МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДИАГНОСТИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ ОКСИДА УГЛЕРОДА В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

И.А. Кировская, П.Е. Нор

Омский государственный технический университет, РФ, г. Омск, пр. Мира, 11

E-mail: nor@omgtu.ru

Мониторинг выбросов загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, в соответствии с законодательством РФ должен осуществляться в автоматическом режиме. Поэтому возрастает необходимость в получении наиболее чувствительных материалов для обнаружения токсичных примесей. В работе исследованы свойства нового чувствительного материала для датчиков диагностирования оксида углерода в выбросах промышленных предприятий и в окружающей среде. Материалами для получения чувствительной основы датчика служили полупроводниковые соединения кадмия сульфид и теллурид. На основе изученных свойств подтверждена чувствительность полученного материала к оксиду углерода. Предложена конструкция датчика, принцип работы которого основывается на адсорбционно-десорбционных процессах.

Ключевые слова: чувствительный материал, сенсорные датчики, оксид углерода, газоанализаторы, автоматический мониторинг, адсорбция.

Поступила в редакцию: 20.04.2020. После доработки: 30.04.2020.

Введение. Согласно последним изменениям в законодательстве РФ выбросы веществ от опасных объектов негативного воздействия на окружающую среду подлежат непрерывному мониторингу. Мониторинг выбросов должен осуществляться на основе автоматических измерений и учета показателей выбросов, загрязняющих веществ, фиксации и передачи информации о показателях выбросов в государственный реестр объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. Согласно изменениям, внесенным в Федеральный закон от 10.01.2002 N 7-ФЗ законами от 21.07.2014 N 219-ФЗ и от 29.07.2018 N 252-ФЗ, данные измерения осуществляются с помощью систем автоматического контроля. Именно поэтому возрастает необходимость в наиболее чувствительных материалах, используемых в датчиках и газоанализаторах на токсичные примеси в выбросах предприятий, которые можно использовать в таких автоматических системах.

Одним из газов, входящим в состав выбросов от органических синтезов и других технологических процессов является оксид углерода (II), а его токсичность обуславливает необходимость автоматического оперативного анализа

состава воздуха на промышленных предприятиях.

Материалами в газоанализаторах, в основном, являются оксиды металлов или полупроводниковые материалы, уникальные же свойства бинарных полупроводниковых соединений возрастают при получении новых материалов многокомпонентных систем.

Диагностика содержания угарного газа возможна с использованием сенсорных систем на основе наноразмерных полупроводников типа $A^2B^6 - A^2B^6$ [1–3].

Постановка задачи. Задачами данной работы являлось синтезирование чувствительного материала – нового материала первичных преобразователей полупроводниковых сенсорных датчиков, изучение физико-химических и адсорбционных свойств полученного материала используемого в дальнейшем для приборов диагностирования выбросов токсичных газов, а именно оксида углерода (II) в атмосферном воздухе.

Материалы и методы. Материалами для получения чувствительной основы датчика служили полупроводниковые соединения кадмия сульфид и теллурид. Данные соединения зарекомендовали

себя, как чувствительные полупроводниковые соединения.

Для изучения кислотных свойств использовали полученный материал состава в соотношении CdS:CdTe 23:77 масс.%. Для этого: механическую смесь, состоящую из сульфида и теллурида кадмия, перемешивали и растирали в агатовой ступке, затем производили таблетирование и помещали полученный материал в кварцевую ампулу, которую подвергали запаиванию под давлением.

Процесс получения (метод изотермической диффузии), в виде порошков, проводили путем ступенчатого нагрева по разработанной программе с учетом температур плавления используемых веществ.

Подтверждение получения нового, отличного от исходных веществ, материала проводили методом по данным рентгенофазового анализа (дифрактометр D8 Advance (Bruker)), который подтвердил получение вещества со структурой вюрцит [4].

Получение нанопленок проводили с использованием метода дискретного испарения в вакууме, в таком же процентном соотношении бинарных компонентов (23:77 % масс. CdS:CdTe).

