

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 541.183:621.315.592.4

**И. А. КИРОВСКАЯ
Т. Л. БУКАШКИНА**Омский государственный
технический университет

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ CdSe-CdTe

С учетом физико-химических свойств исходных бинарных соединений (CdSe, CdTe) разработана методика и синтезированы твердые растворы $(\text{CdSe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$. Выполнены рентгенографические исследования, позволившие установить структуру и аттестовать полученные твердые растворы. Исследованы кислотно-основные свойства их поверхности (рН изоэлектрического состояния) в сравнении с бинарными соединениями. На основе совокупного анализа полученных результатов, а также с привлечением литературных данных установлены взаимосвязанные закономерности в изменении объемных и поверхностных физико-химических свойств с изменением состава системы и в ряду соединений-аналогов. Даны практические рекомендации.

Ключевые слова: алмазоподобные полупроводники, твердые растворы, физико-химические свойства, закономерности, прогнозы, рекомендации.

Данная работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России №4.2543.2014/К.

Работа посвящена получению и исследованию новых материалов — многокомпонентных полупроводников системы CdSe-CdTe, представляющих несомненный интерес для интенсивно развивающейся современной полупроводниковой техники,

нанотехники, сенсорной электроники. Перспективность использования таких материалов заложена в известных свойствах исходных бинарных полупроводников (электрических, пьезоэлектрических, оптических и др.), а также в возможностях

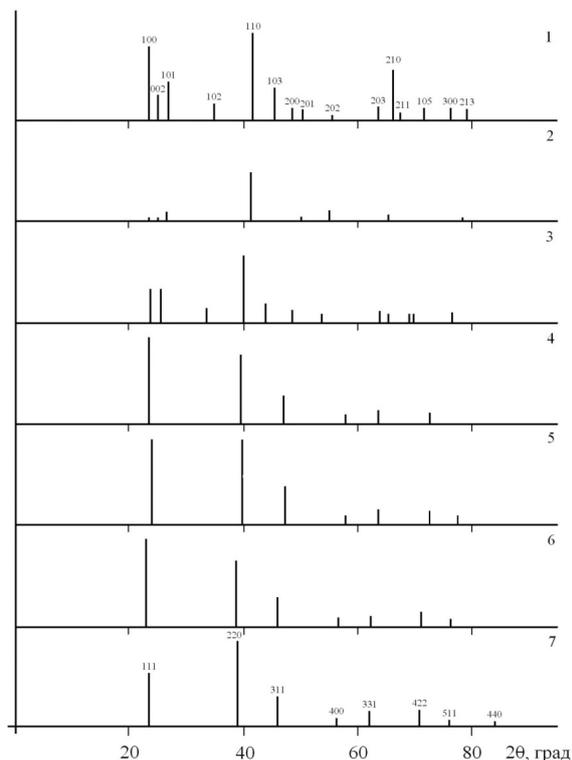


Рис. 1. Схемы рентгенограмм твердых растворов системы CdSe-CdTe, содержащих 0 (1), 15 (2), 25 (3), 50 (4), 75 (5), 85 (6), 100 (7) мол. % CdTe

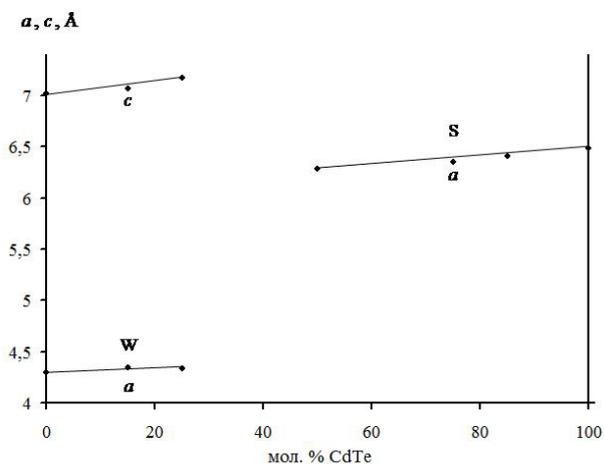


Рис. 2. Зависимости изменения параметров кристаллической решетки компонентов системы CdSe-CdTe от состава (a , c — параметры кристаллической решетки; W — вюрцит, S — сфалерит)

непрерывного и экстремального изменения свойств многокомпонентных полупроводников с изменением состава [1].

Для получения твердых растворов использован метод изотермической диффузии [1]. Предварительно исходные бинарные компоненты — порошкообразные CdSe, CdTe измельчали, тщательно перемешивали, затем помещали в эвакуированные запаянные кварцевые ампулы, подвергали постепенному нагреву и дальнейшему отжигу при температуре, ниже температур плавления исходных бинарных компонентов, в высокотемпературной печи Snol 6.7/1300 по созданной программе. Продукты синтеза представляли собой компактные поликри-

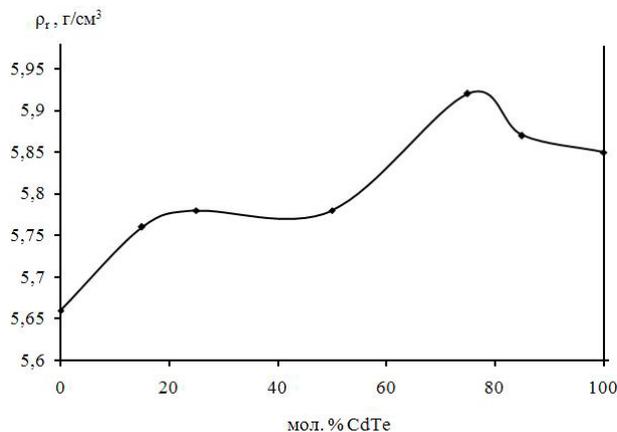


Рис. 3. Зависимость рентгеновской плотности ρ_r компонентов системы от состава

сталлические слитки на дне ампулы. О завершении синтеза судили по результатам рентгенографического анализа, которые затем использовали для аттестации и определения структуры полученных твердых растворов.

Рентгенографический анализ проводили на приборе Advanced D8 powder X-ray Diffractometer фирмы BRUKER AXS (Германия) с использованием CuK α -излучения ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, $T = 293 \text{ K}$), по методике большеугловых съемок [2–4]: регистрация дифрактограмм в диапазоне углов 2θ 10–80°, с интервалом 0,05° и экспозицией 20 с.

По полученным рентгенограммам с использованием соответствующих формул [3, 4] рассчитывали значения параметров решеток a (сфалерит) и c (вюрцит), межплоскостных расстояний d_{hkl} и рентгеновской плотности ρ_r компонентов системы, а также судили об их структуре. Погрешность определения параметров (a , c) оценивали методом наименьших квадратов.

Кислотно-основные свойства поверхности исследовали методом гидrolитической адсорбции (определение pH изоэлектрического состояния — $\text{pH}_{\text{изо}}$) [1, 5].

Обратимся к результатам **рентгенографических исследований**, представленным на рис. 1–3 и в табл. 1, 2. Они свидетельствуют об образовании в системе CdSe-CdTe твердых растворов замещения в заданных областях концентраций (мол. %): соответствующие им линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе (рис. 1). Зависимости значений параметров решеток (a , c), межплоскостного расстояния (d_{hkl}) от состава компонентов системы линейны (рис. 2, табл. 1, 2).

Имеющие место отклонения от линейной зависимости значений рентгеновской плотности (рис. 3) допустимы в соответствии с подробным анализом работ по исследованию полупроводниковых твердых растворов замещения, позволившим объяснить такого рода явления [6, 7].

Отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих не прореагировавшим бинарным компонентам, а также размытости основных линий позволяют говорить о полном завершении процесса синтеза и дополнительно об образовании твердых растворов.

В соответствии с положением и распределением по интенсивности основных линий, компоненты системы, в зависимости от состава, имеют либо

Таблица 1
Значения параметров кристаллических решеток (a , c)
компонентов системы CdSe-CdTe

| Состав | Параметры решеток | |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|
| | a , Е | c , Å |
| CdSe | $4,299 \pm 0,004$ | $7,020 \pm 0,007$ |
| $\text{CdSe}_{0,85}\text{Te}_{0,15}$ | $4,324 \pm 0,009$ | $7,069 \pm 0,004$ |
| $\text{CdSe}_{0,75}\text{Te}_{0,25}$ | $4,338 \pm 0,006$ | $7,171 \pm 0,002$ |
| $\text{CdSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ | $6,281 \pm 0,005$ | — |
| $\text{CdSe}_{0,25}\text{Te}_{0,75}$ | $6,346 \pm 0,007$ | — |
| $\text{CdSe}_{0,15}\text{Te}_{0,85}$ | $6,410 \pm 0,008$ | — |
| CdTe | $6,482 \pm 0,005$ | — |

Таблица 2
Значения межплоскостных расстояний d_{hkl} и рентгеновской плотности ρ_r компонентов
системы CdSe-CdTe

| Состав | d_{hkl} , Å | | | | | | ρ_r , г/см ³ |
|--------------------------------------|---------------|-------|-------|----------|-------|-------|------------------------------|
| | вюрцит | | | сфалерит | | | |
| | [002] | [110] | [300] | [111] | [220] | [311] | |
| CdSe | 3,510 | 2,149 | 1,241 | — | — | — | 5,66 |
| $\text{CdSe}_{0,85}\text{Te}_{0,15}$ | 3,543 | 2,168 | — | — | — | — | 5,76 |
| $\text{CdSe}_{0,75}\text{Te}_{0,25}$ | 3,585 | 2,168 | 1,253 | — | — | — | 5,78 |
| $\text{CdSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ | — | — | — | 3,626 | 2,223 | 1,894 | 5,78 |
| $\text{CdSe}_{0,25}\text{Te}_{0,75}$ | — | — | — | 3,659 | 2,241 | 1,912 | 5,92 |
| $\text{CdSe}_{0,15}\text{Te}_{0,85}$ | — | — | — | 3,701 | 2,268 | 1,933 | 5,87 |
| CdTe | — | — | — | 3,742 | 2,292 | 1,954 | 5,85 |

гексагональную структуру вюрцита (CdSe и твердые растворы с его избытком $(\text{CdSe})_{0,85}(\text{CdTe})_{0,15}$; $(\text{CdSe})_{0,75}(\text{CdTe})_{0,25}$), либо кубическую структуру сфалерита (CdTe и твердые растворы $(\text{CdSe})_{0,15}(\text{CdTe})_{0,85}$; $(\text{CdSe})_{0,25}(\text{CdTe})_{0,75}$; $(\text{CdSe})_{0,5}(\text{CdTe})_{0,5}$).

Что касается результатов исследований кислотно-основных свойств, то, как следует из табл. 3, поверхность всех компонентов системы CdSe-CdTe, экспонированных на воздухе, имеет слабокислый характер ($\text{pH}_{\text{изо}}$ изменяется в пределе от 6,29 до 6,81), что позволяет говорить о превалировании на ней кислотных центров и повышенной активности к основным газам. При этом теллурид кадмия обладает более кислой поверхностью, по сравнению с селенидом кадмия, что, вероятнее всего, связано с электронной структурой металлоидной составляющей этих соединений и что не могло не повлиять на кислотность поверхности твердых растворов замещения на их основе (табл. 3).

Кстати, согласно результатам ранее выполненных параллельных исследований кислотно-основных и адсорбционных свойств алмазоподобных по-

лупроводников (см., например, [5, 8]), поверхности, обладающие наибольшей кислотностью, проявляют наибольшую адсорбционную активность по отношению к основным газам, а обладающие наибольшей основностью, — к кислотным газам. В нашем случае наибольшей активностью по отношению к основным газам должен обладать твердый раствор состава $(\text{CdSe})_{0,85}(\text{CdTe})_{0,15}$ ($\text{pH}_{\text{изо}} = 5,84$), что представляет интерес для полупроводникового газового анализа (при создании сенсоров-датчиков).

При совокупном рассмотрении результатов выполненных рентгенографических исследований и сопоставлении их с результатами определения pH изоэлектрического состояния, а также с такими известными объемными характеристиками, как ширина запрещенной зоны (ΔE), разность электроотрицательностей (Δx) обращают на себя внимание **следующие закономерности**:

С изменением состава компонентов системы CdSe, CdTe (с увеличением содержания CdTe) плавно изменяется постоянная решетки (a), но экстремально, зеркально противоположно из-

Таблица 3
Значения рН изоэлектрического состояния поверхности компонентов системы CdSe-CdTe после экспонирования на воздухе

| Компонент | рН _{изо} в воздухе |
|---|-----------------------------|
| CdSe | 6,81 |
| CdSe _{0,85} CdTe _{0,15} | 5,86 |
| CdSe _{0,85} CdTe _{0,15} | 5,84 |
| CdSe _{0,5} CdTe _{0,5} | 5,99 |
| CdSe _{0,25} Te _{0,75} | 5,88 |
| CdSe _{0,15} CdTe _{0,85} | 6,13 |
| CdTe | 6,29 |

меняются рентгеновская плотность (ρ_r) и рН изоэлектрического состояния поверхности (рис. 4): при совпадающих составах максимумам на кривой $\rho_r = f(x_{\text{CdTe}})$ отвечают минимумы на кривой $\text{pH}_{\text{изо}} = f(x_{\text{CdTe}})$ и минимуму на кривой $\rho_r = f(x_{\text{CdTe}})$ — максимум на кривой $\text{pH}_{\text{изо}} = f(x_{\text{CdTe}})$. То есть чем больше плотность полупроводникового кристалла, тем меньше рН_{изо}, а значит, выше кислотность поверхности.

