

тивации адсорбции NH_3 , CO , O_2 , приходящиеся на твердые растворы, содержащие соответственно 95, 15, 90 мол. % GaSb.

Отклонения от линейных зависимостей «адсорбционная характеристика – состав», согласно [1], могут быть связаны с наибольшими дефектностью структуры, координационной ненасыщенностью поверхностных атомов и, тем самым, возникновением наибольшего количества активных центров. Отмеченные явления, в свою очередь, есть следствие изменения степени упорядоченности и дефектности структуры исходных бинарных соединений под влиянием атомов-заместителей при образовании твердых растворов [1].

Использование диаграмм «адсорбционная характеристика – состав» позволило найти наиболее активные по отношению к NH_3 , CO , O_2 компоненты системы – твердые растворы $(\text{GaSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05}$, $(\text{GaSb})_{0,15}(\text{ZnTe})_{0,85}$, $(\text{GaSb})_{0,90}(\text{ZnTe})_{0,10}$ соответственно, на основе которых созданы сенсоры-датчики на микропримеси указанных газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. – 160 с.
2. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. – 175 с.
3. Кировская И.А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004. – 272 с.
4. Тонкие пленки антимиона индия. Получение, свойства, применение / В.А. Касьян,

П.И. Кетруш, Ю.А. Никольский, Ф.И. Пасечник. Кишинев: Штиинца, 1989. – 162 с.

5. Раппопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963.

6. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ТГУ, 1995. – 300 с.

7. Рогинский С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Москва: Изд-во АН СССР, 1948. – 643 с.

8. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. – 186 с.

9. Кировская И.А., Новгородцева Л.В. Химический состав и кислотно-основные свойства поверхности системы GaSb-ZnTe // Доклады АН ВШ РФ, 2006. № 2(7). С. 1-8.

10. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ТГУ, 1988. – 220 с.

11. Кировская И.А., Шубенкова Е.Г., Новгородцева Л.В. Перспективы использования полупроводниковых систем GaSb-ZnTe, InSb-ZnTe для анализа газовых сред // Материалы IV Всероссийской школы-семинара «Новые материалы. Создание, структура, свойства – 2004». Томск, 2004. С. 226-227.

Работа представлена VIII научную международную конференцию «Современные наукоемкие технологии», Хургада (Египет), 22-29 февраля 2008 г. Поступила в редакцию 18.12.2008.

Экологические технологии

СЕЛЕКТИВНЫЙ АНАЛИЗ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ NO_2 НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ СИСТЕМЫ InSb-CdTe

Кировская И.А., Букашкина Т.Л., Быкова Е.И., Миронова Е.В., Подгорный С.О., Кубрина И.А.
Омский государственный технический университет
Омск, Россия

В настоящее время большое внимание уделяется созданию сенсоров-датчиков для экологического контроля окружающей среды. Здесь серьезной проблемой является их низкая селективность. При разработке газоанализаторов особое внимание обращают на себя чувствительные элементы из полупроводниковых материалов. Наиболее перспективными в этом плане являются новые системы – твердые растворы на основе бинарных соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ [1].

Данная работа направлена на исследования таких систем с целью поиска новых материалов, обладающих высокой чувствительностью и селективностью по отношению к оксиду азота (IV)

– токсичному компоненту технологических газовых выбросов.

Определение чувствительности и селективности к NO_2 осуществляли в реакторе, через который пропускали ток аргона. В него с помощью дозатора вводили пробу, содержащую NO_2 , CO , SO_2 , O_2 или их смесь.

В качестве основного параметра для оценки чувствительности поверхности к определенному содержанию газа было выбрано изменение удельной электропроводности.

Проведенные исследования показали: в ряду $\text{InSb} \rightarrow (\text{InSb})_{0,97}(\text{CdTe})_{0,03} \rightarrow (\text{InSb})_{0,95}(\text{CdTe})_{0,05}$ наиболее чувствительным к присутствию NO_2 является твердый раствор $(\text{InSb})_{0,95}(\text{CdTe})_{0,05}$, который к тому же проявляет и высокую селективность по отношению к данному газу (табл. 1). С повышением температуры чувствительность всех образцов к NO_2 возрастает. При этом наблюдается значительное изменение удельной электропроводности образцов в присутствии SO_2 (33 % от сигнала на NO_2) и CO (16 % от сигнала на NO_2) при содержании данных газов, сопоставимом с содержанием NO_2 .

