

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 541.183:621.315.592.4

**И. А. КИРОВСКАЯ
Е. В. МИРОНОВА
Е. Н. ЕРЁМИН
В. И. СУРИКОВ**

Омский государственный
технический университет

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Для выяснения возможностей каталитического обезвреживания оксидов азота (IV) и углерода (II) были выбраны новые катализаторы (бинарные и многокомпонентные полупроводники системы InSb-CdTe) и новый подход к исследованию их каталитических свойств, включающий использование, наряду с традиционными каталитическими, хроматографическим, фотометрическим методами, метод Фурье-ИК-спектроскопии. Параллельный анализ результатов прямых каталитических и ИК-спектроскопических исследований указал на целесообразность использования ИК-метода для оперативной оценки активности катализаторов и их функций экологической защиты. Даны практические рекомендации по использованию предложенных наиболее активных, низкотемпературных, недорогих катализаторов.

Ключевые слова: катализаторы обезвреживания, бинарные полупроводники и твердые растворы, новый подход, Фурье-ИК-спектроскопия, оперативная оценка активности катализаторов, эффективная, малозатратная экологическая защита.

Работа посвящена поиску новых, недорогих, низкотемпературных и эффективных катализаторов обезвреживания оксидов азота (IV) и углерода (II).

В качестве объектов исследования были выбраны бинарные соединения и твердые растворы

системы $(\text{InSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$, в основном уже зарекомендовавшие себя как высокоактивные катализаторы реакций селективного восстановления NO_2 аммиаком и окисления CO [1, 2]. Настоящая работа продолжает названные исследования и посвящена изучению

Степень восстановления NO₂ оксидом углерода (II)
на компонентах системы InSb–CdTe (газ-носитель — воздух)

Компонент	T, К	Содержание NO ₂ на входе в реактор, мкг	Содержание NO ₂ на выходе из реактора, мкг	Степень превращения NO ₂ , масс. %
CdTe	293	3,85	0,94	75,6
		9,67	2,55	73,6
	323	3,85	1,18	69,4
	353	3,86	0,77	77
(InSb) _{0,03} (CdTe) _{0,97}	293	1,74	0,94	46,4
	323	4,82	1,42	70,5
	353	1,74	0,65	62,6
	373	1,74	0,37	78,8
(InSb) _{0,05} (CdTe) _{0,95}	293	3,40	1,68	50,5
	323	3,40	1,88	44,6
	353	3,40	2,57	24,5
	373	3,40	2,98	12,3

Таблица 2

Степень восстановления NO₂ оксидом углерода (II)
на твердом растворе (InSb)_{0,05}(CdTe)_{0,95} (газ-носитель — аргон)

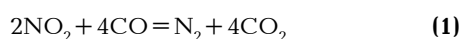
T, °C	Содержание NO ₂ на входе в реактор, мкг	Содержание NO ₂ на выходе из реактора, мкг	Степень превращения NO ₂ , %
293	2,23	1,06	51,6
323	2,23	0,81	63,6
373	2,23	0,84	62,1

каталитической активности компонентов системы (InSb)_x(CdTe)_{1-x} в реакции восстановления NO₂ оксидом углерода (II). Катализаторы представляли собой порошки ($S_{\text{уд}} = 0,405 - 0,62 \text{ м}^2/\text{г}$; среднечисленный радиус $r_n = 42,5 \text{ мкм}$; коэффициент полидисперсности $K_n = 0,8$; насыпная плотность $\rho_{\text{насып}} = 2,8 - 3,9 \text{ г/см}^3$) преимущественно InSb, CdTe и твердых растворов замещения (InSb)_x(CdTe)_{1-x} ($x = 1 - 6$ и $94 - 99 \text{ мол. \% CdTe}$), полученных методом изотермической диффузии в областях взаимной растворимости бинарных компонентов [3].

Каталитические исследования осуществляли безградиентным проточным и проточно-циркуляционным методами [4] в условиях, исключающих влияние процессов массо- и теплопередачи: $T = 290 - 390 \text{ К}$, $P = 101 - 308 \text{ Па}$, скорость газа-носителя $16 - 22 \text{ мл/мин}$, объем импульса 5 мл .

Газами-носителями служили воздух и аргон. Газы-реагенты (CO, NO₂) получали по известным методикам [5]. Реакционные смеси готовили в соотношении NO₂:CO = 1:2. О протекании реакции судили по уменьшению содержания CO и NO₂, которое определяли хроматографически, фотометрически по образованию азокрасителя с реактивом Грисса [6] и методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре «ИнфраЛИОМ ФТ-02».

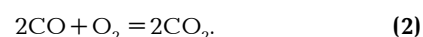
Результаты проведенных исследований проточным методом представлены в табл. 1 и на рис. 1. Восстановление NO₂ оксидом углерода (II) на CdTe и твердых растворах с содержанием 3 и 5 мол. % InSb протекает по реакции:



и наблюдается при комнатной температуре. При этом наибольшую активность проявляет бинарный компонент CdTe (степень превращения NO₂ — 75,6 %).

С повышением температуры степень превращения NO₂ на CdTe и твердом растворе (InSb)_{0,03}(CdTe)_{0,97} изменяется в пределе 62–78 %, повышение содержания оксида азота (IV) в реакционной смеси (примерно в 3 раза) незначительно влияет на степень превращения NO₂ (на CdTe она составляет 73,6 %).

На твердом растворе (InSb)_{0,05}(CdTe)_{0,95} при повышении температуры степень превращения NO₂ значительно уменьшается с 50,5 до 6,8 % (рис. 1). Такой факт можно объяснить, привлекая ранее полученные результаты ([2, 3] рис. 2). Так, твердый раствор (InSb)_{0,05}(CdTe)_{0,95} проявляет наибольшую каталитическую активность в реакции окисления CO кислородом:



Степень превращения CO на нем при 381 К составляет 82 %, что значительно выше, чем на бинарном компоненте CdTe (38 %). При этой же температуре наблюдается и резкое снижение степени восстановления NO₂ оксидом углерода (II) (рис. 1).

Поэтому логично предположить одновременное протекание на данном катализаторе реакций (1) и (2) с преобладанием последней. И, как следствие — значительное снижение содержания CO в реакционной смеси и, соответственно, снижение образования N₂ по реакции (1).

Такое предположение подтверждают результаты изучения каталитической активности твердого рас-

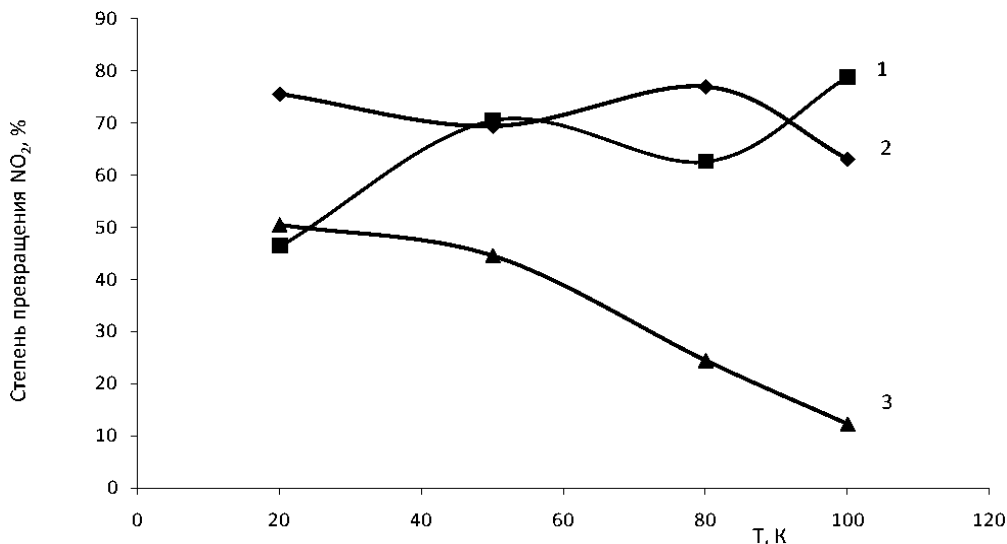


Рис. 1. Зависимость степени превращения NO_2 от температуры в реакции восстановления оксида азота (IV) оксидом углерода (II) на CdTe (2), $(\text{InSb})_{0,03}(\text{CdTe})_{0,97}$ (1), $(\text{InSb})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$ (3)