С плотностью, в свою очередь, связаны разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$), соответственно доля ионной связи и ширина запрещенной зоны (ΔE). Последняя растет при переходе от кристалла с ковалентной связью (например, Ge) к кристаллу с преимущественно ионной связью (например, CuBr). Поверхность ионных кристаллов (обладающих большей ΔE) более гидратирована, чем поверхность ковалентных кристаллов (с меньшей ΔE). Отсюда следует: в первом случае должна быть больше и рН_{изо} (более щелочная поверхность). Действительно, в нашем случае при переходе от CdSe к CdTe ΔE уменьшается (от 1,88 до 1,5 эВ), уменьшается и рН_{изо} (от 6,81 до 6,29).

Интересно, что и в ряду полупроводников A^{II}B^{IV} (халькогенидов) CdTe, CdSe, ZnTe полупроводнику с большей ΔE ($\Delta E_{\text{ZnTe}} = 2,2$ эВ) отвечает и наибольшая рН_{изо} (рН_{изоZnTe} = 7,69).

Заключение. По разработанной методике синтезированы твердые растворы системы CdSe-CdTe. На основе результатов рентгенографических исследований они аттестованы как твердые растворы замещения со структурой сфалерита или вюрцита, в зависимости от состава.

Согласно результатам исследований кислотно-основных свойств, поверхность компонентов системы, экспонированных на воздухе, имеет слабощелочной характер и должна быть наиболее активной по отношению к основным газам.

Установлены взаимосвязанные закономерности в изменении объемных и поверхностных физико-химических свойств с изменением состава системы, позволяющие прогнозировать и рекомендовать новые перспективные материалы для полупроводникового газового анализа.

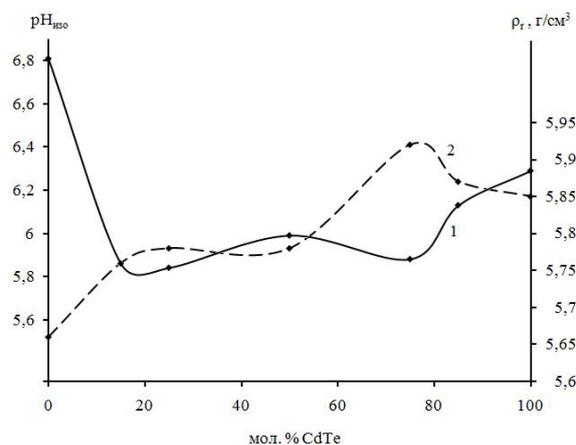


Рис. 4. Зависимости рН изоэлектрического состояния — рН_{изо} (1), рентгеновской плотности — ρ_r (2) компонентов системы CdSe-CdTe от состава

Примечания

¹ Для CdSe и CdTe они согласуются с литературными данными [2].

Библиографический список

1. Кировская, И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем / И. А. Кировская. — Омск : ОмГТУ, 2010. — 400 с.
2. Миркин, С. Е. Справочник по рентгеноструктурному анализу / С. Е. Миркин. — М. : Гос. физ.-мат. лит-ры, 1961. — 863 с.
3. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. — М. : Металлургия, 1970. — 107 с.
4. Смыслов, Е. Ф. Экспрессный рентгеновский метод определения периода решетки нанокристаллических материалов / Е. Ф. Смыслов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2006. — Т. 72. — № 5. — С. 33–35.
5. Кировская, И. А. Кислотно-основное состояние поверхности полупроводников CdS-CdTe / И. А. Кировская, П. Е. Нор // ЖФХ. — 2013. — Т. 87. — № 11. — С. 1904–1909.
6. Кировская, И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы / И. А. Кировская. — Томск : ТГУ, 1984. — 160 с.
7. Кировская, И. А. Прогнозы поведения поверхности твердых растворов алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская // ЖФХ. — 1985. — Т. 59. — № 1. — С. 194–196.
8. Кировская, И. А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы / И. А. Кировская. — Омск : ОмГТУ, 2004. — 272 с.

КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Химическая технология и биотехнология», руководитель научно-образовательного центра «Химические исследования» Омского государственного технического университета, заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации.

БУКАШКИНА Татьяна Леонидовна, ассистент кафедры химии.

Адрес для переписки: phiscem@omgtu.ru

Статья поступила в редакцию 19.12.2014 г.

© И. А. Кировская, Т. А. Букашкина

И. А. КИРОВСКАЯ
 Е. В. МИРОНОВА
 Н. Н. ЛЕОНТЬЕВА
 В. Е. ЛЕОНОВ
 А. И. БЛЕСМАН
 Д. А. ПОЛОНЯНКИН
 А. В. ЮРЬЕВА

Омский государственный
 технический университет
 Институт проблем переработки
 углеводов СО РАН,
 г. Омск

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ АДсорбентов на основе СИСТЕМЫ CdSe-ZnS

По разработанной методике получены твердые растворы системы CdSe-ZnS, аттестованы как твердые растворы замещения со структурой вюрцита. В результате ИК-спектроскопических и электронно-микроскопических исследований определены химический состав и структура поверхности компонентов системы. На основе исследований кислотно-основных свойств обнаружен слабокислый характер поверхности компонентов системы, экспонированных на воздухе. Такая поверхность может быть наиболее активной по отношению к основным газам. Установлены закономерности в изменении с составом кислотно-основных и объемных физико-химических свойств компонентов системы CdSe-ZnS, взаимосвязь между этими закономерностями, а также влияние элементных составляющих (Se, S), что важно для прогнозирования новых эффективных материалов полупроводниковой техники.

Ключевые слова: полупроводниковые твердые растворы, структура, химический состав, кислотно-основные свойства поверхности, взаимосвязанные закономерности, прогнозы.

Данная работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 4.2543.2014/К.

Выбранная в качестве объекта исследования система CdSe-ZnS является представителем многокомпонентных систем в семействе алмазоподобных полупроводников.

Все возрастающий интерес к таким системам, как к перспективным материалам для современной техники и, в частности, сенсорной техники, базируется на уникальных свойствах исходных бинарных соединений типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ (электрофизических, фото- и пьезоэлектрических, оптических) и открывающихся возможностях прогнозирования, регулирования и улучшения объемных и поверхностных макро- и микроскопических свойств материалов [1].

В данной работе анализируются результаты синтеза, рентгенографических, ИК-спектроскопических, электронно-микроскопических исследований и определения кислотно-основных свойств твердых растворов и бинарных компонентов системы CdSe-ZnS.

Исследуемыми объектами служили тонкодисперсные порошки CdSe, ZnS и их твердых растворов $(CdSe)_x (ZnS)_{1-x}$ ($x=0,61; 0,75$). Твердые рас-

творы получали методом изотермической диффузии бинарных соединений (CdSe, ZnS) в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температуре 1173 К [1]. Режим получения твердых растворов соответствовал специально разработанной программе температурного нагрева. Предварительно навески исходных бинарных соединений, отвечающие заданным мольным соотношениям, подвергали измельчению, механохимической активации. Продукты синтеза представляли собой компактные поликристаллические слитки на дне ампулы. О завершении синтеза судили по результатам рентгенографического анализа, которые затем использовали для аттестации и определения структуры твердых растворов.

Рентгенографический анализ¹ проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия) в $CuK\alpha$ -излучении ($\lambda=0,15406$ нм, $T=293$ К), по методике большеугловых съемок [2–4], с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye.

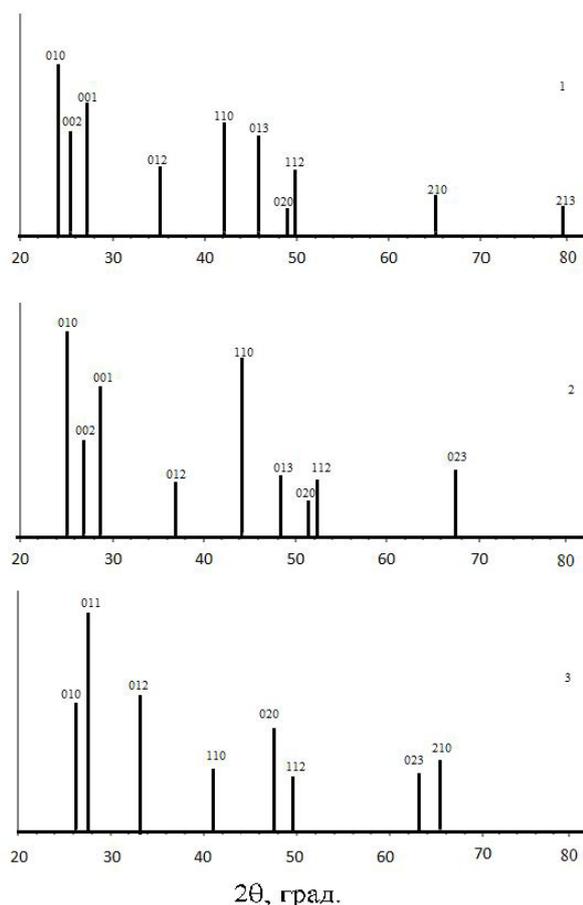


Рис. 1. Схемы рентгенограмм компонентов системы CdSe-ZnS: 1 — CdSe; 2 — $(\text{CdSe}_{1,084}\text{ZnS}_{0,61})$; 3 — ZnS

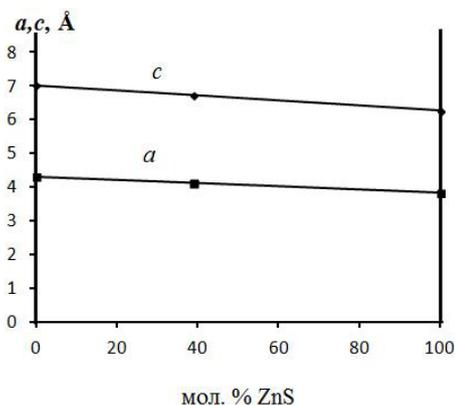


Рис. 2. Зависимости значений параметров кристаллической решетки (a, c) компонентов системы CdSe-ZnS со структурой вюрцита от состава

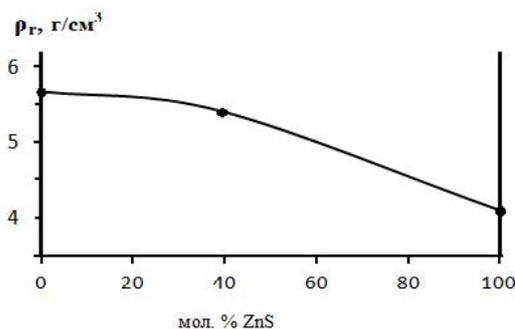


Рис. 3. Зависимость рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы CdSe-ZnS со структурой вюрцита от состава

Таблица 1

Значения параметров кристаллической решетки (a, c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы CdSe-ZnS

| X, (молярная доля CdSe) | Тип кристаллической решетки | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $d_{hkl}, \text{Å}$ | | | $\rho_r, \text{г/см}^3$ |
|-------------------------|-----------------------------|---------------|---------------|---------------------|-------|-------|-------------------------|
| | | | | 010 | 110 | 210 | |
| 1 | гекс. | 4,30063 | 7,01316 | 3,724 | 2,150 | 1,408 | 5,652 |
| 0,61 | гекс. | 4,12083 | 6,72628 | 3,569 | 2,060 | 1,349 | 5,404 |
| 0 | гекс. | 3,82155 | 6,26305 | 3,165 | 1,923 | 1,243 | 4,086 |

Расшифровка полученных рентгенограмм (дифрактограмм) проведена с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDDIPDF-2. Уточнение параметров решетки выполнено в программе TOPAS 3,0 (Bruker) по методу наименьших квадратов.

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре инфракрасном Инфра-ЛЮМ ФТ-02 с приставкой МНПВО [5].

Электронно-микроскопические исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JSM-5700, снабженном безазотным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром [6]. Кислотно-основные свойства поверхности исследовали методом гидролитической адсорбции (опре-

деление рН изоэлектрического состояния — рН_{изо}) [1, 7].