О возможности применения полученного материала в диагностике содержания примесей оксида углерода (II) судили по результатам исследований физико-химических свойств поверхности: кислотно-основных (гидролитическая адсорбция, ИК-спектроскопия) и адсорбционных (метод пьезокварцевого микровзвешивания, $T = 257\text{--}453\text{ K}$, $P = 3\text{--}30\text{ Па}$, адсорбат – CO).

Определение максимальной чувствительности к газам оксида углерода проводили путем выдерживания твердого раствора в атмосфере CO в течение 24 часов, предварительно создав вакуум в системе.

Результаты и обсуждения. Положения основных линий на рентгенограммах и распределение их интенсивности свидетельствуют о том, что сульфид кадмия и твердый раствор CdS:CdTe, в соотношении 23:77 масс. % имеют структуру вюрцита, а CdTe – структуру сфалерита [4].

При воздействии температуры при незначительном легировании теллурида кадмия сульфидом кадмия наблюдается фазовый переход из кубической модификации в гексагональную.

Согласно ИК-спектрам, поверхность бинарных соединений и полученного материала, экспонированных на воздухе, содержит преимущественно адсорбированные молекулы воды и гидроксильные группы (полосы 1650 , $3650\text{--}3680$, $730\text{--}750\text{ см}^{-1}$), углеродсодержащие соединения (полосы 1100 см^{-1} (C-O), $2340\text{--}2350\text{ см}^{-1}$ (CO₂), 2950 и 980 см^{-1} (C-H)), собственные оксиды (полоса 610 см^{-1} (B-O)) [1, 5–7].

В ИК-спектрах поверхности бинарных компонентов и полученного твердого раствора, экспонированных в атмосфере оксида углерода (II) (поверхность подвергалась предварительному термовакуумированию) регистрируется появление полос отвечающих валентным колебаниям молекулярно-адсорбированных молекул оксида углерода (2340 см^{-1}) [5–7].

По сравнению с исходными соединениями сульфидом и теллуридом кадмия на полученном твердом растворе в соотношении CdS:CdTe (23:77 масс. %), присутствуют также отчетливые полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям адсорбированного CO (1114 см^{-1}), связанного с поверхностью через ион кислорода, что доказывает донорный механизм взаимодействия газа–носителя с его поверхностью (рис. 1).

Экспонирование в атмосфере CO при температуре 323 K сопровождается уменьшением интенсивности полос поглощения, отнесенных к валентным колебаниям молекул CO (2340 см^{-1}) [5], а наиболее четкие деформационные колебания молекулы адсорбированного CO наблюдаются только на полученном твердом растворе [5]. Можно предположить, что твердый раствор будет чувствительным к этому газу.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод о том, что молекулы оксида углерода интенсивней адсорбируются уже при комнатной температуре (по сравнению с $T = 323\text{ K}$), по сравнению с бинарными компонентами CdS и CdTe [1].

Рис. 1. ИК-спектры поверхности CdS(1), CdS:CdTe (2), CdTe (3), выдержанных в атмосфере CO, T= 298 K
Fig. 1. IR-spectra surfaces CdS (1), CdS:CdTe (2), CdTe (3), aged in the atmosphere

По значению рН изоэлектрического состояния поверхности полупроводника можно оценить силу кислотных центров и прогнозировать механизм поверхностного взаимодействия газов (оксида углерода) с полупроводниками.

Для оценки силы кислотных центров поверхности полупроводника использовали метод гидролитической адсорбции – метод определения рН изоэлектрического состояния (рН_{изо}), т.е. состояния, при котором нет изменения рН соответствующей среды.

Результаты показали, изменение водородного показателя, а именно подкисление поверхности при выдерживании в атмосфере CO (табл. 1). Следовательно, поверхность полученного материала, чувствительна к оксиду углерода. Данное свойство дает возможность использовать, этот материал в сенсорных датчиках.

Значения водородного показателя изоэлектрического состояния изменяются в среднем при экспонировании в CO на 0,6 единиц. Увеличение значения рН изоэлектрического состояния можно соотнести с электронной структурой и двойственной функцией молекул CO [4, 6, 7].

