовалентного металла и слабой кислоты. Например, при катодной поляризации алюминиевого электрода в растворе, содержащем доли ммоль/л  $Mn(II)$  в  $0.2 M Ca(NO_3)_2 + 0.2 M H_3PO_4$ , на поверхности формируется пленка фосфора  $Ca_3(PO_4)_2 : Mn$ , сходного с люминофором в лампах дневного света. Эффект реализуется в течение одиночного катодного импульса с плотностью тока порядка  $1 A/cm^2$  и длительностью около 0.2 с: за это время формируется нанослой активированного  $Mn^{2+}$  фосфата кальция и разгорается КЭХЛ марганца, интенсив-

ность которой служит аналитическим сигналом. Катионными компонентами катодных нанофосфоров (КНФ) могут быть нитраты Mg, Ca, Sr, Al, Sc, Y и La, анионными компонентами –  $H_3BO_3$ , HF,  $H_3PO_4$  и  $H_4P_2O_7$ . Список активаторов включает ионы  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $ZrO^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ , люминесцирующие в присутствии  $H_2O_2$ , и ионы  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ga^+$ ,  $In^+$ ,  $Ge^{2+}$  и  $Sn^{2+}$ , способные к люминесценции в отсутствие пероксида. Эффект КНФ обнаружен более чем в 100 системах активатор–катионный компонент–анионный компонент. Основным признаком КНФ являются многократное повышение интенсивности свечения при одновременном присутствии катионного и анионного компонентов основы. Отметим, что для галлия(III), германия(IV), циркония(IV) и кадмия(II) КНФ является единственным способом электрохимического возбуждения сколь угодно интенсивной люминесценции. В литературе КНФ не описаны (кроме предварительных данных [4]), не так просто найти даже более или менее близкие аналоги этого явления. Наверное, самым близким электрохимическим процессом является катодно-стимулированное осаждение пленок гидроксиапатита на металлах для обеспечения биосовместимости протезов (например, [5]), однако эти пленки получают при более низких плотностях тока, в течение нескольких минут и вне связи с люминесценцией. Таким

образом, главным содержанием настоящей работы является качественное описание эффекта КНФ. Поскольку речь идет о новом явлении, важной частью работы являются фотографии, приведенные в приложении.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали проточные ячейки с детектором типа стенка–сопло, подобные описанной в работе [6]. Корпусом ячейки служила прозрачная пластмассовая трубка внутренним диаметром 8 мм, в боковую поверхность которой врезали цилиндр диаметром 4 мм из 99.99%-го алюминия. Ячейку помещали в темную камеру перед входом фотоумножителя. Через ячейку постоянно подавали поток 80 мМ  $\text{HNO}_3$  (3 мл/мин), что обеспечивало пассивную очистку электрода в паузах между измерениями. КЭХЛ возбуждали с помощью потенциостата ПИ-50.1, чередуя анодный (1.7 В, 4 с) и катодный (-8 В, 0.18 с) прямоугольные импульсы, потенциалы которых приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Пробу подавали перед катодным импульсом шприцом непосредственно к рабочему электроду через фторопластовый капилляр. Анимированное изображение ячейки ([http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/Jet\\_ulead.gif](http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/Jet_ulead.gif)) и видео ее работы для одной из наиболее ярких систем (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/InScB.mp4>) приведены в приложении. Аналитическим сигналом служила интегральная интенсивность света за время катодного импульса. Приведенные данные получены в течение восьми лет на пяти установках со сходными ячейками. Различались виды фотоприемных модулей (ФЭУ-38, ФЭУ-130, ФЭУ-100, фотоприемные модули Н8249-101 и Н8249-102 (Hamamatsu, Япония), платы ЦАП-АЦП L154 (L-Card, Россия) и РС1-1202 (ICP DAS Co., LTD Тайвань), усилитель постоянного тока основе платы MP240 (Arx Microtechnology, США) и др. Все качественно значимые результаты подтверждены как минимум на двух различных установках.

Для измерения спектров КЭХЛ использовали установку, состоящую из двухэлектродной проточной ячейки, монохроматора МДР-3 с дифракционными решетками 600 и 1200 штрихов на мм (спектральная ширина 0.1–0.5 нм) и фотоприемного модуля Н8249 (Hamamatsu, Япония). Для двух десятков наиболее ярких систем интенсивность КЭХЛ оказалась достаточной, чтобы записать спектр с единичной вспышки с помощью спектрометра Maya 2000 Pro (Ocean Optics, США) в установке с синхронизацией по току, подобной описанной в работе [7].

Использовали азотную, ортофосфорную, плавленую и борную кислоты ос. ч. (Химмед, Россия), пероксид водорода, 30%, ос. ч. Растворы

матричных нитратов готовили из реактивов х. ч. или ос. ч. Растворы активаторов готовили либо из ГСО, либо растворением металлов или оксидов ос. ч. в азотной кислоте.

Фотографии представляют собой кадры из видео, полученного на фотокамере Nikon Coolpix 340 в режиме макросъемки. Длительность кадра – 40 мс.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Масштаб обнаруженного явления характеризует табл. 1, где перечислены системы, в которых экспериментально наблюдали эффект КНФ. Строки таблицы соответствуют активаторам, столбцы – катионам матричных солей. Для краткости в дальнейшем состав КНФ будем представлять обозначением вида активатор – катион основы – анион основы, причем В означает остаток  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , F – HF, P –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и PP –  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Соответственно первый элемент таблицы – это GaAlB, последний – ZrSrPP.