Рентгенографические исследования. Согласно результатам рентгенографических исследований (рис. 1–3, табл. 1), в системе CdSe-ZnS (при заданных составах, мол. %) образуются твердые замещения: соответствующие линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе (рис. 1); зависимости значений параметров решеток (a, c), межплоскостного расстояния (d_{hkl}) и плотности (ρ_r) от состава системы имеют плавный характер (рис. 2, табл. 1).

Отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непроореагировавшим бинарным компонентам, а также размытости основных

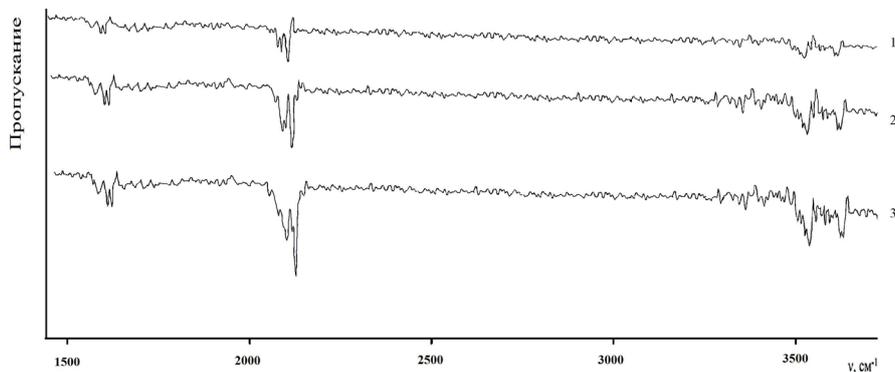


Рис. 4. ИК-спектры поверхности компонентов системы CdSe-ZnS: 1 — ZnS, 2 — CdSe; 3 — $(\text{CdSe})_{0,61}(\text{ZnS})_{0,39}$

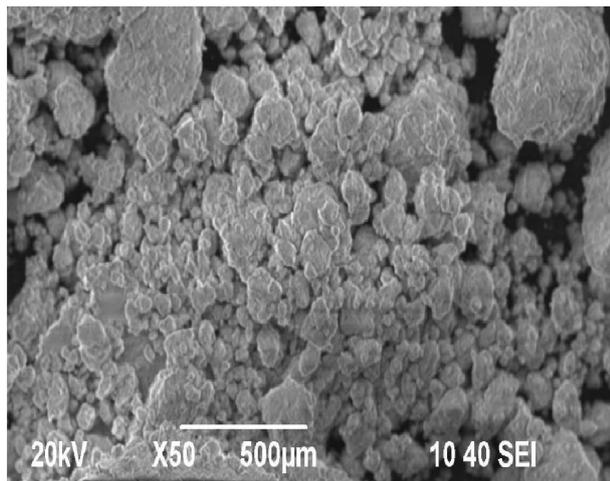


Рис. 5. SEM-изображение порошка ZnS в режиме фазового контраста

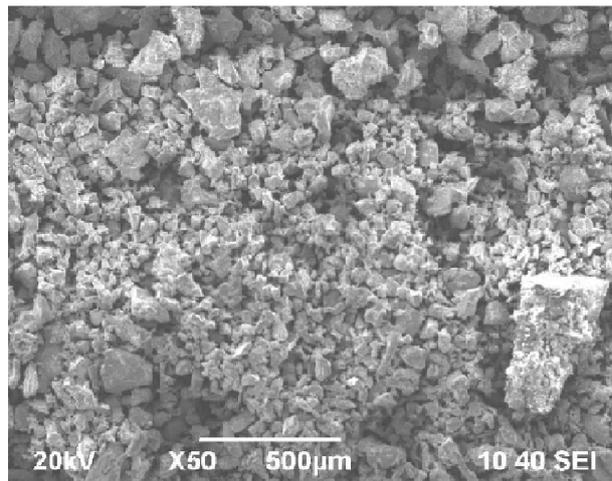


Рис. 6. SEM-изображение порошка CdSe в режиме фазового контраста

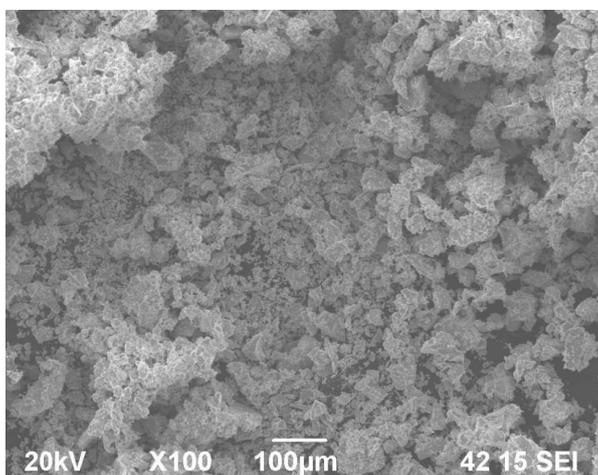


Рис. 7. SEM-изображение порошка $(\text{CdSe})_{0,61}(\text{ZnS})_{0,39}$ в режиме фазового контраста

линий позволяют говорить о полном завершении процесса синтеза и дополнительно об образовании твердых растворов.

В соответствии с положением и распределением по интенсивности основных линий, компоненты системы имеют преимущественно гексагональную структуру вюрцита.

ИК-спектроскопические исследования (рис. 4) позволили определить химический состав исходной (реальной) поверхности компонентов системы CdSe-

ZnS, а также установить определенные закономерности в изменении относительного положения и интенсивности основных ИК-полос поглощения с изменением состава: *химический состав поверхности*, как и на других алмазоподобных полупроводниках [1], представлен преимущественно адсорбированными молекулами воды, гидроксильными группами, углеродсодержащими соединениями и продуктами окисления поверхностных атомов. *Что касается закономерностей* в изменении

относительного положения и интенсивности ИК-полос с изменением состава системы, то они наиболее наглядно проявляются на примере полос валентных колебаний адсорбированных молекул CO_2 и H_2O (рис. 4).

Такой факт дополнительно подтверждает образование в системе CdSe-ZnS твердых растворов замещения, наряду с другой информацией, и может быть использован при ориентировочной оценке кислотно-основных свойств и подборе эффективных материалов и адсорбентов.

Благодаря **электронно-микроскопическим исследованиям** удалось установить распределение каждого бинарного компонента системы между объемом и поверхностью кристаллических зерен другого компонента, взятого в избытке, элементный состав твердых растворов и бинарных компонентов, структуру их поверхности.

Элементный состав всех компонентов находится в удовлетворительном согласии с мольным составом, поверхность имеет поликристаллическую структуру с неоднородным распределением кристаллитов, способных ассоциироваться в агломераты, объединяющие зерна различных размеров (рис. 5–7).

При исследовании кислотно-основных свойств поверхности обратили на себя внимание следующие факты: значения рН изоэлектрического состояния ($\text{pH}_{\text{изо}}$) исходной (экспонированной на воздухе) поверхности отвечают слабокислой области и, соответственно, свидетельствуют о преобладании на ней кислотных центров ($\text{pH}_{\text{изо}}$ изменяется в пределе 6,68–6,84).

При этом сульфид цинка обладает более кислой поверхностью, по сравнению с селенидом кадмия, что, скорее всего, связано с электронной структурой металлоидных составляющих этих соединений и не могло не повлиять на кислотность поверхности твердых растворов $(\text{CdSe})_x(\text{ZnS})_{1-x}$.

Целесообразно напомнить, что по результатам ранее выполненных параллельных исследований кислотно-основных и адсорбционных свойств алмазоподобных полупроводников (см., например, [1, 8, 9]), поверхности, обладающие наибольшей кислотностью, проявляют наибольшую адсорбционную активность по отношению к основным газам, а обладающие наибольшей основностью — к кислотным газам.

Применительно к компонентам рассматриваемой системы CdSe-ZnS, обладающей слабокислой поверхностью, логично ожидать их повышенную адсорбционную активность по отношению к основным газам.

Такой факт будет использован для нахождения наиболее активного адсорбента — материала первичного преобразователя сенсора-датчика на микропримеси соответствующего газа.

При подробном анализе результатов выполненных исследований были **выявлены определенные закономерности**. А именно, компоненты системы, обладающие большей кислотностью поверхности (меньшим $\text{pH}_{\text{изо}}$), характеризуются наибольшей шириной запрещенной зоны (ΔE), соответственно, большей долей ионной связи. Здесь сказывается уже отмеченное выше влияние на кислотно-основные свойства поверхности металлоидных составляющих (Se, S).

О зависимости кислотно-основных свойств поверхности от состава и, соответственно, от вклада той или иной металлоидной составляющей косвен-

но свидетельствует изменение относительного положения и интенсивности основных полос в ИК-спектрах (рис. 4).

Заключение. С учетом физико-химических свойств бинарных соединений CdSe, ZnS разработана методика и получены твердые растворы системы CdSe-ZnS. По результатам рентгенографических исследований они аттестованы как твердые растворы замещения со структурой вюрцита.

На основе ИК-спектроскопических и электронно-микроскопических исследований определены, соответственно, химический состав и структура поверхности компонентов системы.

Согласно результатам исследований кислотно-основных свойств, поверхность компонентов системы, экспонированных на воздухе, имеет слабокислый характер и может быть наиболее активной по отношению к основным газам.

Установлены определенная взаимосвязь между кислотно-основными и объемными физико-химическими свойствами компонентов системы CdSe-ZnS и при этом влияние элементных составляющих (Se, S), что важно для прогнозирования новых эффективных материалов сенсорной техники.

Примечание

¹ Рентгенографический анализ основан на том, что каждая фаза обладает своей кристаллической решеткой с характерным только для нее набором значений межплоскостных расстояний d_{hkl} . Зная межплоскостные расстояния, можно определить фазовый состав поликристаллических образцов.

Библиографический список

1. Кировская, И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем / И. А. Кировская. — Омск : ОмГТУ, 2010. — 400 с.
2. Миркин, С. Е. Справочник по рентгеноструктурному анализу / С. Е. Миркин. — М. : Гос. физ.-мат. лит-ры, 1961. — 863 с.
3. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. — М. : Металлургия, 1970. — 107 с.
4. Смыслов, Е. Ф. Экспрессный рентгеновский метод определения периода решетки нанокристаллических материалов / Е. Ф. Смыслов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2006. — Т. 72. — № 5. — С. 33–35.
5. Кировская И. А. Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская. — Омск : ОмГТУ, 2012. — 416 с.
6. Гоуддстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : в 2 кн. / Гоуддстейн Дж. [и др.] ; пер. с англ. — М. : Мир, 1984. — Кн. 1. — 303 с.
7. Кировская, И. А. Кислотно-основное состояние поверхности полупроводников CdS-CdTe / И. А. Кировская, П. Е. Нор // ЖФХ. — 2013. — Т. 87. — № 11. — С. 1904–1909.
8. Кировская, И. А. Прогнозы поведения поверхности твердых растворов алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская // ЖФХ. — 1985. — Т. 59. — № 1. — С. 194–196.
9. Кировская И. А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы / И. А. Кировская. — Омск : ОмГТУ, 2004. — 272 с.

КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Химическая технология и биотехнология», руководитель научно-образовательного центра «Химические исследования» Омского государственного технического университета (ОмГТУ), заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации.

МИРОНОВА Елена Валерьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии, научный сотрудник научно-образовательного центра «Химические исследования» ОмГТУ.

ЛЕОНТЬЕВА Наталья Николаевна, кандидат химических наук, сотрудник учреждения Российской академии наук Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН.

ЛЕОНОВ Вячеслав Евгеньевич, аспирант кафедры химической технологии и биотехнологии ОмГТУ.

БЛЕСМАН Александр Иосифович, кандидат технических наук, доцент (Россия), доцент кафедры физики; директор научно-образовательного ресурсного центра нанотехнологий ОмГТУ.

ПОЛОНЯНКИН Денис Андреевич, кандидат педагогических наук, старший преподаватель кафедры физики, инженер научно-образовательного ресурсного центра нанотехнологий ОмГТУ.

ЮРЬЕВА Алла Владимировна, кандидат химических наук, доцент (Россия), доцент кафедры химической технологии и биотехнологии, научный сотрудник научно-образовательного центра «Химические исследования» ОмГТУ.

Адрес для переписки: phiscem@omgtu.ru

Статья поступила в редакцию 14.01.2015 г.

© И. А. Кировская, Е. В. Миронова, Н. Н. Леонтьева,

В. Е. Леонов, А. И. Блесман, Д. А. Полонянкин, А. В. Юрьева

УДК 543.544

**А. Е. ЗЕМЦОВ
Я. Ю. МОРДАКОВА
Т. Ф. ШЕШКО
Ю. М. СЕРОВ**

Омский государственный
технический университет
Российский университет
дружбы народов

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СПОСОБОВ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОС ОТ ВНЕШНИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На основании анализа литературных и экспериментальных данных по химико-токсикологическому анализу волос рассмотрены четыре уникальных обобщенных способа их отмывки от внешних загрязнителей. Проведено сравнение эффективности предложенных схем с использованием модельных проб волос.