Таблица 1. Водородный показатель изоэлектрического состояния поверхности компонентов

Компонент	При экспонировании на воздухе	При экспонировании в CO
CdS	6,5±0,0001	6,0±0,001
CdS:CdTe (23:77 масс.%)	6,2±0,0001	6,8±0,001
CdTe	5,9±0,001	6,3±0,0004

Для проведения исследования адсорбционных характеристик были получены тонкие пленки сульфида и теллурида кадмия и твердого раствора на их основе (материала состава CdS:CdTe (23:77 масс.%)).

Адсорбцию изучали методом пьезокварцевого взвешивания (использовали пленки исследуемых материалов, рис. 1). Эксперимент состоял в снятии равновесных и кинетических изобар.

На основе адсорбционных исследований заключили: величины адсорбции исследуемого газа имеют порядок $2,1 \cdot 10^{-5} - 4,6 \cdot 10^{-5}$ моль/м²; при температуре 253 – 273 К равновесное состояние адсорбции газа наступает сравнительно быстро (в течение 20–30 мин), при температурах выше 303 К идет более медленное установление равновесия (около 120 мин.).

Для сульфида и теллурида кадмия и полученного материала на их основе при температурах ниже 303 К наблюдали физическую адсорбцию.

При взаимодействии молекул CO с поверхностью исследуемых материалов протекает процесс химической адсорбции.

Выполненные исследования, с использованием методов ИК-спектроскопии, гидролитической адсорбции, подтвердили наличие на поверхности исследуемого материала, чувствительных кислотных центров. Как и на других алмазоподобных полупроводниках, ими являются координационно-ненасыщен-

ные атомы, функциональная способность которых (соответственно прочность образующейся связи) зависит от их эффективного заряда и ближайшего координационного окружения (особенно в многокомпонентных системах) (соседние ОН-группы, оксидная фаза, дефекты).

На основе полученных результатов адсорбционных исследований (с учетом кислотно-основных свойств поверхности адсорбентов, электронного строения молекул адсорбатов, их «поведения» на других алмазоподобных полупроводниках) [1] следует: адсорбция СО протекает по донорно-акцепторному механизму с участием в качестве акцепторов преимущественно поверхностных атомов кадмия (со свободными d- и p- орбиталями и с более выраженными металлическими свойствами) и в качестве донора – оксид углерода.

Образование донорно-акцепторных связей подтверждают ИК – спектры, содержащие после адсорбции оксида углерода соответствующие полосы (рис. 1).

На основе проведенных исследований, было получено полупроводниковое основание – поликристаллическая пленка (CdS:CdTe, в соотношении 23:77 масс. %) на подложке в виде электродной площадки пьезокварцевого резонатора.

Принцип работы такого датчика основывается на адсорбционно-десорбционных процессах, которые протекают на полупроводниковой пленке, нанесенной на электродную площадку пьезокварцевого резонатора, и вызывающих изменение его массы и частоты колебаний Δf (рис. 2). По величине изменения частоты, на основе градуировочных кривых можно установить содержание СО в исследуемой среде.

Заключение. Использование совокупности методов дает возможность оценить природу и силу, кислотных центров поверхности сульфида и теллурида кадмия и материала на их основе, экспонированных на воздухе и в оксиде углерода (II).

Рис. 2. Градуировочная кривая зависимости Δf от содержания оксида углерода (II) при температуре 298 К

Fig. 2. Calibration curve of the dependence of Δf on the content of carbon monoxide (II) at a temperature of 298 K

Значения изоэлектрического состояния поверхности экспонированных на воздухе изучаемых объектов отвечают слабокислой области, нарастая с увеличением сульфида кадмия.

Исследования проведенные в работе позволили установить, что на поверхностях изучаемых объектов обнаруживаются адсорбированные молекулы H_2O , CO_2 и группы OH^- и оксиды бинарных компонентов [1]. Поверхность полученного материала с содержанием CdTe 77 масс.% характеризуется слабокислыми свойствами и обладает несколькими типами кислотных центров – Льюиса и Бренстеда.