Таблицу заполняли следующим образом. К алюминиевому электроду, который пришел в стационарное состояние в потоке носителя, подавали раствор, содержащий  $C_M$  металла-активатора,  $C_C$  матричного нитрата и  $C_A$  матричной кислоты, причем  $C_M \ll C_C, C_A$ . Для последних семи элементов растворы также содержали 1.2 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Регистрировали кинетическую кривую интенсивности света  $I(t)$  во время первого после ввода пробы катодного импульса. Варьируя  $C_C$  и  $C_A$  при фиксированном  $C_M$ , получали зависимость интегральной интенсивности от концентрации компонентов основы,  $I(C_C, C_A)$ . Находили значения

$C_C^*, C_A^*$ , соответствующие максимуму  $I$ . В качестве критерия КНФ использовали соотношение

$$I(C_C^*, C_A^*) > 3 \max[I(C_C^*, 0), I(0, C_A^*), I(0, 0)], \quad (1)$$

т.е. сигнал КНФ должен как минимум в три раза превосходить максимальный из трех сигналов систем, содержащих либо по одному компоненту основы КНФ, либо активатор в носителе. Отметим, что предложенный критерий не предполагает вычитания фона из сигнала и, следовательно, не может рассматриваться как пороговый коэффициент усиления, который, как правило, во много раз больше трех. Предложенный критерий, более жесткий и более надежный, направлен скорее на качественное выявление эффекта КНФ, чем на количественную его характеристику. В предложенном варианте есть риск пропустить малоинтенсивные КНФ, зато исключаются ложные эффекты. Большой эффект КНФ не всегда коррелирует с высокой интенсивностью свечения. Например, весьма яркие ортофосфатные КНФ олова с трудом вписываются в критерий (1)

Таблица 1. Список катодных нанофосфоров

Активатор	Элемент основы						
	Al	Sc	Y	La	Mg	Ca	Sr
Ga	<b>B, F, P, PP</b>	<b>B, F, P</b>	<b>B, PP</b>	<b>B, PP</b>	<b>P, PP</b>	<b>P, PP</b>	<b>P</b>
In	<b>B, F, P, PP</b>	<b>B, F, P</b>	<b>B, PP</b>	<b>B, PP</b>	<b>P, PP</b>	<b>B, P, PP</b>	<b>B, P</b>
Ge		<b>B, F, P</b>					
Sn	<b>B, F, P, PP</b>	<b>B, F, P</b>	<b>B, PP</b>	<b>B, PP</b>	<b>P, PP</b>	<b>P, PP</b>	<b>P, PP</b>
Mn	<b>B, F, P, PP</b>	<b>P</b>	<b>PP</b>	<b>PP</b>	<b>P, PP</b>	<b>P, PP</b>	<b>P, PP</b>
Cd	<b>B, F, P</b>	<b>B, F</b>	<b>B, PP</b>	<b>B</b>	<b>P, PP</b>	<b>B, P, PP</b>	<b>P</b>
Cu	<b>P, PP</b>			<b>PP</b>		<b>P</b>	
Ce	<b>P, PP</b>	<b>B, P</b>	<b>P, PP</b>	<b>P, PP</b>			
Tb	<b>P, PP</b>	<b>B, P</b>	<b>P, PP</b>	<b>P, PP</b>		<b>PP</b>	<b>PP</b>
Ag	<b>B, F, P</b>	<b>B, P</b>	<b>P</b>				
Tl	<b>B</b>	<b>B</b>					
Pb	<b>B, F, PP</b>	<b>B</b>	<b>B, P, PP</b>	<b>B, P, PP</b>	<b>PP</b>	<b>PP</b>	<b>PP</b>
Zr	<b>B, F</b>	<b>B, F</b>				<b>PP</b>	<b>PP</b>

Примечание: тонированные строки относятся к активаторам, люминесцирующим в присутствии 1.2 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; жирным шрифтом выделены системы, для которых приведены фотографии.

из-за большого  $I(0, C_A^*)$ , поскольку растворы Sn(IV) в H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> достаточно ярко люминесцируют и в отсутствие матричных нитратов [3]. Таллий дает интенсивную КЭХЛ в азотнокислых растворах без добавок [6], соответственно, большая величина  $I(0,0)$  ограничивает число систем, удовлетворяющих критерию КНФ. В остальных случаях, упомянутых в табл. 1, критерий (1) выполнялся с запасом.

На рис. 1 схематично представлены стадии формирования КНФ в течение катодного импульса. К началу импульса (I) слабая кислота НА в основном находится в недиссоциированном состоянии, что препятствует осаждению малорастворимой соли СА. Протекание катодного тока сопровождается (II) удалением ионов водорода из приэлектродной области, что приводит к диссоциации НА и осаждению пленки малорастворимой соли СА на поверхности оксидированного алюминия. Пленка может захватывать ионы активатора М, при восстановлении которого горячими электронами происходит возбуждение и излучение света (III). Для ионов, люминесцирующих в восстановительных условиях (Ga<sup>+</sup>, In<sup>+</sup>, Ge<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>), вероятно прямое восстановление горячим электроном [3, 4]. Для ионов, люминесцирующих в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Ti<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>), предположительно реализуется двухстадийный механизм [2, 8]. На первой стадии гидроксильный радикал, образующийся при восстановлении пероксида водорода, окисляет элементы-активаторы до высших степеней окисления (Ti<sup>3+</sup>, Pb<sup>4+</sup>, Ag<sup>2+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Tb<sup>4+</sup>). Затем эти частицы,

сильные окислители, реагируют с горячим электроном, что приводит к возбуждению и излучению. Подчеркнем, что рис. 1 дает предельно упрощенную картину: толщина оксидного слоя приведена вне масштаба, не отражены участие гидроксильного покрова, основность слабых кислот, изменение заряда активатора, адсорбция, конкурентные реакции и т.д.