Ключевые слова: внешний смыв, волосы, химико-токсикологический анализ, GC-MS.

Введение. Волосы являются одним из наиболее перспективных биологических материалов химико-токсикологического исследования. Особый интерес к данному биообъекту обусловлен тем, что он не требует каких-либо особых условий хранения, содержащиеся в нем экзогенные вещества сохраняются достаточно долго и находятся преимущественно в неизменном виде, что исключает необходимость поиска сложных метаболитов.

Применение исследования волос актуально для многих областей, таких как судебная медицина, клиническая фармакология, клиническая токсикология и химия окружающей среды. В рамках химико-токсикологической экспертизы исследование волос позволяет решать особую задачу — устанавли-

вать факт наличия экзогенных веществ, таких как наркотические средства, психотропные вещества или лекарственные препараты в организме человека спустя продолжительное время после их употребления.

Химико-токсикологический анализ волос состоит из нескольких этапов: отбор проб волос, внешний смыв, отмывка от внешних загрязнений, пробоподготовка и инструментальный анализ. Стадия отмывки волос от внешних загрязнителей, так называемый процесс деконтаминации, очень важен, т.к. он помогает избежать ложноположительных результатов при анализе волос на наличие различных экзогенных веществ. В настоящее время разработаны несколько различных способов

Таблица 1

Температурный режим хроматографа

| Скорость нагрева, °С/мин | Температура, °С | Время выдержки, мин |
|--------------------------|-----------------|---------------------|
| | 60 | 2 |
| 50 | 100 | 0,5 |
| 15 | 180 | 4 |
| 10 | 260 | 0,5 |
| 25 | 320 | 6 |

Таблица 2

Схемы отмывки волос от внешних загрязнителей

| Номер этапа | 1-я схема | 2-я схема | 3-я схема | 4-я схема |
|-------------|--|--|--|--|
| 1 | Перемешивание в течение 30 мин на орбитальном шейкере в 4 мл деионизированной воды с добавлением 5 мг додецилсульфата натрия | Перемешивание в течение 30 мин на орбитальном шейкере 4 мл метанола | Перемешивание в течение 30 мин на орбитальном шейкере в 4 мл деионизированной воды | Перемешивание в течение 30 мин на орбитальном шейкере в 4 мл хлороформа |
| 2 | Перемешивание в течение 30 мин на орбитальном шейкере 4 мл метанола | Перемешивание в течение 30 мин на орбитальном шейкере в 4 мл хлороформа | Перемешивание в течение 30 мин на орбитальном шейкере 4 мл метанола | Перемешивание в течение 30 мин на орбитальном шейкере в 4 мл метанола |
| 3 | Перемешивание в течение 30 мин на орбитальном шейкере в 4 мл хлороформа | Перемешивание в течение 30 мин на орбитальном шейкере в 4 мл деионизированной воды с добавлением 5 мг додецилсульфата натрия | Перемешивание в течение 30 мин на орбитальном шейкере в 4 мл хлороформа | Перемешивание в течение 30 мин на орбитальном шейкере в 4 мл деионизированной воды |
| 4 | Перемешивание в течение 30 мин на орбитальном шейкере 4 мл метанола | | | |

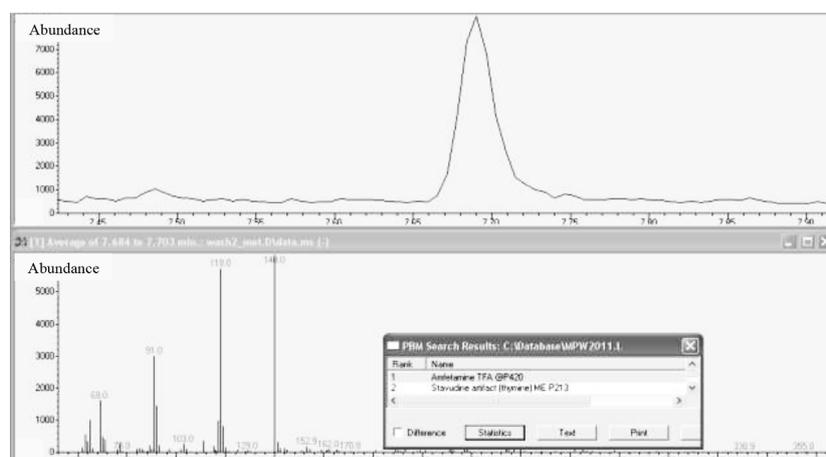


Рис. 1. Хроматограмма и масс-спектр ТФА-производной фенилалкиламина в метанольном смыве с волос

деконтаминации волос и каждая лаборатория придерживается своего способа. Однако не существует стандартного общепринятого метода отмывки волос от внешних и потожировых загрязнений. В литературе отсутствуют данные по экспериментальной оценке эффективности различных способов деконтаминации, что делает наши исследования уникальными и необходимыми для унификации данного процесса.

Целью работы является разработка наиболее эффективного метода отмывки волос от внешних

загрязнений для дальнейшего проведения химико-токсикологического анализа внутренней области волос.

Материалы и методы. Объекты исследования представляли собой модельные пробы волос, приготовленные специальным образом, с точно известным содержанием искусственного внешнего загрязнителя, имитирующего фенилалкиламин. Волосы, отобранные случайным образом, измельчались, перемешивались и помещались в чистые полимерные пробирки в количестве 100 ± 2 мг. Для

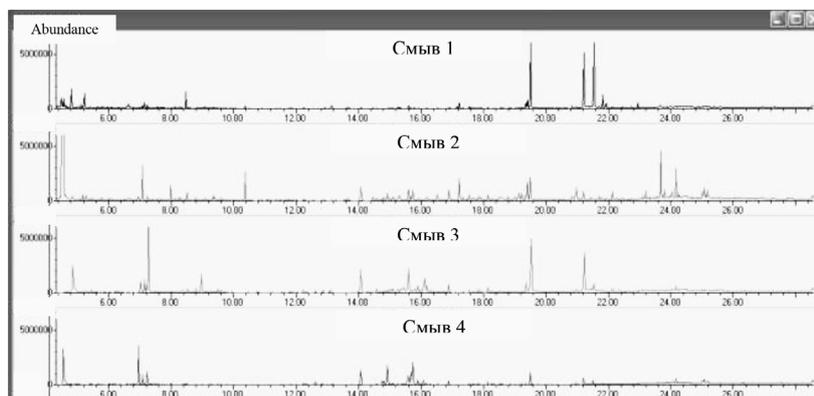


Рис. 2. Хроматограммы четвертых этапов всех предложенных схем отмывки волос от внешних загрязнений, где хроматограмма черного цвета соответствует первой схеме (табл. 2), синего — второй схеме, красного и зеленого — третьей и четвертой схеме соответственно

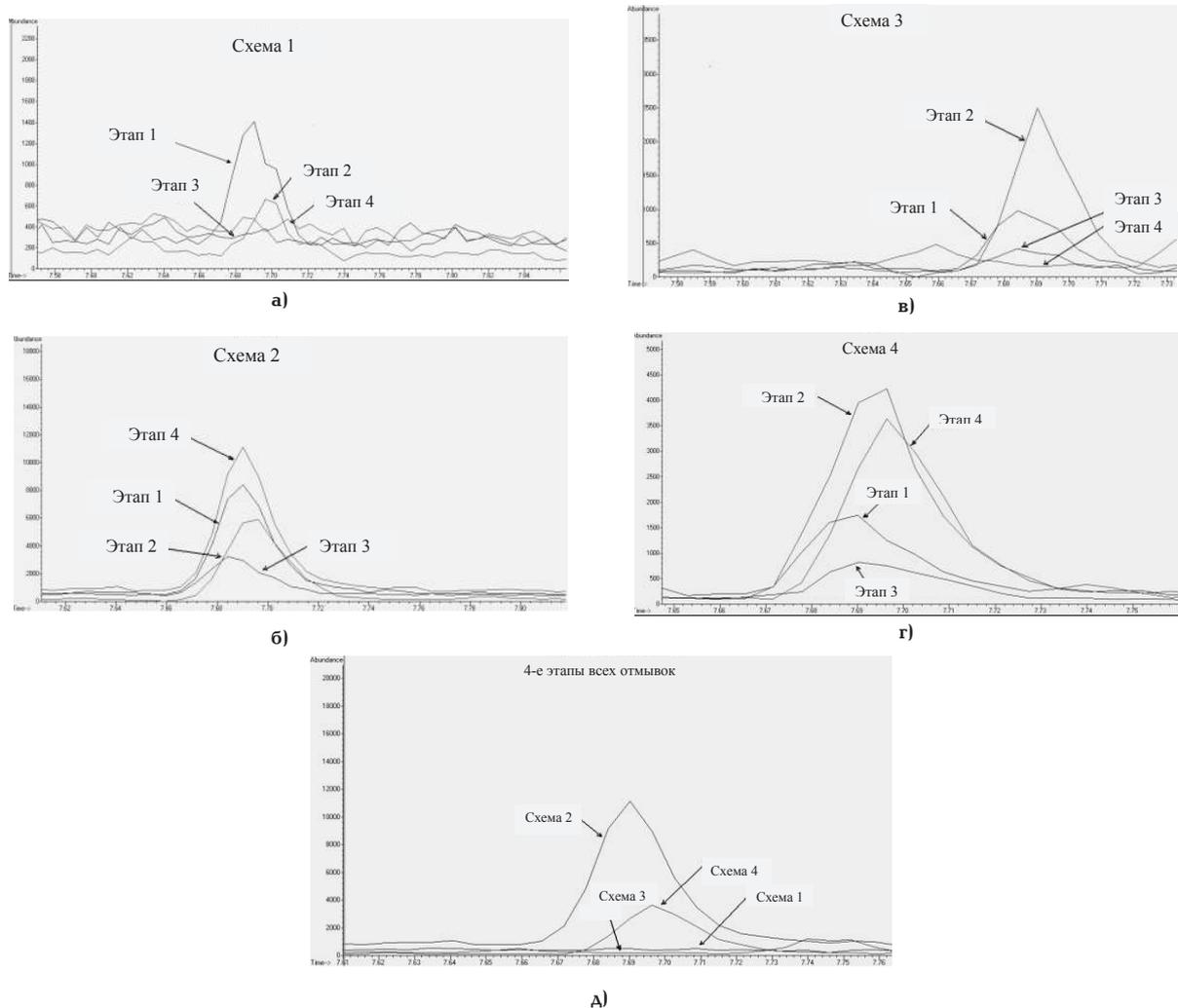


Рис. 3. Наложение хроматограмм по выделенному иону с $m/z = 140$ всех этапов отмывки схем 1–4 (а–г соответственно) и последних метанольных промывок всех четырех схем (А)

нанесения искусственного внешнего загрязнителя пробы пропитывались метанольным раствором аналитического стандарта фенилалкиламина с концентрацией 1 мкг/мл.

Инструментальный анализ проводили методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (далее ГХ-МС) на оборудовании фирмы

Agilent Technologies (США), состоящем из газового хроматографа 5890 и одноквадрупольного масс-спектрометра 5975С. Хроматограф оснащен капиллярной колонкой DB-5MS длиной 30 м, толщиной 0,25 мм и внутренним диаметром сорбента 0,25 мкм. Выбор хроматографической колонки основан на изучении характеристик существующих коммер-

ческих образцов, областей их применения и сравнения между существующими аналогами, а также с изученными литературными данными [1–3].

Объем вводимой пробы составлял 1 мкл и осуществлялся с помощью автосамплера в режиме деления потока в соотношении 10:1. Температура инжектора и интерфейса составляли 270 °С. Поток газа-носителя (гелий) — 1,26 мл/мин. Температурный режим работы хроматографа представлен в табл. 1.

Масс-спектрометр работал в режиме ионизации электронным ударом. Детектирование проводили в режиме полного сканирования ионов в диапазоне 43–600 а.е.м. Энергия ионизации — 70 эВ. Задержка на растворитель составляла 4 мин. Общее время анализа одной пробы — 30 мин.

Результаты и обсуждение. На основании изученных литературных источников выбраны четыре схемы отмывки волос от внешних загрязнений. В табл. 2 представлено поэтапное описание предложенных схем.

После каждого этапа для всех четырех схем промывочные растворы отбирали в чистые полимерные пробирки, концентрировали и проводили ацилирование для последующего анализа методом ГХ-МС. В случае промывочного водного раствора с добавлением додецилсульфата натрия и без него применяли дополнительную экстракцию метилтретбутиловым эфиром, с последующим концентрированием и дериватизацией. Дериватизацию проводили раствором метил-бис-трифторацетамида (далее — MBTFA) в течение 30 мин при температуре 80 °С.