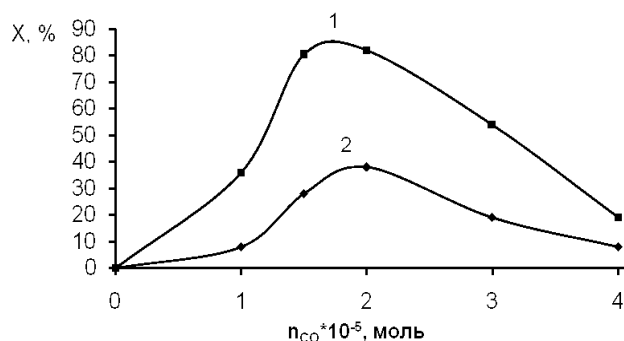


Рис. 2. Зависимость степени превращения CO на твердом растворе $(\text{InSb})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$ (1) и CdTe (2) от количества введенного в реактор CO при 380 К и $V_{06}=26$ мл/мин

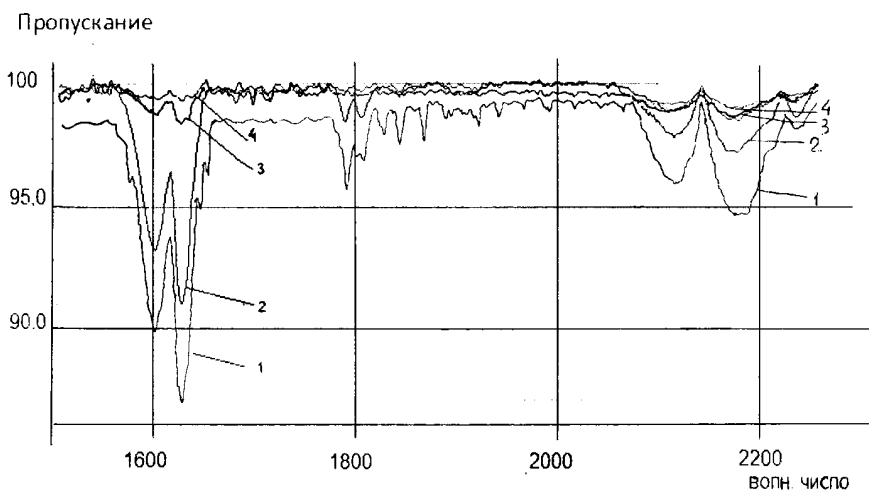


Рис. 3. ИК-спектры продуктов реакции восстановления оксида азота (IV) оксидом углерода (II) на CdTe при 300 К и $x_{\text{циркуляции}}=16$ мл/мин: 1— спектр при начальном содержании NO_2 и CO , спектры через одну (2), две (3), три (4) мин

вора $(\text{InSb})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$ в данной реакции при замене газа-носителя (воздуха на аргон) (табл. 2).

При отсутствии кислорода в реакционной смеси степень восстановления NO_2 до N_2 значительно возрастает и составляет при 323 К 63,6 %, что свидетельствует о достаточном количестве CO в реакционной смеси для протекания реакции (1).

ИК-спектроскопические исследования продуктов реакции восстановления оксидов азота с помощью CO проточно-циркуляционным методом приведены на рис. 3–5. Оксиды азота представляли собой смесь 80 % NO_2 и 20 % NO . В ИК-спектре наблюдаются соответственно полосы 1 600–1 630 и 1 790–1 810 cm^{-1} [7]. Полученные результаты подтверждают, что CdTe

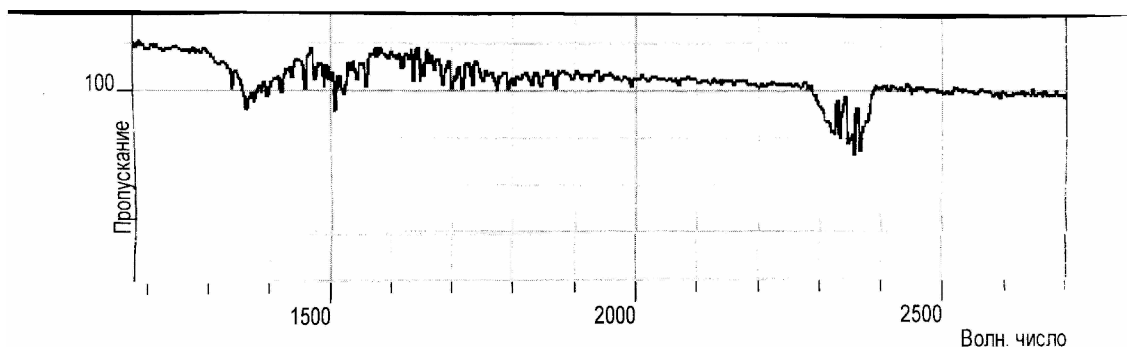


Рис. 4. ИК-спектры поверхности CdTe через 1 мин после реакции восстановления оксида азота (IV) оксидом углерода (II) ($x_{\text{циркуляции}} = 16$ мл/мин, $T = 300$ К)

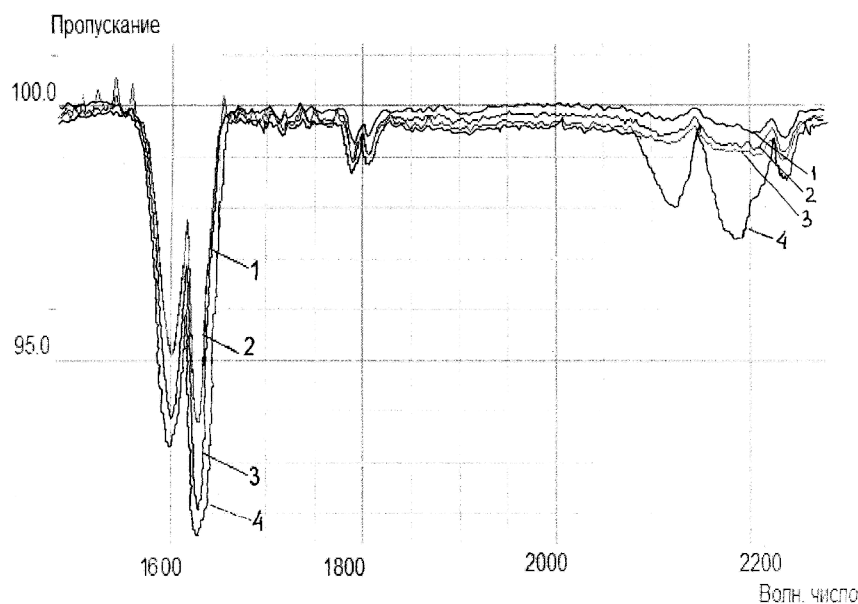


Рис. 5. ИК-спектры продуктов реакции восстановления оксида азота (IV) оксидом углерода (II) на $\text{InSb}_{0,05}\text{CdTe}_{0,95}$ через 1 мин ($x_{\text{циркуляции}} = 16$ мл/мин) при $T=319$ К (1), 300 (2), 352 (3) К, 4 — и при начальном содержании NO_2 и CO

и твердые растворы проявляют каталитическую активность по отношению к данной реакции уже при комнатной температуре (рис. 3) — интенсивности полос $1600-1630\text{ см}^{-1}$ и $1790-1810\text{ см}^{-1}$ и $2130-2150\text{ см}^{-1}$, соответствующих газообразным оксиду азота (IV), оксиду азота (II) и CO, уменьшаются, по сравнению с начальным содержанием газов. При контакте с CdTe (рис. 3) уже через 3 минуты как NO_2 , так и NO , CO в газовой среде практически не наблюдаются (полосы $1600-1630\text{ см}^{-1}$, $1790-1810$ и $2130-2150\text{ см}^{-1}$ становятся едва заметными (рис. 3)).