Примеры зависимости силы тока (кривая 1) и интенсивности света (кривые 2–4) от времени приведены на рис. 2. При подаче потенциала –8 В плотность тока скачком достигает величины около 1 А/см<sup>2</sup> и в дальнейшем мало меняется до конца импульса. Природа электролита мало влияет на ее величину; по-видимому, ток в основном контролируется состоянием барьерного оксида, сформированного в потоке носителя до введения пробы. Кривые 2 и 3 наиболее типичны для КНФ; реже встречаются бимодальные кинетические кривые, подобные 4.

Эффект КНФ состоит в многократном усилении сигнала при одновременном присутствии катионного и анионного компонентов основы. На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость  $I(C_{Al}, C_F)$  для КЭХЛ галлия в алюмофторидной матрице. Поверхность построена по 80 точкам. Как видно из рис. 3, на осях интенсивность КЭХЛ нулевая, т.е. при наличии в растворе только Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> или только HF галлий не люминесцирует. В целом поверхность  $I(C_{Al}, C_F)$  имеет вид хребта, в основном ориентированного вдоль плоскости  $C_{Al} = C_F$ , т.е. максимум достигается при соотношении компонентов 1 : 1. Эта черта характерна для большинства фторидных КФ, т.е. формально состав пленок соот-

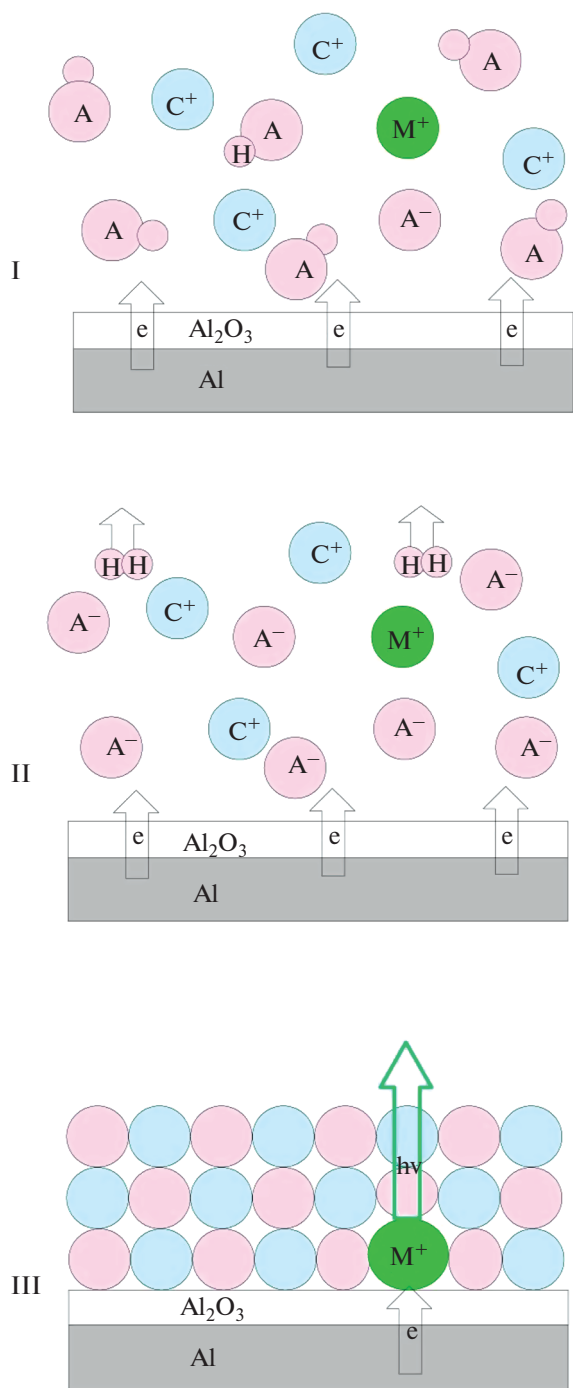


Рис. 1. Схема формирования катодного нанофосфора во время катодного импульса.

ветствует оксофториду. На сегодняшний день удалось найти только две фторидные основы: AlF и ScF. Они хорошо сочетаются со многими активаторами (кроме лантанидов, меди и таллия), давая яркое свечение (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/CtNF.jpg>) и с пероксидом водорода, и без него.

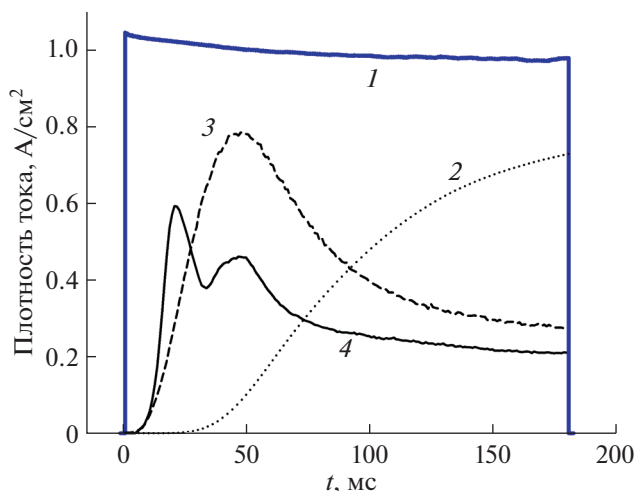


Рис. 2. Типовые кривые зависимости плотности тока (1) и интенсивности катодной электрохемилуминесценции (2–4) от времени для некоторых катодных нанофосфоров (2 – InCaB, 3 – ZrAlF, 4 – SnLaPP).