На рис. 1 представлены хроматограмма и масс-спектр производной ТФА-фенилалкиламина в метанольном смыве с волос. Время выхода ТФА-производной фенилалкиламина при данных условиях анализа — 7,68 мин.

Для оценки эффективности отмывки каждой из четырех приведенных выше схем в программе обработки инструментальных данных MSD ChemStation E02.00.493 фирмы Agilent Technologies было проведено сравнение хроматограмм последних этапов всех 4-х схем, а именно, метанольных смывов (этап № 4 каждой из схем табл. 2). Хроматограммы представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что наиболее чистыми являются хроматограммы последних этапов отмывки согласно схемам 1 и 4.

Далее анализировалось изменение содержания искусственного внешнего загрязнителя (фенилалкиламина) между этапами отмывки каждой схемы и проведено сравнение содержания фенилалкиламина между последними этапами всех схем отмывки. Для этого использовалось наложение хроматограмм по характеристическому иону ТФА-производного фенилалкиламина с $m/z = 140$ в интервале времени, включающем время выхода ТФА-производного фенилалкиламина. Результаты представлены на рис. 3.

Из рис. 3б, г и д видно, что предложенные в табл. 2 схемы отмывки волос от посторонних внешних примесей № 2, 4 не позволяют полностью

избавиться от искусственного внешнего загрязнения, что исключает возможность их применения. В результате обобщения данных, полученных сравнением чистоты хроматограмм финальных промывок всех четырех схем отмывки волос от внешних загрязнений, а также по результатам оценки полноты избавления от искусственного загрязнителя, можно сделать вывод, что наиболее эффективным и достаточным для дальнейшего проведения химико-токсикологического анализа внутренней области волос является схема № 1.

Выводы. Впервые проанализированы данные по методам деконтаминации волос, на основании которых предложены четыре уникальные обобщенные методики отмывки внешней поверхности волос. С помощью приготовленных модельных образцов волос экспериментальным путем определена наиболее эффективная методика отмывки проб волос, включающая первую из предложенных схем, для химико-токсикологического анализа.

Таким образом, предлагается универсальная процедура деконтаминации при подготовке волос к химико-токсикологическому анализу.

Библиографический список

1. Qualitative screening for drugs of abuse in hair using GC-MS [Journal] / S. Paterson [et al.] // Journal of Analytical Toxicology. — 2001. — Vol. 25. — P. 203–208.
2. Schaffer, M. I. An evaluation of two wash procedures for the differentiation of external contamination versus ingestion in the analysis of human hair samples for cocaine [Journal] / M. I. Schaffer, W. L. Wang, J. Irving // J. Analytical Toxicology. — 2002. — 26. — P. 485–488.
3. Nakahara, Y. Hair analysis for drugs of abuse: effect of physicochemical properties of drugs on incorporation rates into hair [Journal] / Y. Nakahara, K. Takahashi, R. Kikura // Biol. Pharm. Bull. — 1995. — № 18. — P. 1223–1227.

ЗЕМЦОВ Александр Евгеньевич, кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии и биотехнологии Омского государственного технического университета.

Адрес для переписки: Zemtsovae@mail.ru

МОРДАКОВА Яна Юрьевна, аспирантка кафедры физической и коллоидной химии, Российский университет дружбы народов.

Адрес для переписки: gupf@mail.ru

ШЕШКО Татьяна Фёдоровна, кандидат химических наук, доцент (Россия), доцент кафедры физической и коллоидной химии, Российский университет дружбы народов.

Адрес для переписки: sheshko@bk.ru

СЕРОВ Юрий Михайлович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, Российский университет дружбы народов.

Адрес для переписки: jserov@sci.pfu.edu.ru

Статья поступила в редакцию 29.10.14 г.

© А. Е. Земцов, Я. Ю. Мордакова, Т. Ф. Шешко, Ю. М. Серов

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Приведены результаты функционального состава окисленного технического углерода, полученные методами кислотно-основного титрования. Сравнение данных метода селективной нейтрализации кислотных групп основаниями NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃ по методу Воейтн Н. Р. и результатов дифференцированного потенциометрического титрования суспензий технического углерода в растворе NaOH показало их соответствие и возможность определения функциональных групп на поверхности технического углерода потенциометрическим методом.

Ключевые слова: технический углерод, окисление, функциональный анализ, дифференцированная потенциометрия.

Для изучения состава и строения углеродных материалов в настоящее время существует комплекс как химических, так и физических методов. Состав углеродных материалов оценивают по элементному анализу, а строение функциональных компонентов — химическим анализом, цель которого — качественное и количественное обнаружение и определение различных функциональных групп в анализируемой пробе технического углерода.

Элементный анализ является незаменимым при установлении чистоты и элементного состава. Методами элементного анализа технического углерода можно получить информацию о присутствии в нём таких элементов, как С, Н, S, O, N, Si, Cl, Ca, Fe, Mg и других металлов. Элементы распределены по всему объёму его частиц. Но при использовании технического углерода (далее по тексту, ТУ) в качестве наполнителя наибольшее значение приобретают функциональные группы на его поверхности, такие как карбоксильные (КГ), фенольные (ФГ), лактоновые (ЛГ), хинонные [1]. Проблема анализа функционального состава ТУ — одна из наиболее важных задач его аналитического контроля. Для ее решения применяют термический анализ [2–5], титриметрические [6–9], спектроскопические (ИК и рентгеноспектральный EXAFS) [10–12], потенциометрические [13–15] и хроматографические [16, 17] методы функционального анализа. Каждый из перечисленных методов имеет ограничения

для количественной оценки различных функциональных групп [18]. Наиболее распространенным в рутинных исследованиях является титриметрический метод с применением оснований разной силы. В недавнее время проведена стандартизация его алгоритма [8, 9], что позволяет теперь сопоставлять результаты, полученные в разных лабораториях.

Для развития технологий окислительной модификации технического углерода и их аналитического контроля рационально использовать более доступные методы, выполняемые на простом оборудовании. В этом отношении привлекателен титриметрический метод, особенно — потенциометрического титрования [13–15]. Интерпретация кривых дифференцированного кислотно-основного титрования осложнена, однако, тем обстоятельством, что диссоциация очередной функциональной группы часто начинается прежде, чем будет достигнута полнота нейтрализации предыдущей. Вследствие этого нижняя часть скачка потенциала на стадии нейтрализации первоочередной группы — сильной карбоксильной (pK 4÷5) — оказывается скрытой пологом участком кривой титрования на стадии нейтрализации следующей — менее кислой карбоксильной (pK 6÷9) или фенольной (pK 9,5÷10). Для устранения неопределенности в интерпретации кривых потенциометрического титрования и установления точки эквивалентности по данным титрования применяют методы дифференцирования [19].

| Наименование показателя и метод определения | Значение показателя исходных образцов | | |
|---|---------------------------------------|-------|---------|
| | N121 | N326 | П 366-Э |
| Удельная площадь внешней поверхности по адсорбции азота (STSA), м ² /г (ASTM D 6556) | 114 | 75 | 110 |
| Удельная площадь общей поверхности по адсорбции азота (NSA), м ² /г ASTM D 6556) | 118 | 77 | 173 |
| Адсорбция дибутилфталата, см ³ /100 г (ГОСТ 25 699.5-90) | 114 | 94 | 125 |
| pH водной суспензии (ГОСТ 25699.6-90, мет. Б) | 8,0 | 7,4 | 7,5 |
| Содержание кислорода, % | 0,593 | 1,212 | 0,102 |

Цель работы — распространение метода дифференцированного потенциометрического титрования для определения функциональных групп ТУ. Для достижения цели исследования проведено сравнение результатов функционального анализа одинаковых образцов ТУ методами кислотно-основного титрования с использованием оснований различной силы (метод Воеhm Н. Р. [8, 9]) и дифференцированного титрования потенциометрическим методом

Объекты исследования. В качестве объектов анализа выбраны образцы ТУ марок N 326, N121, П 366-Э. Их свойства — в табл. 1.

Образцы N 326 и N121 получены ОАО «Омсктехуглерод» из жидких углеводородов печным способом в турбулентных потоках, представляя собой гранулы размером 1–2 мм. Образец П 366-Э получен в ИППУ СО РАН по технологии термоокислительного пиролиза жидких углеводородов в турбулентных потоках с частичной газификацией при температуре 1500–1550 °С [20].

Их окисление с целью накопления функциональных групп проводили на лабораторной установке вращающегося слоя, выдерживая мокрые гранулы, предварительно пропитанные водным раствором пероксида водорода, в атмосфере озонородной смеси с концентрацией озона (O₃) около 0,07 % или в атмосфере активированного воздуха, полученного генератором синглетного кислорода (¹O₂). Концентрация синглетного кислорода в воздухе составляла около 0,005 %.

Методы исследования. Содержание кислорода в образцах определяли с помощью элементного анализатора CHNS(O) Vario EL Cube производства Elementar Analysensysteme GmbH (Германия) методом термодеструкции при температуре 1000 °С.

Для идентификации функциональных групп применяли инфракрасную (ИК) спектроскопию. ИК спектры регистрировали на спектрометре IRPrestige-21 фирмы Shimadzu с разрешением 4 см⁻¹ и числом накопления спектров 50. Образец для исследования в виде тонкого слоя наносили на пластинку BaF₂ методом седиментации. Обработку

спектров (коррекцию базовой линии и сглаживание) проводили с использованием программного пакета ORIGIN.

Содержание протоногенных групп определяли по методу Воеhm Н. Р. [7]. К навеске технического углерода массой 0,5000 г добавляли 25 см³ 0,01 N раствора основания (NaOH, NaHCO₃ или Na₂CO₃). Содержимое колбы встряхивали в течение 30 мин и отфильтровывали через мембранный фильтр. Аликвоты фильтрата титровали 0,01 M раствором хлористоводородной кислоты. По изменению расхода кислоты, пошедшей на титрование непрореагировавшего основания в рабочем опыте вычисляли содержание групп. Время одного анализа — 4 ч. Сходимость метода 6,8 %.

Для потенциометрического анализа к навеске 0,5000 г образца ТУ добавляли 10 см³ дистиллированной воды, суспензию диспергировали в ультразвуковой ванне УЗВ-9,5 (ООО «Сапфир») при частоте 35 кГц в течение 12 мин и добавляли мерной пипеткой 10 см³ раствора 0,01M гидроксида натрия в воде, опускали в реакционную смесь электрод и титровали её 0,01M хлористоводородной кислотой с помощью микробюретки до точки эквивалентности. Измерения электродного потенциала в ходе титрования проводили с помощью цифрового рН метра рН-150МИ (ООО «Измерительная техника») комбинированным электродом ЭСК-10603/7 с термодатчиком ТДА-1000. Титруемую суспензию перемешивали на магнитной мешалке. Титрант HCl дозировали по 0,05 см³. Время одного анализа — 25 мин.

При смешивании водной суспензии ТУ с раствором гидроксида натрия протекает реакция нейтрализации карбоксильной и фенольной групп, находящихся на углеродном слое (R), с образованием карбоксилатов и фенолята натрия по реакциям



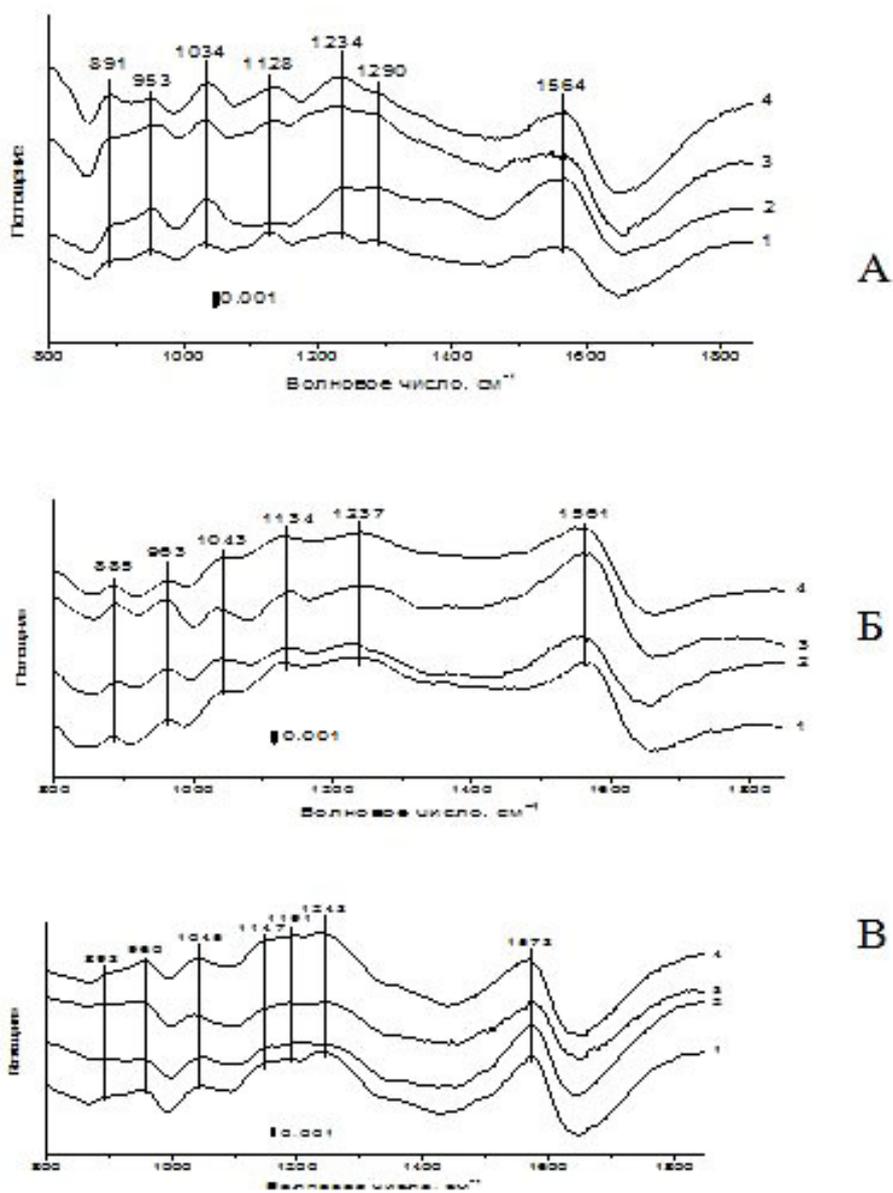


Рис. 1. ИК спектры образцов технического углерода N326 (А), N 121 (Б) и П 366-Э (В), исходных (1) и окисленных пероксидом водорода (2), озоном (3) и синглетным кислородом (4)