В ИК-спектре поверхности CdTe после проведения данной реакции, появляются полосы 1350 и 2350 см^{-1} , которые соответствуют адсорбированным группам NO_3^- и адсорбированным молекулам CO_2 , что также подтверждает протекание реакции восстановления оксида азота (IV) оксидом углерода (II) по реакции (1).

ИК-спектроскопические исследования также подтверждают предположение об одновременном протекании реакций (1) и (2) на твердом растворе $(\text{InSb})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$ при использовании в качестве газонесителя воздуха (рис. 5). Так, при повышении температуры начинает преобладать реакция (2),

содержание газообразных оксидов азота увеличивается (интенсивности полос $1600-1630$ и $1790-1810\text{ см}^{-1}$ увеличиваются), а содержание CO резко уменьшается (полоса $2130-2150\text{ см}^{-1}$ при 352 К становится едва заметной).

Таким образом, компоненты системы InSb-CdTe (и преимущественно CdTe) проявляют высокую каталитическую активность по отношению к реакции восстановления NO_2 оксидом углерода (II) уже при комнатной температуре. По сравнению с предложенными высокотемпературными (работают при $400-500\text{ К}$) и дорогими (содержащими металлы платиновой группы) катализаторами [8–10], CdTe и его твердые растворы позволяют обезвреживать CO и NO_2 без дополнительных затрат, введения реагентов и нагревания.

Заключение

На новых катализаторах (полупроводники системы InSb-CdTe) с использованием нетрадиционного метода Фурье-ИК-спектроскопии, наряду с известными каталитическими, хроматографическим, фотометрическим методами, проведена реакция восстановления NO_2 оксидом углерода (II). Обнаружена высокая каталитическая активность названных ката-

лизаторов (и особенно CdTe) уже при комнатной температуре.

На основе анализа результатов полученных различными методами, сделано заключение о целесообразности использования ИКС-метода для оперативной оценки активности катализаторов и соответственно их функции экологической защиты окружающей среды от оксидов азота (IV) и углерода (II). Даны практические рекомендации.

Библиографический список

1. Кировская, И. А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы : монография / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2004. — 272 с.
2. Кировская, И. А. Каталитические свойства компонентов полупроводниковой системы InSb- CdTe / И. А. Кировская, Е. В. Миронова // Журнал физической химии. — 2005. — Т. 79, № 9. — С. 1586—1592.
3. Кировская, И. А. Получение и идентификация твердых растворов замещения $(\text{InSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ / И. А. Кировская, Е. В. Миронова // ЖНХ. — 2006. — Т. 51, № 4. — С. 701—710.
4. Колесников, И. М. Катализ и производство катализаторов / И. М. Колесников. — М. : Техника, 2004. — 339 с.
5. Рапопорт, Ф. М. Лабораторные методы получения чистых газов / Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская. — М. : Госхимиздат, 1963. — 660 с.
6. Кирпатовский, И. П. Охрана природы. Справочник / И. П. Кирпатовский. — М. : Химия, 1980. — 376 с.
7. Матышак, В. А. Промежуточные соединения при восстановлении NO_x пропаном в избытке O_2 на цеолитах Cu\ZSM-5

(по данным ИК-спектроскопии IN SITU) / В. А. Матышак // Кинетика и катализ. — 1996. — Т. 37, № 4. — С. 585—590.

8. Сопряженное окисление CO и восстановление NO на Pd- и Pt-содержащих алюмосиликатных катализаторах / Ю. А. Александров [и др.] // Кинетика и катализ. — 2003. — Т. 77. — № 2. — С. 255—259.

9. Матвеев, А. В. Исследование адсорбции оксида азота и природы поверхностных «взрывов» в реакции $\text{CO} + \text{NO}$ на монокристаллах Pt(100) и Pd(100) / А. В. Матвеев // Кинетика и катализ. — 2004. — Т. 45, № 4. — С. 632—641.

10. Жонг, Хуа. Физико-химические свойства и каталитическая активность смешанных оксидов $\text{Pr}_{2x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4-2y}$ в реакции восстановления NO с помощью CO / Хуа Жонг, Сируи Зенг // Кинетика и катализ. — 2006. — Т. 47, № 3. — С. 431—437.

КИРОВСКАЯ Ирина Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры физической химии.

МИРОНОВА Елена Валерьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии.

ЕРЁМИН Евгений Николаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Оборудование и технология сварочного производства», декан машиностроительного института.

СУРИКОВ Валерий Иванович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физики. Адрес для переписки: phissem@omgtu.ru

Статья поступила в редакцию 19.12.2011 г.

© И. А. Кировская, Е. В. Миронова, Е. Н. Ерёмин, В. И. Суриков

Книжная полка

Мухина, М. В. Задачи и упражнения по органической химии [Текст] : учеб. пособие / М. В. Мухина ; ОмГТУ. — Омск, 2010. — 51 с.

Предложены задачи и упражнения по основным разделам курса органической химии: алифатическим углеводородам (предельные, этиленовые, диеновые и ацетиленовые углеводороды, галогенпроизводные и магнийорганические соединения, кислородсодержащие соединения: спирты, эфиры, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты), а также по ароматическим углеводородам.

Приведены задания по номенклатуре, изомерии, строению, свойствам и способам получения указанных соединений с учетом их структурных и функциональных особенностей. Даны методические указания по решению заданий и контрольные вопросы.

Скрипко, Т. В. Общая и неорганическая химия : практикум : учеб. пособие для втузов / Т. В. Скрипко ; ОмГТУ. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2011. — 222 с. — ISBN 978-5-8149-1105-6.

Пособие содержит широкий набор задач, охватывающий раздел курса. Каждому разделу предпосланы краткое теоретическое введение и примеры с детальным разбором решения задач. Тематические тесты представляют собой задания для контроля и самоконтроля знаний. Из текста задач исключен весь справочный материал, который помещен в приложении. Поиски необходимых данных создадут предпосылки к выработке полезной привычки обращения к справочной литературе.

Справочник по химии [Текст] : учеб. пособие / Л. Н. Блинов [и др.] ; С.-Петерб. гос. политехн. ун-т. — М. : Проспект, 2010. — 154 с. — ISBN 978-5-392-01213-8.

В пособии представлено современное интегрированное изложение базисных понятий, терминов и законов химии. Они вводятся последовательно, в соответствии с логикой дисциплины и с основными разделами курса. Текстовый материал дополнен необходимыми иллюстрациями и справочными материалами. В приложениях представлены конкретные данные, необходимые для проведения сопоставимых анализов и расчетов по химическим процессам.

НОВЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕТРАДИЦИОННОГО ГОРЮЧЕГО

Впервые выполнены комплексные физико-химические исследования (прежде всего, каталитические и фотокаталитические) бинарных и сложных полупроводников системы CdS-ZnTe с целью определения возможности использования их для получения нетрадиционного, дешевого топлива (водорода). Установлены закономерности каталитической (восстановление NO₂ аммиаком) и фотокаталитических (разложение воды и спирта) реакций, влияния на их протекание состава катализаторов. Уже при комнатной температуре наибольшей каталитической активностью обладает твердый раствор (CdS)_{0,1}(ZnTe)_{0,9}, фотокаталитической активностью — CdS и твердый раствор (CdS)_{0,9}(ZnTe)_{0,1}. Даны практические рекомендации по их использованию.