Таблица 1. Перекрестная чувствительность тонкой пленки твердого раствора $(\text{InSb})_{0,95}(\text{CdTe})_{0,05}$

Газ	Содержание газа в пробе, мкг	Изменение удельной электропроводности, отн. %	
		$T_1 = 20^\circ\text{C}$	$T_2 = 80^\circ\text{C}$
NO_2	50	100	100
SO_2	240	0	33,6
CO	170	0	16
$\text{NO}_2 + \text{SO}_2$	50:200	100	90
$\text{NO}_2 + \text{CO}$	50:200	100	97
$\text{NO}_2 + \text{O}_2$	25,8:120	85	96

Установлено, что в рассматриваемом случае время релаксации составляет 2-5 минут, в зависимости от концентрации NO_2 . По сравнению с предложенным в работе [2] чувствительным элементом на основе сульфида свинца (время релаксации 40-80 мин.), восстановление пленки $(\text{InSb})_{0,95}(\text{CdTe})_{0,05}$ происходит значительно быстрее и не требует дополнительного нагрева.

Для выяснения возможностей каталитического обезвреживания NO_2 , были выполнены прямые исследования каталитических свойств компонентов системы $\text{InSb}-\text{CdTe}$ по отношению к реакции селективного восстановления оксида азота (IV) аммиаком. Основные результаты этих исследований представлены в табл. 2.

Обращает на себя внимание высокая каталитическая активность CdTe и твердых растворов, содержащих 3 и 5 мол % InSb , уже при комнатной температуре: степень превращения NO_2 в стационарных условиях составляет 80,4, 96,0 и 65,2 % соответственно. Для сравнения: на промышленном алюмованадиевом катализаторе АВК-10, применяемом в процессе селективного восстановления нитрозных газов в производстве азотной кислоты, степень превращения в 96 % достигается при $T = 578 \text{ K}$. Наибольшей степени превращения NO_2 при $x = 0,03$ отвечают и наибольшие величины его адсорбции в тех же условиях (T, P).

Таблица 2. Каталитическое восстановление NO_2 аммиаком на CdTe и твердых растворах $(\text{InSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ при составе исходной смеси $\text{NO}_2 : \text{NH}_3 = 1 : 2$

M_2	$\beta, \%$	m_2	$\beta, \%$	m_2	$\beta, \%$
$x = 0,$ $m_1 = 16,49 \text{ мкг}$		$x = 0,03$ $m_1 = 36,20 \text{ мкг}$		$x = 0,05$ $m_1 = 35,40 \text{ мкг}$	
8,51	48,39	13,68	62,2	21,17	40,2
4,26	74,19	8,69	62,2	21,17	40,2
4,04	75,48	5,68	84,3	12,89	63,6
$x = 0,$ $m_1 = 24,47 \text{ мкг}$		3,51	90,3	12,39	65,0
5,85	76,08	1,60	95,6	12,32	65,2
4,79	80,43				
4,79	80,43				

Обозначения: m_1 и m_2 – содержание NO_2 на входе в реактор и на выходе из него, β – степень превращения NO_2 .

Степень превращения NO_2 возрастает в процессе «приработки» катализаторов. Такой факт можно объяснить накоплением на их поверхности центров Бренстеда, в роли которых, скорее всего, выступают адсорбированные молекулы воды–продукта реакции. Наличие их на поверхности, наряду с льюисовскими центрами

(координационно-ненасыщенными атомами, вакансионными дефектами [3,4]), обуславливает промотирующее действие на катализаторы. Высказанные соображения подтверждены результатами кондуктометрического титрования катализаторов после проведения реакции, а также после последующего их прогрева при 463 К (табл. 3).

Таблица 3. Значения концентрации кислотно-основных центров на образцах CdTe после различных обработок (1-6 – номера скачков)

Вид обработки	$c \cdot 10^4, \text{ г-экв/г}$					
	1	2	3	4	5	6
I	1,94	3,64	5,74	28,00	-	-
II	2,00	3,25	5,00	10,61	17,62	24,40
III	1,96	8,64	12,30	19,62	28,00	-

Обозначения: I – хранение на воздухе, II – после реакции $6\text{NO}_2 + 8\text{NH}_3 = 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, III – прогрев в потоке воздуха при 463 К после реакции

В табл. 3 приведены, в частности для CdTe, значения концентрации кислотных центров, отвечающие скачкам на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования неводным раствором этилата калия.