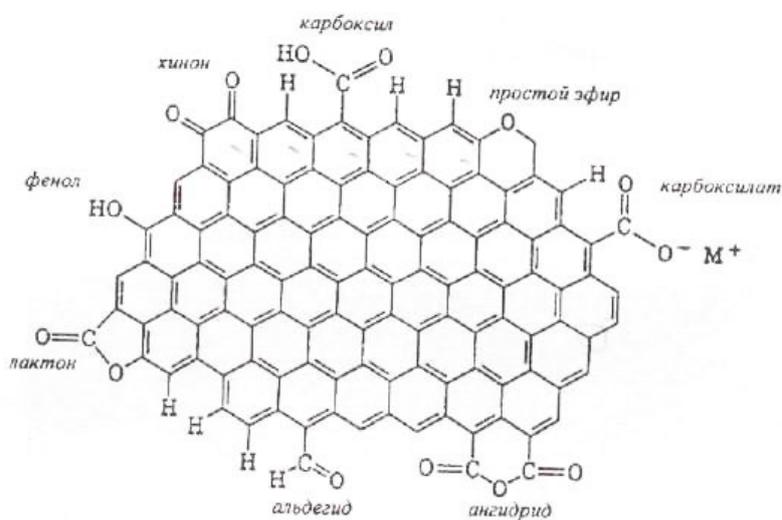


Рис. 2. Схематическое изображение слоя частицы технического углерода с функциональными кислородсодержащими группами [24].

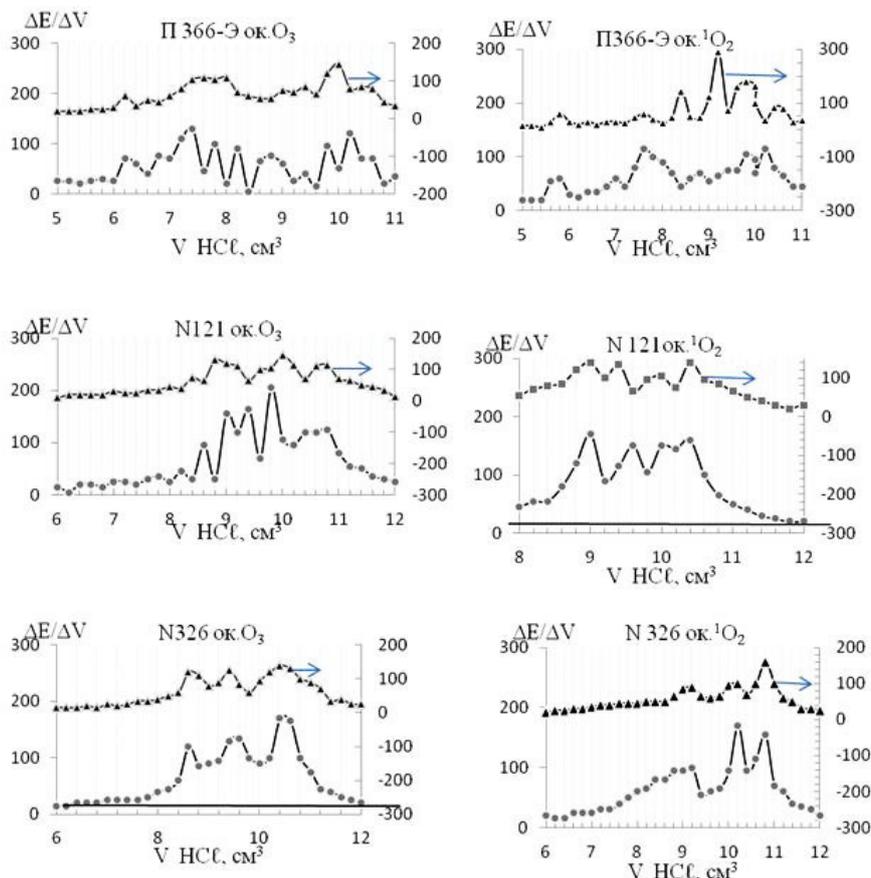


Рис. 3. Кривые потенциметрического титрования суспензий испытуемых образцов ТУ в дифференциальной ($\Delta E/\Delta V$) форме (параллельные опыты)

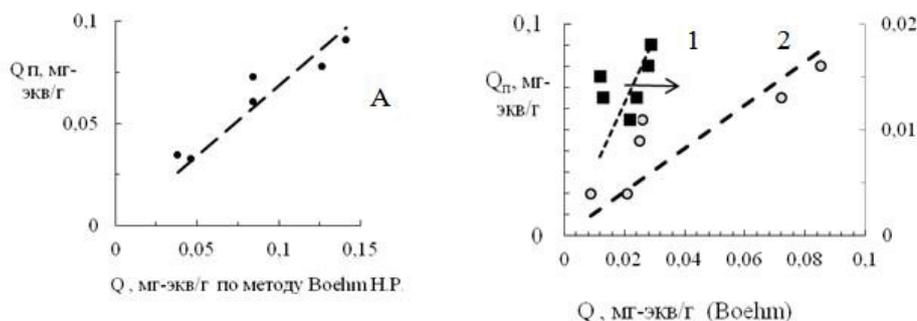


Рис. 4. Сравнение результатов определения суммарного содержания (А) протоногенных функциональных групп методами Voelm Н. Р. и потенциметрией (Q_p) и раздельного (Б) их определения: фенольных (1) и карбоксильных (2)

Расход кислоты HCl при титровании обусловлен нейтрализацией оснований, являющихся продуктом гидролиза солей щелочных металлов слабых кислот — карбоксилатов и фенолята натрия по реакциям



Результаты исследования и их обсуждение.

По данным ИКС (рис. 1), все испытуемые образцы характеризуются широкими полосами поглощения в интервале частот $1000 - 1180\text{ см}^{-1}$, $1150 - 1250\text{ см}^{-1}$, $1740 - 1800\text{ см}^{-1}$, что указывает на наличие в образцах ТУ фенольных, эфирных и лактонных, карбоксильных и карбоксильных групп соответственно.

Интенсивные полосы поглощения при $1560 - 1570\text{ см}^{-1}$ дают колебания $-\text{C}=\text{C}-$ связей в полиароматических слоях технического углерода [21–23]. Однако результаты ИКС не дают количественной информации о содержании групп. Для определения содержания протоногенных групп ТУ более результативны методы химического анализа. К протоногенным кислородсодержащим функциональным группам ТУ относят группы, имеющие структуру карбоксильных и фенольных групп, показанные на рис. 2 [24].

При воздействии оснований на ТУ возможен переход эфирных групп в протоногенные [25], поэтому результаты физических и химических методов определения содержания протоногенных групп, как правило, не совпадают.

Результаты обработки потенциограмм

| Масса навески, г | V_1 , см ³ | $Q_{\text{кг}^+ \text{ мг}^-}$ экв/г | V_2 , см ³ | $Q_{\text{Фг}^+ \text{ мг}^-}$ экв/г | V тэ NaOH, см ³ | Q_{Σ} мг- экв/г |
|--|-------------------------|---|-------------------------|---|-------------------------------|---------------------------|
| Образец технического углерода N121, окисленный озоном | | | | | | |
| 0,5035 | 7,1 | 0,054 | 9,8 | 0,020 | 10,8 | 0,073 |
| 0,5055 | 7,1 | 0,057 | 10 | 0,016 | 10,8 | 0,073 |
| Среднее значение | | 0,055 | | 0,018 | | 0,073 |
| стандоткл | | 0,0026 | | 0,0029 | | 0,0002 |
| Коэфф. вариации, % | | 4,8 | | 16,0 | | 0,3 |
| Образец технического углерода П366-Э, окисленный озоном | | | | | | |
| 0,5035 | 6,2 | 0,064 | 9,4 | 0,016 | 10,2 | 0,079 |
| 0,4988 | 6,2 | 0,066 | 9,5 | 0,010 | 10 | 0,076 |
| Среднее значение | | 0,065 | | 0,013 | | 0,078 |
| стандоткл | | 0,0018 | | 0,0041 | | 0,0023 |
| Коэфф. вариации, % | | 2,8 | | 32,0 | | 3,0 |
| Образец технического углерода N326, окисленный озоном | | | | | | |
| 0,5004 | 8,6 | 0,018 | 9,5 | 0,018 | 10,4 | 0,036 |
| 0,5011 | 8,7 | 0,022 | 9,8 | 0,012 | 10,4 | 0,034 |
| Среднее значение | | 0,020 | | 0,015 | | 0,035 |
| стандоткл | | 0,003 | | 0,004 | | 0,001 |
| Коэфф. вариации, % | | 14,0 | | 28,4 | | 4,1 |
| Образец технического углерода N121, окисленный синглетным кислородом | | | | | | |
| 0,5059 | 9 | 0,020 | 10 | 0,008 | 10,4 | 0,028 |
| 0,5068 | 9 | 0,020 | 10 | 0,008 | 10,4 | 0,028 |
| Среднее значение | | 0,020 | | 0,008 | | 0,028 |
| стандоткл | | 0,0000 | | 0,0000 | | 0,0000 |
| Коэфф. вариации, % | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 |
| Образец технического углерода П366-Э, окисленный синглетным кислородом | | | | | | |
| 0,4985 | 5,8 | 0,080 | 9,8 | 0,008 | 10,2 | 0,088 |
| 0,5035 | 5,8 | 0,079 | 9,8 | 0,014 | 10,5 | 0,093 |
| Среднее значение | | 0,080 | | 0,011 | | 0,091 |
| стандоткл | | 0,0006 | | 0,0042 | | 0,0036 |
| Коэфф. вариации, % | | 0,7 | | 37,9 | | 4,0 |
| Образец технического углерода N326, окисленный синглетным кислородом | | | | | | |
| 0,5023 | 9,2 | 0,020 | 10,2 | 0,0119 | 10,8 | 0,0319 |
| 0,5052 | 9,1 | 0,020 | 10,1 | 0,0139 | 10,8 | 0,0337 |
| Среднее значение | | 0,020 | | 0,013 | | 0,033 |
| стандоткл | | 0,000 | | 0,001 | | 0,001 |
| Коэфф. вариации, % | | 0,4 | | 10,5 | | 3,9 |

Далее сравнение результатов проводили с использованием титриметрических методов. Кривые потенциометрического титрования в дифференциальной форме $\Delta E(\Delta V)$ 0,01M HCl избытка NaOH в реакционной смеси и продуктов гидролиза протоногенных групп образцов окисленного технического показаны на рис. 3, а результаты их обработки представлены в табл. 2.

Наблюдаемое возрастание электродного потенциала в точках эквивалентности вызвано связыва-

нием потенциалопределяющих ионов OH⁻ в молекулы воды. При дифференцировании ($\Delta E/\Delta V$) кривой титрования на ней отчетливо проявляются скачки потенциала. Как видно из табл. 2, потенциометрический метод позволяет определять суммарное содержание протоногенных функциональных групп технического углерода со сходимостью в условиях повторяемости, не превышающей 4 % при доверительном уровне 0,95, достаточном для контроля технического углерода.