Ключевые слова: полупроводники, твердые растворы, кислотно-основные, каталитические и фотокаталитические свойства, концентрация ионов водорода, нетрадиционное топливо.

В связи с истощением запасов природных ресурсов сегодня важнейшим для человечества становится поиск новых источников энергии, способных заменить традиционные виды топлива.

Вода, полимеры, все живые существа, окружающие нас, содержат огромное количество водорода. Дешевое, эффективное и экологически чистое его производство — надежный путь спасения цивилизации от энергетической катастрофы [1, 2].

Целью настоящей работы явилось исследование каталитических, оптических и фотокаталитических свойств сульфида кадмия, теллурида цинка и их твердых растворов для определения возможностей использования таких полупроводниковых материалов в реакциях разложения воды и спирта, а соответственно, водорода.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Получение твердых растворов системы CdS — ZnTe в виде мелкодисперсных порошков, их аттестация с использованием рентгеноструктурного анализа.
2. Исследование:
 - кислотно-основных свойств поверхности;
 - каталитических свойств в реакции обезвреживания оксидов азота;
 - фотокаталитических свойств в реакции разложения воды и спирта (в спектре видимого света).
3. Сделать вывод о целесообразности использования исследованных материалов в качестве фотокатализаторов для получения водорода.

По результатам **рентгеноструктурного анализа** получены следующие данные (рис. 1).

Согласно рентгенографическому анализу, положение основных линий на рентгенограммах и рас-

пределение их интенсивностей свидетельствуют о том, что CdS и твердые растворы CdS_{0,9}ZnTe_{0,1}, CdS_{0,75}ZnTe_{0,25}, CdS_{0,5}ZnTe_{0,5} имеют структуру вюрцита, а ZnTe и твердые растворы CdS_{0,25}ZnTe_{0,75}, CdS_{0,1}ZnTe_{0,9} — структуру сфалерита.

Рентгеновская плотность твердых растворов (CdS)_x(ZnTe)_{1-x} с составом изменяется практически линейно, что, в частности, свидетельствует об образовании твердых растворов замещения.

Кислотно-основные свойства поверхности компонентов системы CdS — ZnTe исследовали методами гидролитической адсорбции, механохимической активации и ИК-спектроскопии.

Определение водородного показателя изоэлектрического состояния поверхности. Зависимость рН-изоэлектрического состояния поверхности от состава системы CdS — ZnTe нелинейна, однако, демонстрирует ее плавное нарастание с увеличением содержания ZnTe и, соответственно, убывание с увеличением содержания CdS (рис. 2). Это является косвенным подтверждением образования в изучаемой системе твердых растворов замещения и говорит о превалировании на поверхности исследуемых образцов кислотных центров и, соответственно, о ее повышенной активности к основным газам [3].

Механохимические исследования

При измельчении в воде ZnTe и твердых растворов CdS_{0,1}ZnTe_{0,9}; CdS_{0,25}ZnTe_{0,75}; CdS_{0,5}ZnTe_{0,5}; CdS_{0,75}ZnTe_{0,25}; CdS_{0,9}ZnTe_{0,1} наблюдается подщелачивание и только при измельчении в воде CdS — подкисление раствора (рис. 3). На свежобразованной

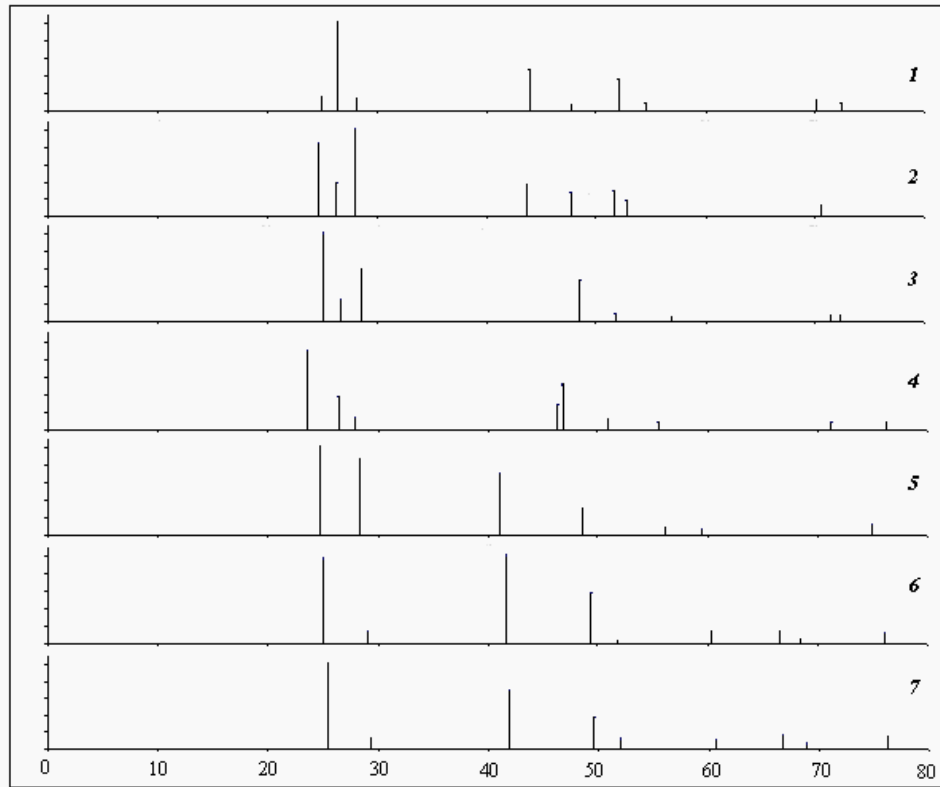


Рис. 1. Штрих-диаграммы компонентов системы CdS-ZnTe
 1 — CdS; 2 — $\text{CdS}_{0,9}\text{ZnTe}_{0,1}$; 3 — $\text{CdS}_{0,75}\text{ZnTe}_{0,25}$; 4 — $\text{CdS}_{0,5}\text{ZnTe}_{0,5}$; 5 — $\text{CdS}_{0,25}\text{ZnTe}_{0,75}$;
 6 — $\text{CdS}_{0,1}\text{ZnTe}_{0,9}$; 7 — ZnTe

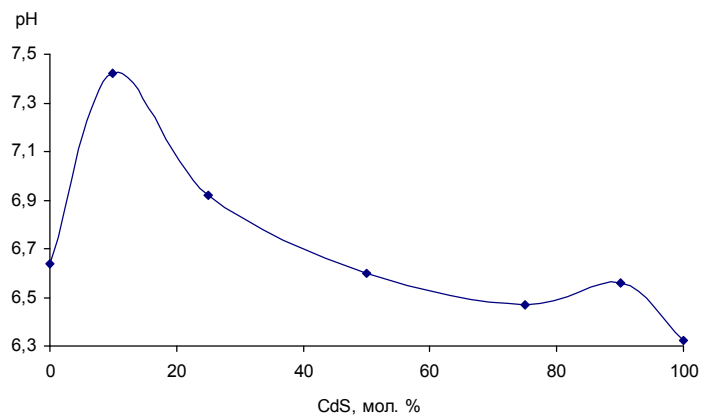


Рис. 2. Зависимость pH-изоэлектрического состояния поверхности компонентов системы CdS-ZnTe от состава после хранения их на воздухе