Анализ результатов данных исследований показал: после проведения процесса каталитического превращения NO₂ и последующего прогрева катализаторов на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования появляются дополнительные скачки, которые логично связать с появлением новых, упомянутых выше кислотных центров.

На основании проведенных исследований даны рекомендации по применению твердого раствора (InSb)_{0,95}(CdTe)_{0,05} в качестве активного элемента сенсора-датчика на NO₂ и твердого раствора (InSb)_{0,97}(CdTe)_{0,03} – в качестве катализатора обезвреживания NO₂.

Список литературы:

1. Кировская И.А. Возможные пути регулирования свойств поверхности алмазоподобных полупроводников и некоторые аспекты их реализации // Неорган. материалы, 1994. Т. 30. № 2. С. 144-152.
2. Марков В.Ф., Маскаев Л.Н. Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора оксидов азота на основе сульфида свинца // Журн. аналит. химии, 2001. Т. 56. № 8. С. 846-850.
3. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001 –175 с.
4. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. -186 с.

Работа представлена на VII научную международную конференцию «Экология и рациональное природопользование», Хургада (Египет), 22-29 февраля 2008 г. Поступила в редакцию 18.12.2008.

ВОЗМОЖНОСТИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кировская И.А.

*Омский государственный технический университет
Омск, Россия*

Работа, являющаяся продолжением цикла исследований каталитических свойств алмазоподобных полупроводников [1,2], выполнена в плане поиска новых катализаторов экологического назначения. Этим был определен выбор реакций – окисления СО и селективного восстановления NO₂ аммиаком.

Катализаторы представляли собой порошки ($S_{уд} = 0,405 - 0,62 \text{ м}^2/\text{г}$) и пленки ($d = 0,25-0,35 \text{ мкм}$) InSb, CdTe и твердых растворов замещения

(InSb)_x(CdTe)_{1-x} ($x = 0,01 - 0,05$ и $0,94 - 0,99$ мол % CdTe), полученных методом изотермической диффузии в областях взаимной растворимости бинарных компонентов [3]. Пленки готовили дискретным напылением в вакууме ($T_{конд}=298 \text{ К}$, $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах сырьевого материала [4].

Каталитические исследования осуществляли безградиентными импульсным проточным и проточно-циркуляционным методами [2] в условиях, исключая влияние процессов массо- и теплопередачи: $T=290-473 \text{ К}$; $P = 101-103 \text{ кПа}$; объемная скорость газа-носителя 8-26 мл/мин; объем импульса 0,5-1,5 мл.

В качестве газа-носителя использовали преимущественно аргон (для сравнения – воздух). Газы-реагенты (СО, О₂, NO₂, NH₃) получали по известным методикам [2], реакционные смеси готовили в соотношениях: СО : О₂ = 1 : 2 и NO₂ : NH₃ = 1 : 2.

Удельную каталитическую активность оценивали по удельной скорости реакции при заданной температуре и составе реакционной смеси.

Для предварительного установления температурных областей протекания изучаемых реакций и дальнейшего выяснения их механизма полезными оказались исследования индивидуальной и совместной адсорбции участников реакций. Эти исследования осуществляли волюмом- и гравиметрическим (пьезокварцевое микровзвешивание с чувствительностью до $1,23 \cdot 10^{-11} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{Гц})$) методами [2,5] в интервалах температур: 243-473 К и давлений 0,5-20 Па.

Об изменении электронного состояния поверхности в процессе адсорбции судили по изменению электропроводности, которую измеряли зондовым методом [2].

Детали каталитических, адсорбционных и электрофизических экспериментов подробно изложены в [2, 5].

Сравнительный анализ кривых превращения СО при 381 и 423 К показал, что, независимо от газа – носителя (аргон, воздух), реакция окисления СО наиболее интенсивно протекает при 423 К. Максимальная степень превращения при начальном содержании СО $(1,63 - 2,05) \cdot 10^{-5}$ моль составляет: в аргоне – 83, в атмосфере воздуха – 96 %.

Совпадение величин адсорбции СО и смеси СО+О₂ при температуре наиболее интенсивного протекания реакции (423 К) позволяет говорить о независимости каталитического превращения СО от концентрации кислорода в газовой фазе.

Изменение электропроводности в процессе адсорбции СО и соответственно зарядание поверхности свидетельствует о зависимости реакционной способности молекул СО не только от локального фактора (химических свойств моле-