Примером боратного КНФ может служить система AgAlB (см. рис. 4). Готовили серию растворов состава 2 мкМ  $\text{AgNO}_3$  в 80 мМ  $\text{HNO}_3$  + 1.2 М  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , насыщенных  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , концентрацию  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  варьировали. Кривая с  $C_{\text{Al}} = 0$  сливается с осью абсцисс, т.е. в отсутствие нитрата алюминия серебро не люминесцирует. Пунктирная кривая на рис. 4 соответствует 0.2 М раствору  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , но без  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , в этом случае люминесценция серебра также имеет низкую интенсивность. Таким образом, как и в случае рис. 3, яркая КЭХЛ возникает только при одновременном присутствии катионного ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) и анионного ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) компонентов основы КНФ.

Боратные КНФ (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/CtNB.jpg>) совместимы со всеми катионными компонентами, кроме Mg, и со всеми активаторами, кроме меди. Для  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  боратные КНФ сильно уступают по яркости фосфатным, однако эффект все же имеет место. Снижение концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  относительно насыщенного раствора, как правило, не дает выигрыша в интенсивности. Оптимальные значения концентрации солевых компонентов от системы к системе меняются в диапазоне от нескольких ммоль/л до 1 М. Наиболее универсальными матрицами являются AlB и ScB: в этих основах люминесцируют почти все активаторы, причем для ряда элементов достигается максимальная чувствительность и интенсивность КЭХЛ. Обратной стороной универсальности является высокая интенсивность фонового сигнала, что связано с примесями в матричных нитратах и материале электрода. Матрица CaB хороша для индия и кадмия; другие активаторы в ней све-

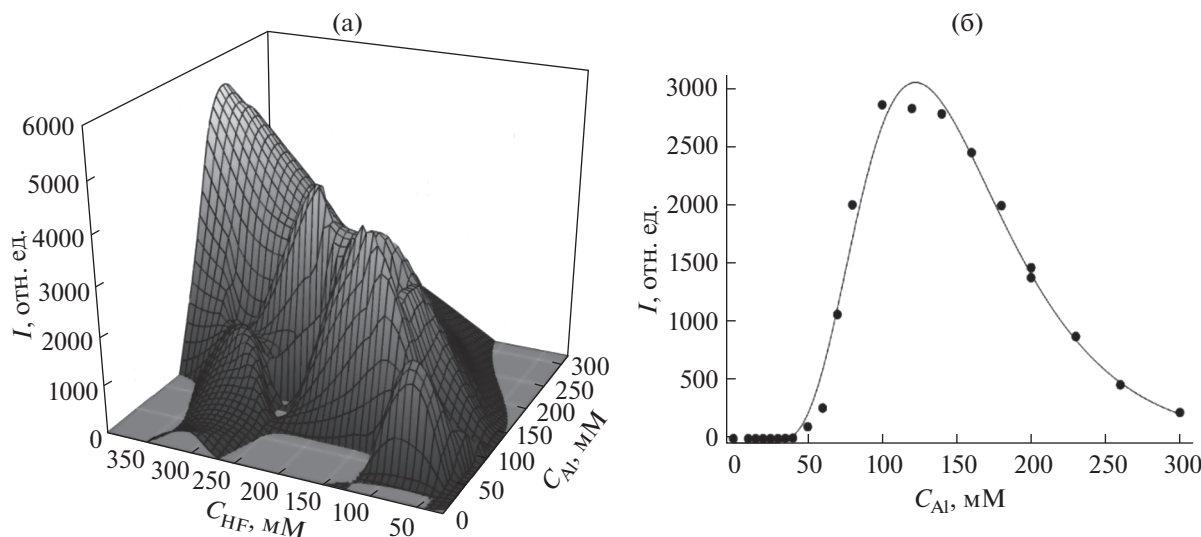


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности катодной электрохемилуминесценции галлия ( $0.1 \text{ mM Ga}(\text{NO}_3)_3$ ) от концентрации  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{HF}$ . (а) – поверхность  $I(C_{\text{Al}}, C_{\text{F}})$ , (б) – ее сечение плоскостью  $C_{\text{F}} = 125 \text{ mM}$ .

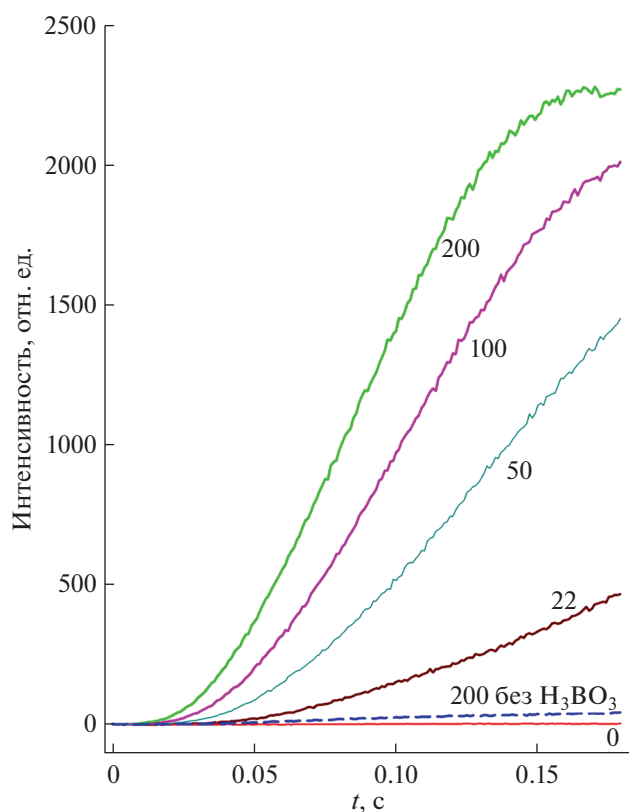
тятся слабо. Это обстоятельство благотворно сказывается на реактивном фоне. SrV не так эффективен, однако для индия и в этой матрице наблюдали отчетливый эффект КНФ. Неожиданным оказалось отсутствие свечения в системах с MgV. Хотя отрицательный результат нельзя уверенно считать окончательным, очень похоже, что при концентрации  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  от 10 до 200 mM (характерной для других боратных КНФ) магнийборатные КНФ не образуются.