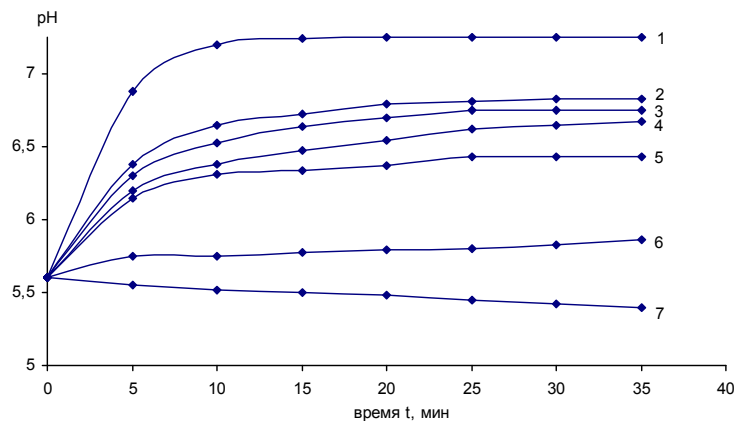


Рис. 3. Зависимость pH среды от времени механохимического диспергирования компонентов системы CdS-ZnTe в воде:
 1 — $\text{CdS}_{0,1}\text{ZnTe}_{0,9}$; 2 — $\text{CdS}_{0,75}\text{ZnTe}_{0,25}$; 3 — ZnTe; 4 — $\text{CdS}_{0,5}\text{ZnTe}_{0,5}$;
 5 — $\text{CdS}_{0,25}\text{ZnTe}_{0,75}$; 6 — $\text{CdS}_{0,9}\text{ZnTe}_{0,1}$; 7 — CdS

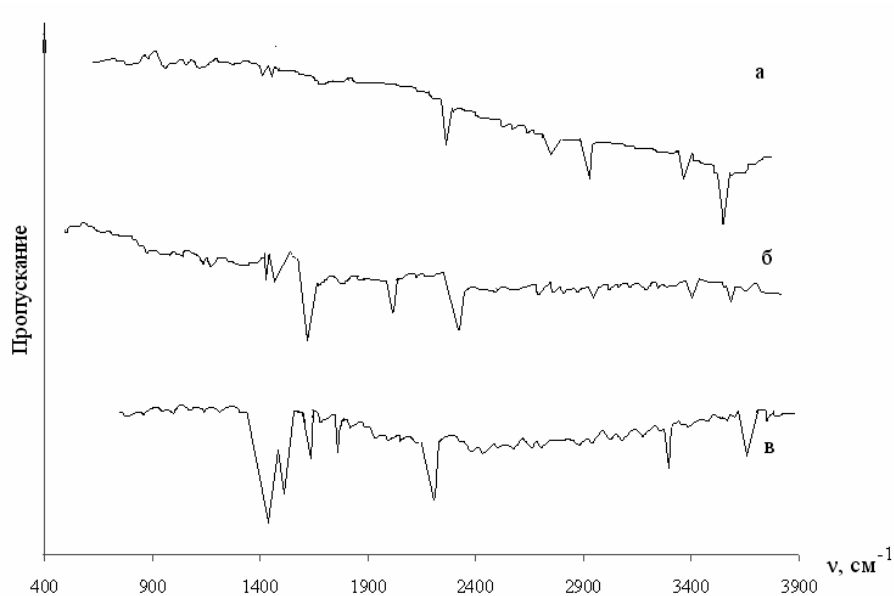


Рис. 4. ИК-спектры поверхности CdS:
 а – CdS, экспонированный на воздухе;
 б – CdS, экспонированный в атмосфере CO;
 в – CdS, экспонированный в атмосфере NH₃

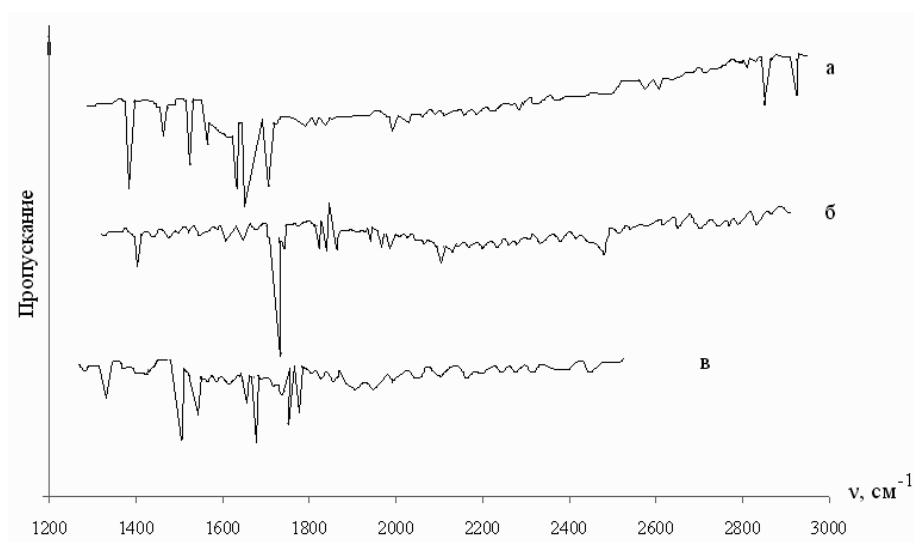


Рис. 5. ИК-спектры поверхности ZnTe:
 а – экспонированной на воздухе;
 б – экспонированной в атмосфере CO;
 в – экспонированной в атмосфере NH₃

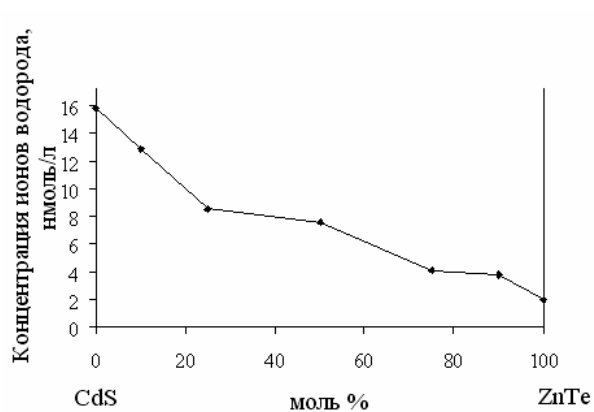


Рис. 6. Зависимость концентрации ионов водорода в водной суспензии от состава системы CdS-ZnTe

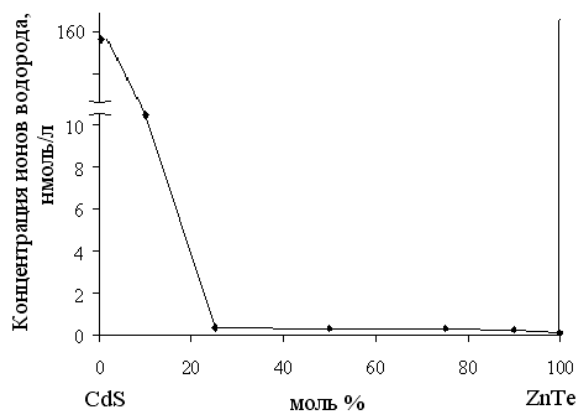


Рис. 7. Зависимость концентрации ионов водорода в спиртовой суспензии от состава системы CdS-ZnTe

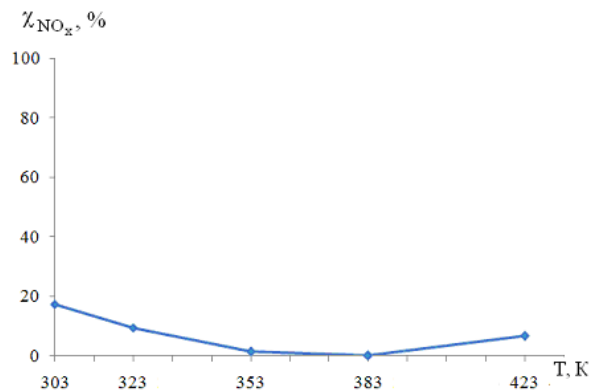


Рис. 8. Зависимость степени превращения NO_2 на порошке ZnTe от температуры

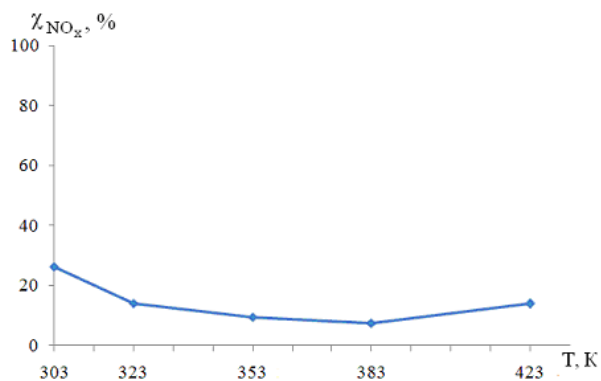


Рис. 10. Зависимость степени превращения NO_2 на твердом растворе $\text{CdS}_{0,25}\text{ZnTe}_{0,75}$ от температуры