Сравнение результатов определения протоногенных групп технического углерода методами Boehm Н. Р. и дифференцированного кислотно-основного титрования

| Образец | Удельная поверхность NSA, м ² /г | Масс. доля О, % | Метод Boehm Н. Р. | | | Метод дифференцированной потенциометрии | | | |
|--|---|-----------------|-------------------|--------------|--------------|---|-------------|--------------|--------------|
| | | | Q, мг-экв/г | КГ, мг-экв/г | ЛГ, мг-экв/г | ФГ, мг-экв/г | Q, мг-экв/г | КГ, мг-экв/г | ФГ, мг-экв/г |
| П366-Э ок. O ₃ | 173 | 1,335 | 0,126 | 0,072 | 0,03 | 0,024 | 0,078 | 0,065 | 0,013 |
| П366-Э ок. ¹ O ₂ | | 1,334 | 0,141 | 0,085 | 0,034 | 0,022 | 0,091 | 0,08 | 0,011 |
| N326 ок. O ₃ | 77 | 1,039 | 0,038 | 0,021 | 0,005 | 0,012 | 0,035 | 0,02 | 0,015 |
| N326 ок. ¹ O ₂ | | 0,959 | 0,046 | 0,009 | 0,024 | 0,013 | 0,033 | 0,02 | 0,013 |
| N121 ок. O ₃ | 118 | 3,206 | 0,084 | 0,026 | 0,029 | 0,029 | 0,073 | 0,055 | 0,018 |
| N 121 ок. ¹ O ₂ | | 3,214 | 0,084 | 0,025 | 0,031 | 0,028 | 0,061 | 0,045 | 0,016 |

Результаты параллельных определений отдельно карбоксильных и фенольных групп потенциометрическим методом имеют худшие метрологические характеристики, что, вероятно, также связано с неоднородностью материала.

Данные функционального состава образцов, определённого сравниваемыми методами, показаны в табл. 3 и на рис. 4. Из данных табл. 3 и рис. 4 видно, что результаты потенциометрического метода в целом соответствуют, но несколько занижены относительно результатов, полученных методом Boehm Н. Р. (табл. 3, рис. 4), что, по нашему мнению, обусловлено и неоднородностью материала, и случайными погрешностями при анализах.

Однако для практических задач сравнительного анализа содержания протоногенных функциональных групп, особенно в условиях операционного контроля, потенциометрический метод является довольно информативным, значительно экспрессивным и достаточно чувствительным к определяемым функциональным группам дисперсного углерода.

Таким образом, приемлемые для практических целей точность и селективность метода дифференцированного потенциометрического титрования при определении суммарного содержания протоногенных групп на углеродной поверхности позволяют рекомендовать данный метод для пользования в операционном контроле процесса окисления технического углерода.

Выводы. Использование дифференцированного потенциометрического титрования протоногенных функциональных групп на поверхности углерода расширяет возможности использования физико-химического метода в функциональном анализе технического углерода и позволяет ускорить анализ.

Точность определения суммарного содержания протоногенных групп технического углерода методом дифференцированного потенциометрического титрования в условиях сходимости при 0,95 доверительном уровне составляет 4 %. Методика дифференцированного потенциометрического титрования отличается экспрессностью, является чувствительной к протоногенным, функциональным группам углерода, не требует дорогостоящей аппаратуры,

и может быть использована в операционном контроле процесса получения разновидностей функционализированного технического углерода.

Авторы благодарны сотрудникам ИППУ СО РАН А. Б. Арбузову за ИК-спектральный анализ образцов, Т. В. Киреевой и А. В. Шиловой за выполненный элементный анализ образцов.

Библиографический список

1. Раздьяконова, Г. И. Дисперсный углерод [Электронный ресурс] : учеб. пособие. — Омск : ОмГТУ, 2014. — 1 эл. опт. диск (CD-ROM). — № государственной регистрации в Информрегистре 0321302695.
2. Calo J. M, Cazorla-Amoro's D, Linares-Solano A, Roma'n-Marti'nez MC, Salinas-Marti'nez de Lecea C. The effects of hydrogen on thermal desorption of oxygen surface complexes // Carbon. — 1997. — V. 35 (4). — P. 543–554.
3. Salame II, Bandosz T. J. Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations // J. Colloid Interface Sci. — 2001. — V. 240 (1). — P. 252–258.
4. Zhou J. H, Sui Z. J., Zhu J., Li P., De C., Dai Y.C., et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT – IR // Carbon. — 2007. — V. 45 (4). — P. 785–96.
5. Figueiredo J. L, Pereira M. F. R, Freitas M. M. A, O' rfa'õ J. J. M. Characterization of active sites on carbon catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. — 2006. — 4 V. 6 (12). — P. 4110–4115.
6. Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. — 1994. — V. 32 (5). — P. 759–769.
7. Boehm, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment // Carbon. — 2002. — V. 40. — P. 145–149.
8. Goertzen S. L., Theriault K. D., Oickle A. M., Tarasuk A. C., Andreas H. A. Standardization of the Boehm titration: Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination // Carbon. — 2010. — V. 48. — P. 1252–1261.
9. Oickle A. M., Goertzen S. L., Hopper K. R., Abdalla Y. O., Andreas H. A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant // Carbon. — 2010. — V. 48. — P. 3313–3322.

10. Marsh H, Foord A. D, Mattson J. S, Thomas J. M, Evans E. L. Surface oxygen complexes on carbons from atomic oxygen: an infrared (IRS), high-energy photoelectron spectroscopic (XPS), and thermal stability study // *J. Colloid Interface Sci.* – 1974. – V. 49 (3). – P. 368–382.
11. Lee W. H, Lee J. G, Reucroft P. J. XPS study of carbon fiber surfaces treated by thermal oxidation in a gas mixture of $O_2/(O_2 + N_2)$ // *Appl Surface Sci.* – 2001. – V. 171(1–2). – P. 136–142.
12. Kim K, Zhu P, Li N, Ma X. L, Chen Y. Characterization of oxygen containing functional groups on carbon materials with oxygen K-edge X-ray absorption near edge structure spectroscopy // *Carbon.* – 2010. – V. 49 (5). – P. 1745–1751.
13. Studebaker, M. L. Direct Titration of the acidity of carbon blacks // *Proc. 5-th Conf. on Carbon.* – Pergamon Press Oxford, 1965. – V. 2. – P. 189–197.
14. Gorgulho H. F, Mesquita J. P, Gonc F, Pereira M. F. R, Figueiredo J. L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption // *Carbon.* – 2008. – V. 46 (12). – P. 1544–1555.
15. Mesquita J. P., Martelli P. B. , Gorgulho H. F. Characterization of Copper Adsorption on Oxidized Activated Carbon // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2006. – V. 17 (6). – P. 1133–1143.
16. Лузянина, Л. С. Применение пиро-газохроматографии (ПГФ) в анализе кислородсодержащих групп на поверхности технического углерода / Л. С. Лузянина, Б. И. Чернов // *Достижения в области производства и применения технического углерода* : сб. науч. тр. ВНИИТУ. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1980. – С. 148–150.
17. Cuervo M. R., Nieto E. A., Di'az E., Ordo'n ez S., Vega A., Dongil A. B., Ramos I. R. Modification of the adsorption properties of high surface area graphites by oxygen functional groups // *Carbon.* – 2008. – V. 46. – P. 2096–2106.
18. Figueiredo JL, Pereira MFR. The role of surface chemistry in catalysis with carbons // *Catal Today.* – 2010. – V. 150 (1–2). – P. 2–7.
19. Методы декомпозиции спектров различной природы в анализе смесей сложного состава / Ю. Б. Монахова [и др.] // *Журнал аналитической химии.* – 2011. – Т. 66, № 4. – С. 361–372.
20. Раздьяконова, Г. И. Закономерности образования и физико-химические свойства электропроводного технического углерода, синтезированного методом термоокислительного пиролиза углеводородов в турбулентных потоках / Г. И. Раздьяконова, В. А. Лихолобов // *Каучук и резина.* – 2013. – № 3. – С. 16–19.
21. Bansal R. C., Goyal M. Activated carbon Adsorption. – Boca Raton : Taylor and Francis Group, 2005. – 498 p.
22. Ishizaki C., Marti I. Surface oxide structures on a commercial activated carbon // *Carbon.* – 1981. – V. 19 (4). – P. 409–412.
23. Shin S., Jang J., Yoon S.-H., Mochida I. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR // *Carbon.* – 1997. – V. 35 (12). – P. 1739–1743.
24. Hideyuki Hisashi Current State of Electroconductive Carbon black // *Journal of Printing Science and Technology.* – 2007. – V. 44 (3). – P. 133–143.
25. Barton S. S., Harrison B. H. Acidic surface oxide structures on carbon and graphite - I // *Carbon.* – 1975. – V. 13. – P. 283–288.

РАЗДЬЯКОНОВА Галина Ивановна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Россия), доцент кафедры химической технологии переработки углеводородов НХИ Омского государственного технического университета (ОмГТУ), старший научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук.

Адрес для переписки: grazdyakonova@mail.ru
ВИШНЕВСКАЯ Анастасия Юрьевна, студентка гр. БТ-411 нефтехимического института ОмГТУ.
 Адрес для переписки: nastya17021994@mail.ru
ФОРТУНА Елена Геннадьевна, студентка гр. БТ-411 нефтехимического института ОмГТУ.
 Адрес для переписки: fortuna_ya@mail.ru

Статья поступила в редакцию 24.11.2014 г.
 © Г. И. Раздьяконова, А. Ю. Вишневская, Е. Г. Фортуна

Книжная полка

544/K43

Кировская, И. А. Поверхность адсорбентов. Полупроводниковые и оксидные адсорбенты : учеб. пособие / И. А. Кировская, Е. В. Миронова. – Омск : ОмГТУ, 2014. – 155 с. – ISBN 978-5-8149-1864-2.

Изложены теоретические основы по важнейшему разделу физической и коллоидной химии «Поверхностные явления», в том числе рассмотрены особенности межфазных слоев; реальной поверхности, структуры адсорбентов; поверхностных явлений и, в частности, адсорбции, как неизбежной их начальной стадии; особенности и преимущества типичных полупроводниковых адсорбентов перед оксидными при практическом использовании. Приведены тестовые задания, контрольные вопросы для проверки знаний. Предназначено для студентов вузов химических и экологических специальностей и направлений, а также может быть рекомендовано для магистрантов, аспирантов, преподавателей, инженеров, исследователей и специалистов различного профиля.

54/Ш95

Шубенкова, Е. Г. Химия наноматериалов и наноструктур : учеб. текстовое электрон. изд. локального распространения [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Е. Г. Шубенкова. – Омск : ОмГТУ, 2014. – 1 о=эл. опт. диск. – ISBN 978-5-8149-1851-2.

Приведены общая характеристика, особенности и классификация наноматериалов, рассмотрены основные способы их получения, а также методы аттестации и исследования наноматериалов и наноструктур. Предназначено для бакалавров и магистрантов, обучающихся по направлению подготовки «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», а также для аспирантов.

ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xHg_{1-x}Te$

В работе представлены результаты исследования каталитических свойств полупроводниковых материалов $CdTe$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в реакции окисления монооксида углерода водяным паром. Показано, что присутствие водяного пара в газовой смеси препятствует образованию CO_2 в реакции окисления монооксида углерода кислородом. Взаимодействие CO и H_2O сопровождается образованием на поверхности $CdTe$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ формиатных комплексов и CO_2 . Лимитирующей стадией процесса является взаимодействие реагирующих веществ в адсорбционном слое. Предложен механизм реакции и получено кинетическое уравнение. Установлен первый порядок реакции. Рассчитаны константы скорости и энергии активации.

Ключевые слова: твердые растворы, гидрирование, механизм реакции, кинетическое уравнение, энергия активации.

Составной частью современных промышленных схем производства водорода из углеводородов является процесс конверсии монооксида углерода водяным паром. Для его проведения широко используют медьсодержащие катализаторы.

Реакция окисления монооксида углерода водяным паром представляет для нас интерес в связи с возможностью её протекания на поверхности $CdTe$, $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в условиях гидрирования оксидов углерода [1–4]. Кроме того, эти исследования необходимы для уточнения начальных концентраций монооксида углерода, при которых он может окисляться кислородом воздуха на данных полупроводниковых катализаторах.

Методика эксперимента. Объекты исследования представляли собой монокристаллы и порошки $CdTe$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$.

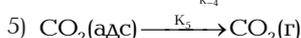
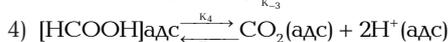
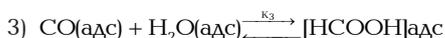
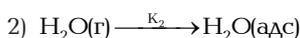
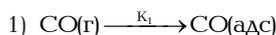
Каталитические свойства изучали проточным методом в воздушной и инертной (аргоне) средах при объемных скоростях газов 8,5–30 мл/мин и температурах 373–523 К [5]. Продукты реакции, содержащие диоксид углерода, поглощали 0,1 н раствором $NaOH$. Образующийся карбонат натрия оттитровывали 0,1 н раствором HCl . Химическое состояние поверхности $CdTe$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ при адсорбции смеси CO и H_2O контролировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на приборе «Престиж» фирмы Shimadzu в диапазоне волновых чисел 500–4000 cm^{-1} .