На рис. 5 представлены кинетические кривые КЭХЛ для системы CdCaP. В присутствии одного из компонентов КНФ ионы кадмия не люминесцируют: интенсивность КЭХЛ даже ниже, чем в потоке чистого носителя (80 mM  $\text{HNO}_3$ ). Присутствие обоих компонентов матрицы КНФ позволяет наблюдать интенсивную оранжевую КЭХЛ кадмия (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/CdCaP.mp4>). Оптимальное соотношение компонентов, как и для фторидных КНФ, близко к эквимольному. Влияние  $C_{\text{Ca}}$  на кинетику КЭХЛ кадмия аналогично наблюдавшемуся для  $C_{\text{Al}}$  на рис. 4.

$\text{H}_3\text{PO}_4$  совместима со всеми катионными компонентами и со всеми активаторами, кроме  $\text{ZrO}^{2+}$ . Оптимальные составы весьма индивидуальны. Кальцийфосфатные КНФ, по составу сходные со светотехническими кристаллофосфорами, весьма эффективны для активаторов, люминесцирующих без пероксида. В отличие от боратных КНФ, стронциевые и магниевые ортофосфатные КНФ (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/CtNP.jpg>) дают примерно такие же значения максимальной интенсивности, что и кальциевые, однако кинетика и

спектры излучения существенно различаются. Алюмофосфатные КНФ пригодны для многих активаторов, в том числе и для тех, которые возбуждаются в присутствии пероксида; как и для других КНФ на основе алюминия, фоновое излучение оказывается весьма интенсивным. Сходными свойствами обладают скандийфосфатные КНФ с тем существенным различием, что из-за меньшей растворимости кислых фосфатов скандия приходится использовать более разбавленные растворы. Особенностью ортофосфатных систем, особенно с AlP- и ScP-основами, является медленная регенерация электрода; для этих систем целесообразно увеличивать скорость потока носителя между измерениями. КНФ на основе ортофосфатов La и Y пригодны только для пероксидных систем.

Самую многочисленную группу образуют пирофосфатные КНФ:  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  совместима со всеми 13 активаторами и со всеми 7 катионами основы (но не со всеми сочетаниями). В качестве примера влияния состава на кинетику КЭХЛ рассмотрим систему PbLaPP (см. рис. 6). В присутствии пероксида водорода свинец заметно люминесцирует в 80 mM  $\text{HNO}_3$  с добавкой  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (кривая 1) и без лантана (кривая 3), но не люминесцирует в  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  без матричной соли (кривая 2). При введении в систему эквимольных количеств соли лантана и  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  интенсивность КЭХЛ возрастает в десятки раз (кривая 4), а при повышении соотношения  $\text{La}/\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  до 3 – еще примерно вдвое (кривая 5). В общем соотношение 1 : 1 не всегда предпочтительно, но для всех фторидных и фосфатных систем, если эффект КНФ в принципе

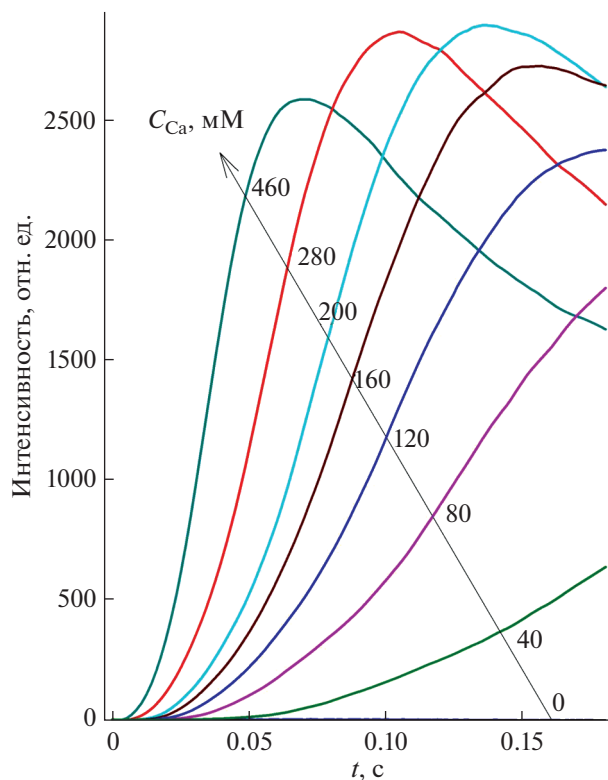


**Рис. 4.** Кинетические кривые интенсивности катодной электрохемилюминесценции в зависимости от содержания катионного компонента катодного нанофосфора. Катодная электрохемилюминесценция серебра в насыщенных  $\text{H}_3\text{BO}_3$  растворах, содержащих  $2 \text{ мкМ AgNO}_3$  в  $80 \text{ мМ HNO}_3 + 1.2 \text{ М H}_2\text{O}_2$ , с разными добавками  $\text{Al(NO}_3)_3$  (числа у кривых –  $C_{\text{Al}}$  в  $\text{мМ}$ ).

наблюдается, то он имеет место и при эквимольном соотношении компонентов.