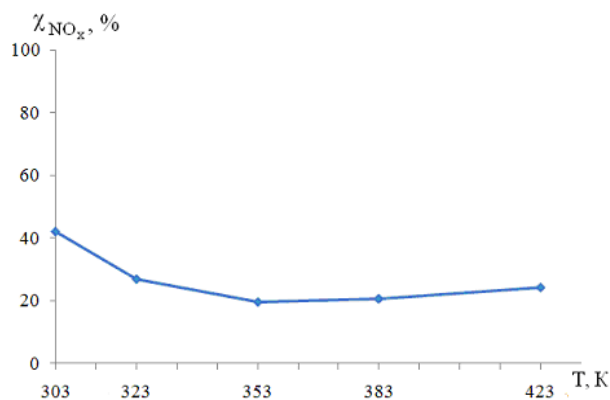


Рис. 9. Зависимость степени превращения NO_2 на твердом растворе $\text{CdS}_{0,1}\text{ZnTe}_{0,9}$ от температуры

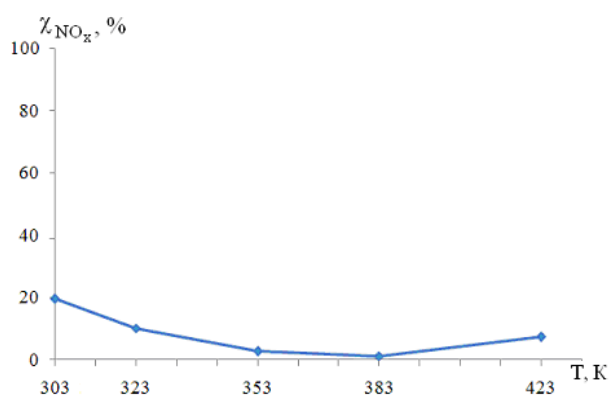


Рис. 11. Зависимость степени превращения NO_2 на твердом растворе $\text{CdS}_{0,5}\text{ZnTe}_{0,5}$ от температуры

поверхности присутствуют адсорбированные молекулы H_2O и группы OH^- с разной подвижностью ионов H^+ [4].

ИК-спектроскопические исследования

Поверхность сульфида кадмия. Поверхность образца сульфида кадмия, экспонированного на воздухе (рис 4а) содержит адсорбированную воду (полосы 3680 см^{-1} и 1640 см^{-1} — валентные и деформационные колебания H_2O), группы CH (полоса 2940 см^{-1}), OH -группы (полоса 1840 см^{-1}), CO (полосы 1470 см^{-1} , 1450 см^{-1} , 1100 см^{-1}), CdOH (полоса 1140 см^{-1}).

При экспонировании в CO в ИК-спектрах появляются полосы, отнесенные к CO , адсорбированному на металлах ($2000 - 2200\text{ см}^{-1}$), и соответствующие карбонилам металлов (2143 см^{-1}) (рис. 4б).

При экспонировании образцов CdS в аммиаке в ИК-спектрах появляются полосы поглощения отнесенные к газообразному NH_3 (3340 см^{-1} , 1740 см^{-1} , $1620 - 1660\text{ см}^{-1}$, $1450 - 1480\text{ см}^{-1}$) (рис. 4в).

Поверхность теллурида цинка. Поверхность теллурида цинка, экспонированного на воздухе (рис 5а) содержит полосы деформационных колебаний адсорбированной воды в области $1630 - 1650\text{ см}^{-1}$.

Широкие и интенсивные полосы обусловлены адсорбцией H_2O и CO_2 из воздуха или иными загрязнениями поверхности, в том числе, органическими веществами (полосы $1200 - 1800\text{ см}^{-1}$, 2850 см^{-1} , 2922 см^{-1}).

ИК-спектры теллурида цинка после экспонирования в атмосфере CO содержат полосы, характерные для линейных карбониллов металлов (в области $2090 - 2110\text{ см}^{-1}$) (рис. 5б), а после экспонирования в аммиаке — газообразного аммиака (1626 см^{-1}) и отвечающие деформационным колебаниям связи $\text{N}-\text{H}$ в амидной группе (1510 см^{-1} , 1570 см^{-1}) (рис. 5в).

Фотокаталитические свойства компонентов системы $\text{CdS}-\text{ZnTe}$

Результаты фотокаталитических исследований представлены фрагментарно (рис. 6, 7).

Наибольшей фотокаталитической активностью в водных и спиртовых суспензиях обладает сульфид кадмия (концентрация ионов водорода в водных суспензиях — 16 нмоль/л , в спиртовых — 158 нмоль/л) и твердый раствор $\text{CdS}_{0,9}\text{ZnTe}_{0,1}$ (концентрация ионов водорода в водных суспензиях — $12,9\text{ нмоль/л}$, в спиртовых — $10,5\text{ нмоль/л}$). С увеличением массовой доли теллурида цинка в твердых растворах фотокаталитическая активность плавно уменьшается.

Каталитические исследования

Также представлены зависимости степени конверсии оксидов азота от процентного содержания сульфида кадмия в твердых растворах системы $\text{CdS}-\text{ZnTe}$ (рис. 8 – 11).

Из представленных данных видно, что наибольшей каталитической активностью по отношению к

реакции восстановления оксидов азота аммиаком обладает твердый раствор $(\text{CdS})_{0,1}(\text{ZnTe})_{0,9}$, степень превращения NO_2 на котором составляет 42 % уже при комнатной температуре.

Заключение

Таким образом, на основе комплексных физико-химических исследований (химического и кислотно-основного состояния поверхности, каталитических и фотокаталитических свойств) бинарных полупроводников и полученных твердых растворов системы $\text{CdS}-\text{ZnTe}$.

Установлены закономерности изученных каталитической и фотокаталитических реакций, влияние на их протекание состава катализаторов. Найден наиболее активный катализатор $(\text{CdS})_{0,1}(\text{ZnTe})_{0,9}$ и фотокатализаторы — CdS , $(\text{CdS})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1}$. даны практические рекомендации по использованию фотокатализаторов для получения нетрадиционного, дешевого топлива (водорода).

Библиографический список

1. Замараев, К. И. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии: гетерогенные, гомогенные и молекулярно-организованные системы : сб. науч. тр. / К. И. Замараев, В. Н. Пармон. — Новосибирск : Наука. Сиб. Отд-ние, 1991. — 358 с.

2. Саката, Т. Фотосинтез и фотокатализ на полупроводниковых порошках / Т. Саката, Т. Каваи // Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. — М. : Мир, 1986. — С. 361—388.

3. Кировская, И. А. Поверхностные явления : монография / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2001. — 174 с.

4. Кировская, И. А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы : монография / И. А. Кировская — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2004. — 272 с.

КИРОВСКАЯ Ирина Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры физической химии.

КАРПОВА Елена Олеговна, ассистент кафедры физической химии.

КОРНЕЕВ Сергей Александрович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой сопротивления материалов.

МАШКОВ Юрий Константинович, доктор технических наук, профессор (Россия), профессор кафедры физики.