Результаты эксперимента и их обсуждение. Согласно ИК-спектроскопическим исследованиям, адсорбция смеси $CO + H_2O$ на $CdTe$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ при комнатной температуре приводит к образованию на их поверхности формиатных комплексов $HCOOH^{+\delta} - Me^{-\delta}$ (полосы в области волновых чисел 617–741 cm^{-1}) и диоксида углерода (рис. 1). На $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в присутствии водяного пара наблюдается небольшой частотный сдвиг полос об-

разующегося CO_2 (2319–2374 cm^{-1}) относительно полос индивидуально адсорбированного CO_2 (2342 и 2361 cm^{-1}). Такой сдвиг может происходить под влиянием акцептора электронов, в роли которого могут выступать адсорбированный кислород или группы OH^- (в ИК-спектрах фиксируем полосы деформационных колебаний OH^- групп δ_{OH^-} 3100–3600 cm^{-1}).

Исследования адсорбции CO [3] и термодесорбции H_2O [5] показали, что при температурах выше 300 К начинается область их химического взаимодействия с поверхностью $CdTe$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Так же как и на других алмазоподобных полупроводниках активными центрами в этом взаимодействии выступают преимущественно льюисовские и частично бренстедовские центры. Совместная адсорбция CO и H_2O на $CdTe$, $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ приводит к образованию поверхностных формиатных комплексов $HCOOH^{+\delta} - Me^{-\delta}$, которые, согласно данным масс-спектрометрического и хроматографического анализов [1, 2, 6], разлагаются с выделением CO , CO_2 , H_2 , H_2O .

С учётом сказанного, процесс совместной адсорбции монооксида углерода и водяного пара можно представить следующими схемами:



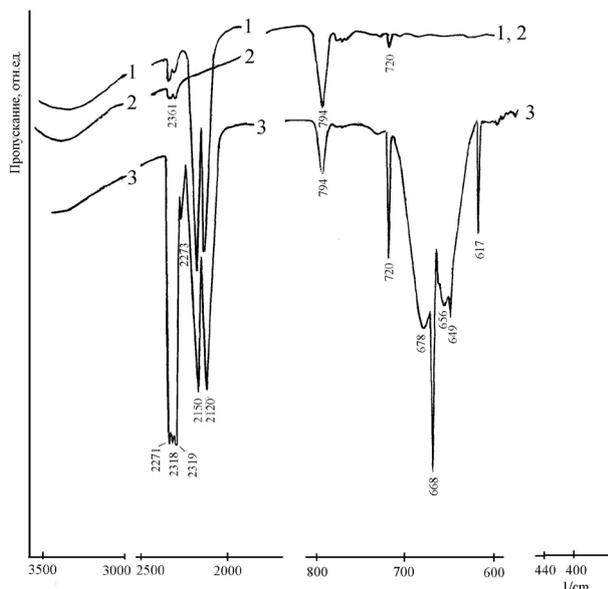


Рис. 1. ИК-спектры $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ в средах: CO — 1; аргоне — 2; CO + H_2O — 3 при 293 К

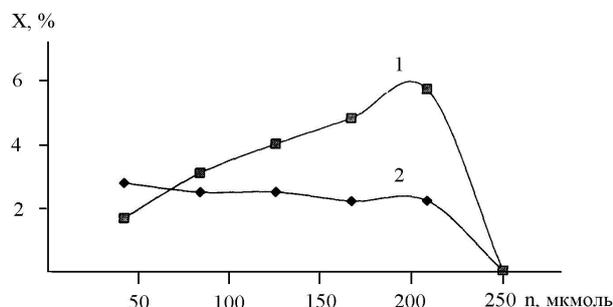


Рис. 2. Изменение степени превращения CO водяным паром на CdTe при различных начальных концентрациях CO и температурах 423 К (1) и 373 К (2). Газ-носитель — воздух ($V_{об} = 30$ мл/мин)

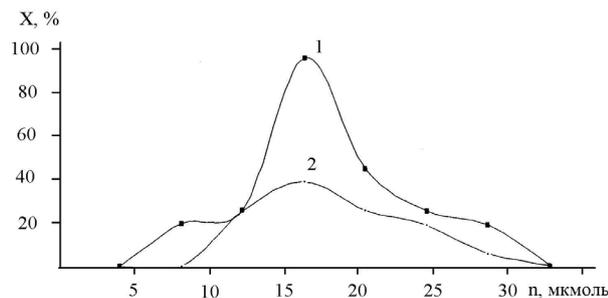


Рис. 3. Зависимость степени превращения CO на CdTe от количества введенного в реактор CO при $V_{об} = 8,5$ мл/мин и температурах 383 (1), 423 (2) К. Газ-носитель — воздух

Общая скорость гетерогенного каталитического процесса определяется относительными скоростями отдельных стадий и может лимитироваться наиболее медленной из них. Для идентификации лимитирующей стадии необходимо рассмотреть каждую стадию как лимитирующую и полученные кинетические уравнения сравнить со скоростями реакции, измеренными экспериментально. Допустим, что скорость реакции лимитируется стадией (3), то кинетическое уравнение примет вид:

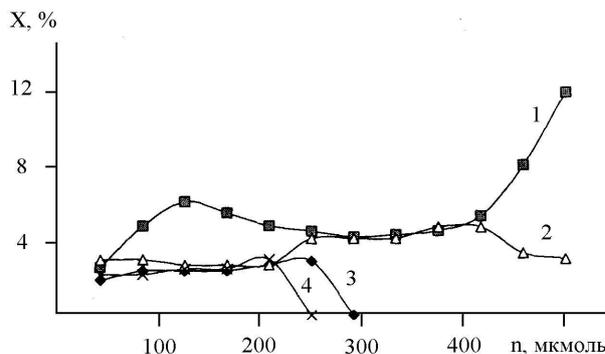


Рис. 4. Изменение конверсии CO водяным паром на CdTe при различных начальных концентрациях CO и температурах 423 (1), 473 (2), 373 (3), 523 (4) К. Газ-носитель — аргон ($V_{об} = 17$ мл/мин)

$$v = K_3 \cdot [CO_{адс}] \cdot [H_2O_{адс}] - K_{-3} [HCOOH]_{адс}$$

Выразив из предложенной схемы механизма стационарные концентрации адсорбированных молекул CO, H_2O , HCOOH, CO_2 , иона H^+ и подставив их в кинетическое уравнение, получим:

$$v = K_1 \cdot [CO_{г}] - K \cdot \left(\frac{K_5 \cdot K_6 \cdot [H_2O_{г}] +}{+ K_2 \cdot K_{-4} \cdot [H_2O_{г}]^2} \right)$$

$$\text{где } K = \frac{2K_2 \cdot K_{-3}}{K_4 \cdot K_5 \cdot K_6}$$

Из кинетического уравнения следует, что при повышении концентрации монооксида углерода скорость реакции должна линейно возрастать, а при увеличении концентрации водяного пара — снижаться.

Рассмотрим результаты каталитических исследований реакции окисления монооксида углерода водяным паром на CdTe. Опытные зависимости в виде кривых конверсии представлены на рис. 2. Во влажном воздухе при 423 К степень превращения линейно возрастает, а при 373 К линейно уменьшается с ростом концентрации монооксида углерода до 208 мкмоль. При температурах опыта более 473 К окисление монооксида углерода прекращается.

Сравнительный анализ кривых превращения CO в сухом (рис. 3) и влажном воздухе при 373 и 423 К (рис. 2) показал, что реакция окисления CO наиболее интенсивно протекает при 423 К. Этой температуре отвечает точка пересечения изобар индивидуальной адсорбции CO и смеси CO + O_2 . Максимальные степени превращения монооксида углерода при 373 и 423 К в сухом воздухе соответствуют 38,7 и 96,8 %, а во влажном — 2,8 и 5,7 %. Прекращение реакции в сухом воздухе при указанных температурах наблюдается при концентрациях монооксида углерода более 34 мкмоль (рис. 3).

Таким образом, присутствие водяного пара в газовой смеси снижает общую степень конверсии монооксида углерода при одновременном расширении диапазона его начальных концентраций (до 208 мкмоль), необходимых для осуществления реакции. Прекращение реакции при достижении критической концентрации монооксида углерода в газовой смеси, вероятно, обусловлено условиями адсорбционного и термодинамического

Кинетические характеристики реакции окисления СО
водяным паром на CdTe

Таблица 1

| Газ-носитель | Аргон | | | | Воздух | |
|--|----------|-------|------|------|---------|------|
| | 373 | 423 | 473 | 523 | 373 | 423 |
| Температура Т, К | 373 | 423 | 473 | 523 | 373 | 423 |
| Константа скорости $K_{cp} \cdot 10^3$, мин ⁻¹ | 4,95 | 12,36 | 7,24 | 5,02 | 4,94 | 7,69 |
| Энергия активации E_a , кДж/моль | - 15,927 | | | | 116,126 | |

равновесия. Нижний температурный предел протекания реакции логично связать с температурой зажигания катализатора.

В среде влажного аргона при температурах 373 и 523 К конверсия монооксида углерода прекращается при соответствующих его начальных концентрациях 292 и 250 мкмоль (рис. 4). При 423 и 473 К степень превращения изменяется экстремально.

Учитывая, что реакции окисления монооксида углерода во влажном и сухом воздухе во многом сходны между собой, а также, принимая во внимание результаты адсорбционных и каталитических исследований взаимодействия СО + О₂ и полученное кинетическое уравнение, можно ожидать первый частный порядок реакции по монооксиду углерода при окислении его водяным паром. При избытке водяного пара с постоянной концентрацией скорость окисления монооксида углерода будет зависеть от содержания СО в газовой смеси. Результаты расчёта констант скоростей окисления монооксида углерода в аргоновой и воздушной средах при различных температурах для реакции первого порядка представлены в табл. 1.

Согласно табл. 1, в аргоне скорость реакции замедляется с ростом температуры. В области температур 423–523 К скорость реакции лимитируется кинетикой процесса и подчиняется уравнению Аррениуса. Однако в связи с замедлением реакции с ростом температуры энергия активации имеет отрицательное значение.

Нужно иметь в виду, что полученное кинетическое уравнение применимо при отсутствии диффузионных ограничений. При протекании реакции в кинетической области диффузионные транспортные процессы не будут сказываться на общей кинетике процесса.

Поскольку реакция конверсии монооксида углерода водяным паром экзотермична и обратима, а равновесие её не зависит от давления, то сместить равновесие реакции в сторону продуктов можно только путём понижения температуры. При этом температура процесса должна быть достаточной для разложения образующихся формиатных комплексов.

Совокупное рассмотрение адсорбционных и каталитических характеристик процесса окисления монооксида углерода водяным паром позволяет заключить, что лимитирующей стадией этого процесса является взаимодействующее реагирующее вещество в адсорбционном слое. Селективность каталитического процесса определяется локальными свойствами поверхности. При участии свободных электронов или дырок кристаллической решётки полупроводника облегчается каталитический распад образующихся при адсорбции промежуточных донорно-акцепторных комплексов.

Библиографический список

1. Федяева, О. А. Гидрирование оксидов углерода на твёрдых растворах Cd_xHg_{1-x}Te / О. А. Федяева // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 2012. — Т. 55. — № 2. — С. 77–80.
2. Федяева, О. А. Совместная адсорбция диоксида углерода и водорода на поверхности твёрдых растворов Cd_xHg_{1-x}Te / О. А. Федяева // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 2012. — Т. 55. — № 4. — С. 43–45.
3. Федяева, О. А. Совместная адсорбция монооксида углерода и водорода на поверхности твёрдых растворов Cd_xHg_{1-x}Te / О. А. Федяева // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 2012. — Т. 55. — № 5. — С. 85–88.
4. Федяева, О. А. Изучение кинетики реакций гидрирования оксидов углерода на катализаторах CdTe и CdHgTe / О. А. Федяева // Известия вузов. Химия и хим. технология. — 2012. — Т. 55. — № 7. — С. 51–53.
5. Федяева, О. А. Физико-химические свойства поверхности полупроводниковой системы Cd_xHg_{1-x}Te : моногр. / О. А. Федяева. — Омск : ОмГТУ, 2013. — 172 с.
6. Кировская, И. А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы : моногр. / И. А. Кировская. — Омск : ОмГТУ, 2004. — 272 с.

ФЕДЯЕВА Оксана Анатольевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии.

Адрес для переписки: kosatine@mail.ru

Статья поступила в редакцию 10.12.2014 г.

© О. А. Федяева