Пирофосфатные основы обеспечивают наиболее яркую люминесценцию ионов лантанидов. Свечение  $\text{TbAlPP}$  (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/TbAlPP1.mp4>) хорошо видно при дневном свете. КЭХЛ церия имеет еще более высокую интенсивность, однако поскольку максимум спектра  $\text{CeAlPP}$  лежит в УФ-области (см. рис. 7), в таблице с фотографиями церий не представлен.

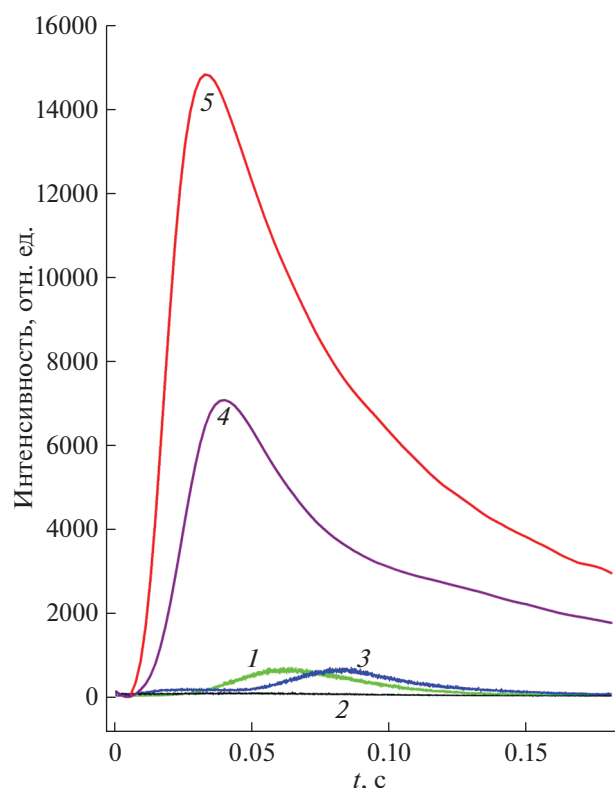
При рассмотрении фотографий пирофосфатных КНФ (<http://intranet.geokhi.ru/cecl/Shared%20Documents/CtNPP.jpg>) бросается в глаза изменчивость спектра в зависимости от катиона основы, что особо ярко выражено для олова. Синий цвет свечения  $\text{SnMgPP}$  контрастирует с оранжевым цветом для трехвалентных катионов и стронция; для кальция наблюдается переход от розового (в начале импульса) к синему. Следует отметить, что электрод, изображенный на большинстве фотографий, имел вытянутую форму ( $2 \times 15 \text{ мм}$ ), поэтому плотность тока на разных



**Рис. 5.** Кинетические кривые интенсивности катодной электрохемилюминесценции в зависимости от содержания катионного компонента катодного нанофосфора. Катодная электрохемилюминесценция кадмия в растворах, содержащих  $70 \text{ мкМ Cd}$  в  $0.2 \text{ М H}_3\text{PO}_4$ , с добавками  $\text{Ca(NO}_3)_2$  (числа у кривых –  $C_{\text{Ca}}$  в  $\text{мМ}$ ).

его участках существенно отличалась. Это привело к запаздыванию сигнала на дальнем конце электрода, т.е. пространственное распределение окраски качественно отражает изменение спектра во времени. Соответственно в правой части электрода  $\text{SnCaPP}$ , где ток сильнее, свечение уже синее, а в левой – еще розовое (точнее сиреневое, смешанное). Интересно, что для  $\text{SnCaPP}$  временной сигнал имеет вид двух частично разрешенных пиков (кривая 4 на рис. 2). Наличие как минимум двух центров свечения с различной кинетикой типично для КНФ, но спектральное разрешение обычно не сопровождается временным; бимодальные кинетические кривые встречаются довольно редко. В целом изменчивость спектров во времени типична для КЭХЛ, а в случае КНФ, когда сам эффект обусловлен кардинальным изменением состава поверхности, должна быть скорее правилом, чем исключением. Фотографии достаточно наглядно демонстрируют этот эффект на примере галлия, свинца и, особенно, олова в фосфатных КНФ. Как видно из рис. 6, спектр олова в лантан-пирофосфатной основе содержит синий и красный компоненты, однако второй (в отличие

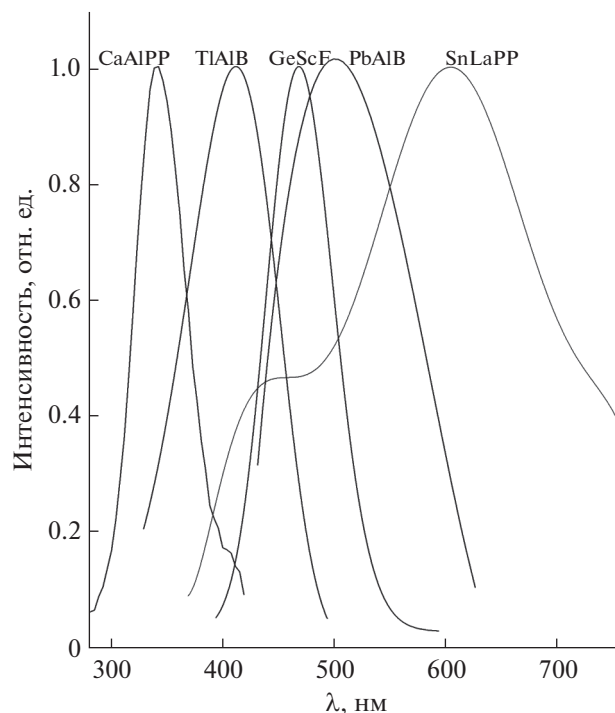




**Рис. 6.** Кинетические кривые интенсивности катодной электрохемилюминесценции ионов свинца в зависимости от состава основы лантан-пирофосфатного катодного нанофосфора. Растворы содержали 0.2 мМ  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в 80 мМ  $\text{HNO}_3$  + 1.2 М  $\text{H}_2\text{O}_2$  с добавками: 1 – 28 мМ  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 2 – 28 мМ  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 3 – без добавок, 4 – 28 мМ  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  + 28 мМ  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 5 – 70 мМ  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  + 28 мМ  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