Адрес для переписки: phiscem@omgtu.ru

Статья поступила в редакцию 19.12.2011 г.

© И. А. Кировская, Е. О. Карпова, С. А. Корнеев, Ю. К. Машков

УДК 541.183:621.315.592.4

**И. А. КИРОВСКАЯ
П. Е. НОР
Е. Н. ЕРЁМИН
В. И. СУРИКОВ
Ю. К. МАШКОВ**

Омский государственный
технический университет

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И АТТЕСТАЦИЯ НОВЫХ АДсорбЕНТОВ $(\text{CdS})_x-(\text{CdTe})_{1-x}$

По разработанной методике, с учетом физико-химических свойств исходных бинарных соединений CdS , CdTe получены их твердые растворы $(\text{CdS})_x-(\text{CdTe})_{1-x}$. На основе результатов рентгенографических исследований установлена структура компонентов системы $\text{CdS}-\text{CdTe}$: CdS имеет структуру сфалерита, CdTe и твердые растворы — структуру вюрцита. Эти же результаты были использованы для аттестации полученных твердых растворов замещения. Даны практические рекомендации по использованию новых материалов.

Ключевые слова: алмазоподобные полупроводники, твердые растворы, рентгенографический анализ, структура, физико-химические свойства, практические рекомендации.

Работа выполнена в плане поиска новых адсорбентов на основе алмазоподобных полупроводников (в данном случае на основе CdS , CdTe) — перспективных материалов нано- и сенсорной техники.

Сульфид и теллурид кадмия близки по своей химической природе [1, 2]. Оба соединения имеют ковалентно-ионный тип связи, но с несколько различной степенью ионности. CdS кристаллизуется в

Физико-химические свойства CdS и CdTe

Таблица 1

Соединение	Температура плавления Тпл., °С	Теплота образования, ΔH^{298} , кДж/моль	Энтропия S^{298} , кал/К*моль	Теплоемкость C_p^{298} , кал/К*моль	Плотность ρ , г/см ³	Тип кристаллической структуры	Параметр решетки, Å
CdTe	1092	24	22,7	11,99	5,86	Сфалерит Вюрцит	5,81 4,57
CdS	1475	-159.9	71,1	47,32	4,82	Вюрцит	

Таблица 2
Программа нагрева при синтезе твердых растворов

Температура нагрева, °С	Время нагрева, ч
300	7,5
400	33
500	38
700	22,5
900	18
1000	2

Таблица 3
Значения параметров кристаллической решетки (a, c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы $(CdS)_x(CdTe)_{1-x}$

x (молярная доля CdS)	Тип кристаллической решетки	a , Å	c , Å	d_{hkl}				ρ_r , г/см ³
				111	220	200	004	
1	гекс.	4,151±0,007	6,713±0,011	—	—	1,791±0,005	1,6790±0,0028	4,83
0,16	гекс.	4,14±0,1	6,75±0,028	-	—	1,80057	1,68873	7,44
0,24	гекс.	4,05±0,16	6,8±0,013	-	—	1,78194	1,6994	7,62
0	куб.	6,476±0,010	—	3,742	2,290	—	—	3,80

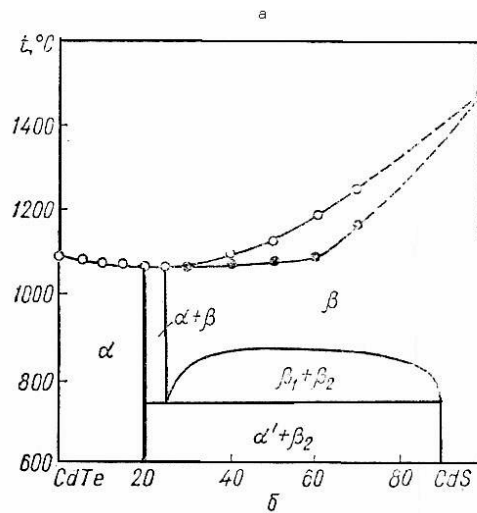
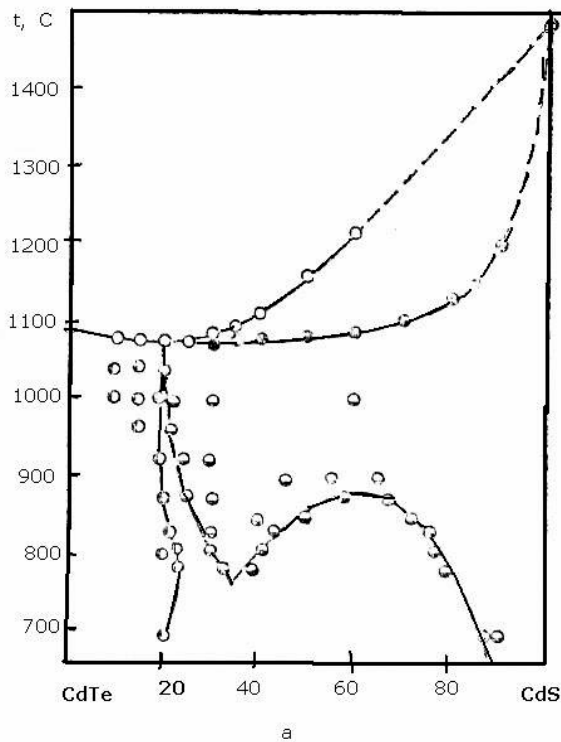


Рис. 1. Диаграмма состояния системы CdS-CdTe:

○ — ликвидус; ● — солидус; ○ — вюрцит; ● — сфалерит

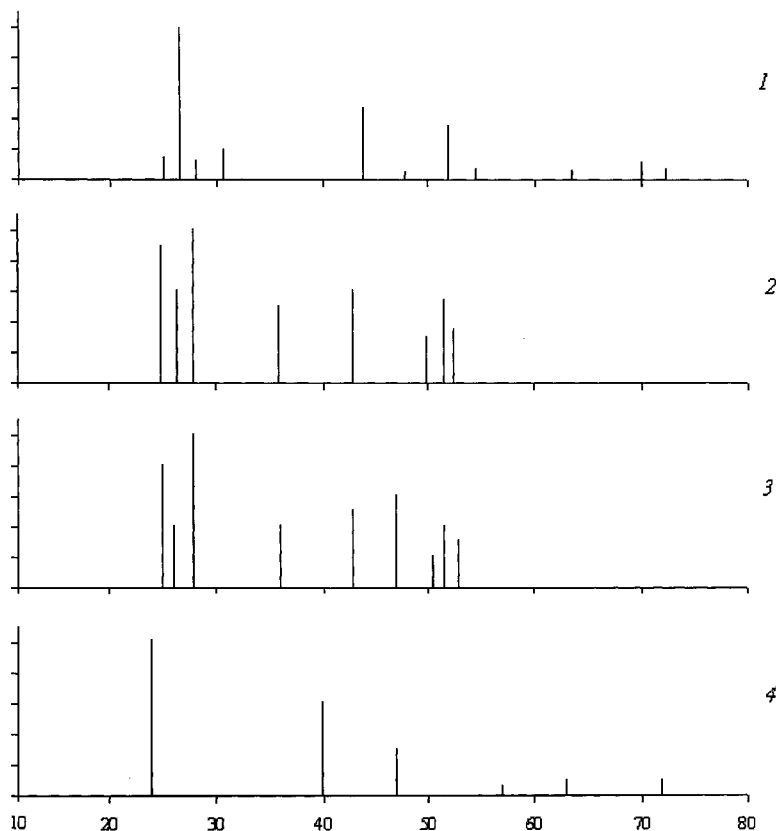


Рис. 2. Штрих-диаграммы компонентов системы CdS-CdTe: 1 — CdS; 2 — $(\text{CdS})_{0,24}(\text{CdTe})_{0,76}$; 3 — $(\text{CdS})_{0,16}(\text{CdTe})_{0,84}$; 4 — CdTe

структуре вюрцита, что характерно для соединений со значительной долей ионности, CdTe — в структуре сфалерита. В связи с этим можно ожидать образования в системе CdS-CdTe широкой области твердых растворов замещения [3–5].