При воздействии оксида углерода (II) на водородный показатель значения ΔpH изменяется на 0,6 единиц и смещается в слабощелочную область (в ИК-спектрах, при экспонировании в оксиде углерода увеличивается интенсивность полос, отвечающих за валентные колебания адсорбированных молекул СО (2342 cm^{-1})). Такое влияние газа на водородный показатель логично связать с электронной структурой и двойственной функцией молекул СО [1, 4].

Изменения pH изоэлектрического состояния компонентов, а так же появление соответствующих полос в ИК-спектрах, при экспонировании в атмосфере оксида углерода, свидетельствуют о взаимодействии газа-носителя с поверхностью.

Согласно проведенным исследованиям важным оказался вывод о том, что поиск новых перспективных материалов, а именно первичных преобразователей сенсорных датчиков на токсичные примеси, например, оксид углерода (II) можно осуществлять без проведения прямых, трудоемких адсорбционных исследований, опираясь на выводы о кислотно-основном состоянии поверхности.

Полученный материал, на основе выполненных исследований, оказался чувствительным к оксиду углерода (II) (в интервале 0,04 – 171 ppm) и поэтому его предложено использовать в качестве материала для сенсорного датчика экологического назначения [8].

Используя твердый раствор в соотношении CdS:CdTe (23:77 масс.%) был разработан полупроводниковый сенсорный датчик, выполненный из поликристаллической пленки на электродной площадке, на оксид углерода.

По проведенным исследованиям можно сделать вывод, что кислотно-основные характеристики рационально использовать для прогноза адсорбционной чувствительности, избегая проведения прямых измерений адсорбции, что значительно минимизирует время и трудоемкость проведения эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многоком-

понентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: СОРАН. 2015. 368 с.

2. Zhang C. Room temperature conductive type metal oxide semiconductor gassensors for NO₂ detection / C. Zhang, Y. Luo, J. Xu [et. al] // Sensors and Actuators A: Physical. 2019. Vol. 289. P. 118–133.

3. Штриплинг Л.О., Баженов В.В., Баженова Н.С. Разработка метода локализации и идентификации стационарного источника сверхнормативного выброса // Системы контроля окружающей среды. Севастополь: ИПТС. 2019. Вып. 4 (38). С. 152–161.

4. Skutin E.D. Gas sensitivity of polymeric composites with carbon nanotubes / E.D. Skutin, S.O. Podgorniy, O.T. Podgornaya [et. al] // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 944. P. 012110.

5. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.

6. Хамхоев Б.М. Оптические свойства полупроводниковых кристаллов системы CuINS₂ - TlINS₂ / Б.М. Хамхоев [и др.] // Рефлексия. 2019. 2. С. 40–43.

7. Sobolev V.V., Sobolev V.Val., Shushkov S.V. Optical spectra of six silicon phases // Semiconductors. 2011. Vol. 45, No. 10. P. 1247–1250.

8. Патент 2 649 654 РФ, МПК G 01 N 27/12. Датчик угарного газа / И.А. Кировская, П.Е. Нор; заявитель и патентообладатель ОмГТУ. № 2015148896; заявл. 13.11.15; опубл. 04.04.18. Бюл. № 10.

MATERIALS FOR DIAGNOSTICS OF IMPURITIES OF CARBON MONOXIDE IN THE ENVIRONMENT

I.A. Kirovskaya, P.E. Nor

Omsk State Technical University, RF, Omsk, Mira Av., 11

Monitoring of emissions of pollutants in the atmospheric air, in accordance with the legislation of the Russian Federation, must be carried out automatically. Therefore, there is an increasing need to obtain the most sensitive materials for the diagnosis of toxic impurities. The paper investigates the properties of a new sensitive material for sensors that diagnose carbon monoxide in industrial emissions and in the environment. The materials for obtaining the sensor sensitive base were solid-state compounds of cadmium sulfide and telluride. Based on the studied properties, the sensitivity of the obtained material to carbon monoxide is confirmed. The design of the sensor is proposed, the principle of operation of which is based on adsorption-desorption processes.

Keyword: sensitive material; sensor sensors; carbon monoxide; gas analyzers, automatic monitoring, adsorption.