от  $\text{SnCaPP}$ ) явно доминирует, и на фотографии видно оранжевое свечение. В большинстве случаев спектры представляют собой широкие бесструктурные полосы. В отличие от ртутеподобных активаторов, спектры ионов  $\text{d}^{10}$  и лантанидов не столь изменчивы. Особое место занимает спектр  $\text{Tb}^{3+}$ : для КНФ, подобно другим видам КЭХЛ [2], он состоит из узких полос, самая яркая из которых имеет максимум около 546 нм.

Итак, мы рассмотрели четыре группы КНФ: фторидные, боратные, ортофосфатные и пирофосфатные. КНФ, к которым относятся рис. 3–6, разительно отличаются по составу и химическим свойствам компонентов: в системах, активированных серебром и свинцом, растворы содержали 1.2 М пероксида водорода, тогда как в системах, активированных галлием и кадмием, КЭХЛ возникла в чисто восстановительных условиях. Тем не менее во всех случаях наблюдаются многократное повышение интенсивности люминесценции при одновременном присутствии обоих матричных компонентов и специфическая кинетика свечения:



**Рис. 7.** Спектры свечения некоторых катодных нанофосфоров.

тика свечения: на всех кривых имеется горизонтальный начальный участок. Замедленное разгорание КЭХЛ в начале катодного импульса имеет простое объяснение: сначала для активатора строится “домик” из малорастворимой соли (а для этого надо удалить излишние ионы водорода) и только потом “включается свет”.

Как и прочие виды люминесценции на алюминиевом электроде, КЭХЛ тяжелых металлов в КНФ связана с действием туннельного катода. Неожиданным свойством, обусловившим эффект КНФ, является высокая стабильность барьерного оксида алюминия в жестких условиях. Он сохраняет свои свойства при длительной, до секунды, поляризации катодным током с плотностью около 1 А/см<sup>2</sup> в достаточно разнообразных, порой агрессивных, растворах. Сильные токи позволяют преобразовывать химический состав приповерхностного слоя, кардинально изменяя окружение активатора в течение одиночного катодного импульса. Как видно из кинетических кривых, приведенных на рис. 2, 4–6, свечение появляется с задержкой на ~0.01 с относительно начала катодного импульса. Ориентируясь на плотность тока (1 А/см<sup>2</sup>) с помощью закона Фарадея несложно оценить толщину пленки КНФ: она не превышает сотен нанометров, даже если выход по току составляет 100%. В реальности толщина солевой пленки меньше: очевидно, не все зародыши малорастворимой соли “прилипают” к по-

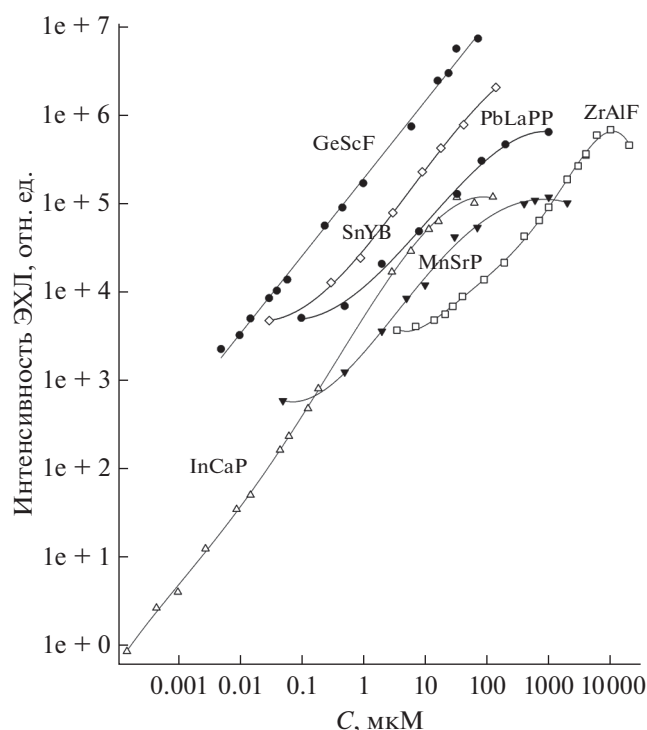


Рис. 8. Влияние концентрации активатора на интенсивность катодной электрохемилюминесценции в некоторых катодных нанопосфорах.

верхности, некоторые диффундируют в объем. Малая толщина солевой пленки позволяет обратимо реализовывать эффект КНФ в проточной системе, полностью удаляя вещество пленки потоком носителя. Несколько утрируя, можно сказать, что в КНФ объединены такие, казалось бы, несовместимые методы, как люминесценция кристаллофосфоров и проточно-инжекционный анализ. Как и кристаллофосфоры, КНФ целесообразно применять скорее для анализа твердых веществ, образующих основы, чем для анализа разбавленных водных растворов.

Несмотря на сложность процессов, приводящих к формированию аналитического сигнала, по воспроизводимости метод КНФ не уступает другим видам КЭХЛ: подобно данным, приведенным в работе [6], типичное значение  $s_r$  сходимости составляет 0.05. По меньшей мере это относится к области оптимального состава основы КНФ, т.е. к гребню хребта (см. рис. 3а); на склонах воспроизводимость несколько хуже.