Основные физические свойства бинарных компонентов системы CdS-CdTe приведены в табл. 1.

Согласно литературным данным [4], диаграмма состояния системы CdS-CdTe принадлежит к III типу по классификации Розебома (рис. 1). В ней образуются твердые растворы с ограниченной взаимной растворимостью (минимум при 1 071 °C и 80 % CdTe). При 1 000 °C двухфазная область, образованная фазами со структурой сфалерита и вюрцита, очень узкая. Параметры решеток как в сфалеритной, так и в вюрцитной области изменяются согласно закону Вегарда. Растворимость CdTe в CdS незначительна и с повышением температур не увеличивается [6].

Исходными компонентами для получения твердых растворов системы CdS-CdTe методом изотермической диффузии служили порошкообразные CdS и CdTe. Они растирались в агатовой ступке, тщательно перемешивались, запаивались в вакуированные кварцевые ампулы, затем подвергались постепенному нагреву и дальнейшему отжигу при температуре ниже температуры плавления (табл. 2). Время диффузии определяли экспериментально по результатам рентгенографического анализа. По ним также судили об образовании твердых растворов замещения.

Рентгенографический анализ проводили на диффрактометре ДРОН-3 (CuK α -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 293 K). Погрешность определения параметров (a , c) оценивали с методом наименьших квадратов.

Рентгенографический анализ основан на том, что каждая фаза обладает своей кристаллической решет-

кой с характерным только для нее набором значений межплоскостных расстояний d_{hkl} . Зная межплоскостные расстояния, можно определить фазовый состав поликристаллических образцов.

Как показал анализ, в полученных твердых растворах имеется в основном одна фаза: линии на их рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном числе (рис. 2).

Согласно положению основных линий на рентгенограммах и распределению их интенсивностей, CdS имеет структуру сфалерита, CdTe и твердые растворы — структуру вюрцита.

Рассчитанные по соответствующим формулам [7, 8] значения параметров кристаллической решетки (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы CdS-CdTe представлены в табл. 3.

Результаты выполненных расчетов указывают на линейную зависимость параметра решетки «с» и преимущественное увеличение рентгеновской плотности с повышением содержания CdS, что характерно для твердых растворов замещения.

Заключение

С учетом физико-химических свойств бинарных полупроводниковых соединений CdS, CdTe разработана методика и получены твердые растворы системы CdS-CdTe. На основе результатов рентгенографического анализа они аттестованы как твердые растворы замещения, на что указывают линейные зависимости параметров кристаллической решетки, межплоскостных расстояний и рентгеновской плотности от состава. Полученные твердые растворы перспективны как материалы нано- и сенсорной техники. Об этом косвенно свидетельствуют кислотно-основные свойства поверхности [9].

Библиографический список

1. Рентгенографические исследования твердых растворов систем типа $A^{III}B^V-A^{II}B^VI$ / И. А. Кировская [и др.] // Омский научный вестник, 2001. — Вып. 14. — С. 69–70.
2. Кировская, И. А. Получение и свойства твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Se$ / И. А. Кировская, Е. М. Буданова // Неорганические материалы. — 2000. — Т. 37. — № 8. — С. 913–916.
3. Кировская, И. А. Физико-химические свойства поверхности теллурида кадмия / И. А. Кировская // Журн. физ. химии. — 1997. — Т. 71. — № 12. — С. 2241–2244.
4. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^VI$: справочник. — Киев : Наукова думка, 1982. — 162 с.
5. Буденная, Л. Д. Образование твердых растворов CdTe в полупроводниковой системе CdTe-CdSe-CdS / Л. Д. Буденная, Л. А. Митина, П. А. Мизецкая // Физические процессы в гетероструктурах и некоторых соединениях. — Кишинев : Штиинца, 1975. — С. 126–129.
6. Буденная, Л. Д. Изучение взаимодействия сульфида кадмия при кристаллизации из расплава в полупроводниковой системе CdS-CdTe / Л. Д. Буденная, Л. А. Митина, П. А. Мизецкая // Проблемы физики соединений $A^{III}B^VI$. — Вильнюс : Вильнюс. ун-т, 1972. — Т. 1. — С. 240–244.
7. Абрикосов, Н. Х. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства / Н. Х. Абрикосов. — М. : Наука, 1967. — С. 5.
8. Васильев, А. Л. Исследование гетероструктур соединений $A^3B^5-A^2B^6$ высокоразрешающими электронно-микроскопичес-

кими и рентгенодифракционными методами / А. Л. Васильев [и др.] // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1990. — № 5. — С. 101–105.

9. Влияние состава компонентов системы CdTe-ZnS и аналогов CdB^VI , ZnB^VI на кислотно-основные свойства поверхности / И. А. Кировская [и др.] // Россия молодая : передовые технологии — в промышленность : матер. III Всерос. молодежн. науч.-техн. конф. / ОмГТУ. — Омск, 2010. — Кн. 1. — С. 337–342.

КИРОВСКАЯ Ирина Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры физической химии.

НОР Полина Евгеньевна, ассистент кафедры физической химии.

ЕРЁМИН Евгений Николаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Оборудование и технология сварочного производства», декан машиностроительного института.

СУРИКОВ Валерий Иванович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физики.

МАШКОВ Юрий Константинович, доктор технических наук, профессор (Россия), профессор кафедры физики.

Адрес для переписки: phiscem@omgtu.ru

Статья поступила в редакцию 19.12.2011 г.

© И. А. Кировская, П. Е. Нор, Е. Н. Ерёмин, В. И. Суриков, Ю. К. Машков

Книжная полка

Химия: основные понятия, термины и законы [Текст] / Л. Н. Блинов [и др.] ; С.-Петербург. гос. политехн. ун-т. — М. : КНОРУС, 2010. — 154 с. — ISBN 978-5-406-00660-3.

В пособии представлено современное интегрированное изложение базисных понятий, терминов и законов химии. Они вводятся последовательно, в соответствии с логикой дисциплины и с основными разделами курса. Текстовый материал дополнен необходимыми иллюстрациями и справочными материалами. В приложениях представлены конкретные данные, необходимые для проведения сопоставительных анализов и расчетов по химическим процессам.

Солдатенков, А. Т. Пестициды и регуляторы роста: прикладная органическая химия / А. Т. Солдатенков, Н. М. Колядина, А. Ле Туан ; под ред. А. Т. Солдатенкова ; Рос. ун-т дружбы народов. — М. : БИНОМ. Лаб. знаний, 2010. — 223 с. — ISBN 978-5-9963-0202-4.

В учебном издании изложены основы прикладной органической химии пестицидов и регуляторов роста. Рассмотрены современные методы промышленного органического синтеза соединений, широко используемых в сельском хозяйстве, технике и быту в качестве бактерицидов, гербицидов, инсектицидов, противогрибковых средств и регуляторов роста и развития растений. Приведены стратегические схемы создания новых эффективных биологически активных веществ специального назначения.

Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учеб. пособие для вузов по хим.-технол. направлениям и специальностям / В. Г. Цирельсон. — М. : БИНОМ. Лаб. знаний, 2010. — 495 с. — ISBN 978-5-9963-0080-8.

Изложены теоретические основы квантово-химических методов расчета молекул, молекулярных систем и твердых тел, а также современные воззрения на химическую связь и межмолекулярные взаимодействия. Рассмотрены способы интерпретации результатов квантово-химических расчетов и методы расчета свойств химических веществ. Материал, необходимый как химику-исследователю, так и химику-технологу для практической работы в условиях современных наукоемких производств, представлен в доступной форме с широким привлечением иллюстраций.