На рис. 8 приведены примеры зависимостей сигнал–концентрация для разнообразных систем. В общем виде все они представляют собой сигмоидные кривые с различной протяженностью линейного участка: в лучшем случае она приближается к пяти порядкам, в худшем — составляет около двух порядков величины. Отме-

тим, что сигналы приведены без вычитания фона, что, собственно, является причиной отклонения кривых от линейности в области низких концентраций в двойных логарифмических координатах. Наибольший динамический диапазон наблюдался для индия и таллия, что не удивительно: эти элементы отличаются наиболее яркой КЭХЛ и в отсутствие солевых нанослоев [3, 6, 8]. Среди наиболее ярких эффектов, специфичных именно для КНФ, следует отметить градуировку GeScF, которая линейна на протяжении трех порядков величины. В отсутствие матричного скандия(III) германий люминесцирует очень слабо. Доказательство наличия собственной КЭХЛ германия затруднялось сходством условий возбуждения германия и олова, при этом олово является распространенной примесью и люминесцирует в сотни раз ярче. Исключением оказались основы, содержащие скандий: для них интенсивность КЭХЛ для германия и олова примерно одинакова. При этом если олово одинаково ярко люминесцирует в алюминиевых и скандиевых растворах, то германий отличается высокой избирательностью к скандиевым матрицам, соли алюминия и других металлов КЭХЛ германия не усиливают.

SnYb служит примером градуировки “среднего качества”: с одной стороны, система способна к интенсивному свечению при концентрации олова порядка 0.1 мМ, с другой стороны высокий реактивный фон не позволяет изучить поведение системы при концентрации активатора ниже 0.1 мкМ. Для КНФ, активированных медью, марганцем и цирконием, ситуация усугубляется довольно низкой интенсивностью люминесценции при высоких концентрациях активатора. Основным источником фонового излучения КНФ являются примеси активаторов в катионном компоненте основы. Соответственно, перспективно применение эффекта КНФ для оценки содержания примесей в некоторых неорганических солях и керамических материалах. Мерой чувствительности данного КНФ к определению металла-активатора в металле основы может служить отно-

шение  $C_c^*$  к пределу обнаружения. Для наиболее чувствительных систем (например, In–Ca) это отношение составляет около  $10^9$ , тогда как в случае относительно слабой КЭХЛ в системе Cu–Ca — только  $2 \times 10^6$ . Эти цифры (которые могут быть улучшены применением спектральной и временной селекции) служат только текущей оценкой возможности метода, привязанной к чистоте использованных реактивов. Для оценки абсолютных возможностей эффекта КНФ требуется применение специально очищенных веществ.

Помимо 13 указанных выше активаторов способностью к интенсивной КЭХЛ обладают еще три металла — европий, ртуть и тантал [2, 4]. Интересно, что ни в одной из опробованных матриц



эти элементы способности к свечению в КНФ не проявили. Однако даже с этими ограничениями КНФ представляется наиболее универсальным способом возбуждения неорганической КЭХЛ. Катионные компоненты КНФ не обязательно брать в форме нитратов. Получение КНФ из других солей связано с ограничениями по растворимости, коррозионной активности в отношении алюминия и тушению КЭХЛ анионами. Тем не менее сульфаты и бромиды в ряде случаев не уступают нитратам.

Предварительные опыты показали, что катионные основы могут быть дополнены солями бария, бериллия и некоторых РЗЭ. С анионными компонентами перспективы расширения пока менее очевидны; вероятно, можно получить КНФ с фосфоновыми кислотами. Весьма привлекательна перспектива получения КНФ с органическими активаторами. Отдельные результаты, полученные в этом направлении автором, оказались отрицательными, однако это никак не следует считать окончательным ответом на вопрос о возможности существования таких систем.

*Автор признателен А.С. Короткову за оригинальное программное обеспечение измерений и первичной обработки данных, В.И. Погонину за помощь в создании экспериментальной установки и чл.-корр. В.П. Колотову за помощь в работе с интернет-приложением.*

*Работа выполнена по теме госзадания ГЕОХИ РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Naapakka K., Kankare J., Kulmala S.* Feasibility of low-voltage cathodic electroluminescence at oxide-covered aluminum electrodes for trace metal determination in aqueous solution // *Anal. Chim. Acta.* 1985. V. 171. № 1. P. 259.
2. *Meulenkamp E.A., Kelly J.J., Blasse G.* Electrochemically induced characteristic luminescence of metal ions at anodic valve metal oxides // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. № 1. P. 84.
3. *Ягов В.В., Коротков А.С.* Электролюминесценция ртутеподобных ионов на алюминиевом электроде // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 5. С. 570.
4. *Ягов В.В.* Анализ методом электрохемилюминесценции / *Люминесцентный анализ* / Под ред. Романовской Г.И. М.: Наука, 2015. С. 266.
5. *Lopez-Heredia M.A., Weiss P., Layrolle P.* An electrodeposition method of calcium phosphate coatings on titanium alloy // *J. Mater. Sci: Mater Med.* 2007. V. 18. P. 381.
6. *Ягов В.В., Коротков А.С.* Электрохемилюминесцентное определение тяжелых металлов в водных растворах с помощью детектора стенка-сопло // *Журн. аналит. химии.* 2006. Т. 61. № 12. С. 1090.
7. *Ягов В.В., Коротков А.С., Жирков А.А., Погонин В.И., Зуев Б.К.* Портативный атомно-эмиссионный спектрометр для анализа растворов на основе капельно-искрового разряда // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 3. С. 234.
8. *Kulmala S., Ala-Kleme T., Vare L., Helin M., Lehtinen T.* Hot electron-induced electrogenerated luminescence of Tl(I) at disposable oxide-covered aluminum electrodes // *Anal. Chim. Acta.* 1999. V. 398. P. 41.