

*Л.А. Обвинцева, В.Д. Кучаев, А.К. Аветисов, Ф.Х. Чибирова,
Е.А. Оксенгойт *, М.П. Дмитриева, С.В. Курилкина*

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
Москва,*

**ОАО «Союзцветметавтоматика», Москва*

Взаимодействие хлористого водорода с полупроводниковыми оксидами металлов

Установлено, что характер изменения сопротивления полупроводникового сенсора с проводимостью n-типа (сигнал сенсора) в присутствии хлористого водорода в воздухе может быть как донорным, так и акцепторным. Выявлены условия, определяющие характер сигнала сенсора. Факторами, усиливающими донорный характер сигнала, являются повышение температуры сенсора и увеличение влажности воздуха. Напротив, понижение температуры сенсора и снижение влажности воздуха усиливают акцепторный сигнал сенсора. Решающее влияние на характер сигнала сенсора оказывает влажность воздуха. Высказано предположение, что донорный характер сигнала вызван появлением на поверхности оксида положительно заряженных частиц H^+ , акцепторный - отрицательно заряженных частиц Cl^- , образующихся в результате диссоциации HCl . Другой причиной акцепторного сигнала сенсора может быть образование молекул хлора в результате окисления хлористого водорода кислородом воздуха.

В последние годы возросло число работ, посвященных изучению реакций хлористого водорода в атмосфере [например, 1 - 7]. Этот интерес вызван высоким содержанием хлористого водорода в атмосфере на всех высотах. Основные природные источники хлористого водорода - морской аэрозоль и выбросы вулканов, антропогенные - выбросы ТЭЦ, предприятий полупроводниковой, химической промышленности, машиностроения, цветной металлургии. Газообразный HCl является наиболее распространенным соединением хлора в прибрежных районах [3, 7]. В стратосфере, где его концентрация достигает довольно высокого уровня, $2 \div 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, хлористый водород считается основным резервуаром хлора [1 - 6]. В связи с этим большое значение имеет изучение процессов с участием хлористого водорода, приводящих к образованию активного хлора. Лабораторные исследования преимущественно направлены на изучение твердых систем $HCl-H_2O$, моделирующих стратосферные облака. В таких системах в результате ионизации HCl активность Cl - атома повышается. Экспериментально показано, что хлористый водород в составе ионизированного комплекса льда может вступать в реакцию с озоном [5]. Эффективность ионизации молекулы HCl повышается в системах с участием твердых аэрозольных частиц: SiO_2 , оксидов металлов, которые являются центрами конденсации для системы $HCl - H_2O$ [4]. Твердые аэрозоли попадают в атмосферу в виде метеоритной пыли, аридного и морского аэрозоля, в результате крупномасштабных перемешиваний воздушных масс, например, таких как, стратосферные вторжения в нижние слои атмосферы, при выбросах вулканов и промышленных выбросах.

Известно, что некоторые соли и оксиды металлов являются катализаторами реакции окисления хлористого водорода кислородом [8]. Константа равновесия этой реакции имеет высокие значения в области низких и умеренных температур [9].

Представленная работа посвящена изучению процессов, протекающих на поверхности оксидов металлов при взаимодействии с хлористым водородом, методом электропроводности. Полупроводниковый сенсор является удобной модельной системой для изучения протекающих на его поверхности процессов [10 - 17]. Объектами исследования выбраны полупроводниковые оксиды Zn, In, Fe с n-типом проводимости, используемые в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров хлора [10, 11, 16, 17]. Литературные данные о химических сенсорах хлористого водорода на основе полупроводниковых оксидов металлов отсутствуют. В прикладном плане работа направлена на разработку полупроводниковых сенсоров хлористого водорода.

Экспериментальная часть

Схема экспериментальной газодинамической установки приведена на рис. 1. Установка состоит из системы формирования анализируемой смеси и линии сенсора.

В установку подавали газ-носитель со скоростью $2000 \text{ см}^3/\text{мин}$. В качестве газа - носителя использовали воздух из баллона «искусственная атмосфера» (20% O_2 , 80% N_2 марки о.с.ч.) или атмосферный воздух. Поток газа – носителя подавали на дозатор влажности, делили на два равных потока (поток 1 и поток 2). и оба отправляли на сброс. Поток 2 пропускали через дозатор хлористого водорода. Скорости обоих потоков – $1000 \text{ см}^3/\text{мин}$. Влажность воздуха измеряли термогигрометром "Ива-6Б". Дозировку хлористого водорода осуществляли с помощью диффузионных генераторов газовых смесей «Микрогаз-М» или ГДП. Газодинамическая установка обеспечивала диапазон содержания хлористого водорода $0.1 - 6 \text{ мг}/\text{м}^3$ в воздухе и влажность $0.3 - 99 \%$ при комнатной температуре. Сенсор находился в газовом потоке 3, который отбирали из потока 1 или потока 2 со скоростью $400 \text{ см}^3/\text{мин}$

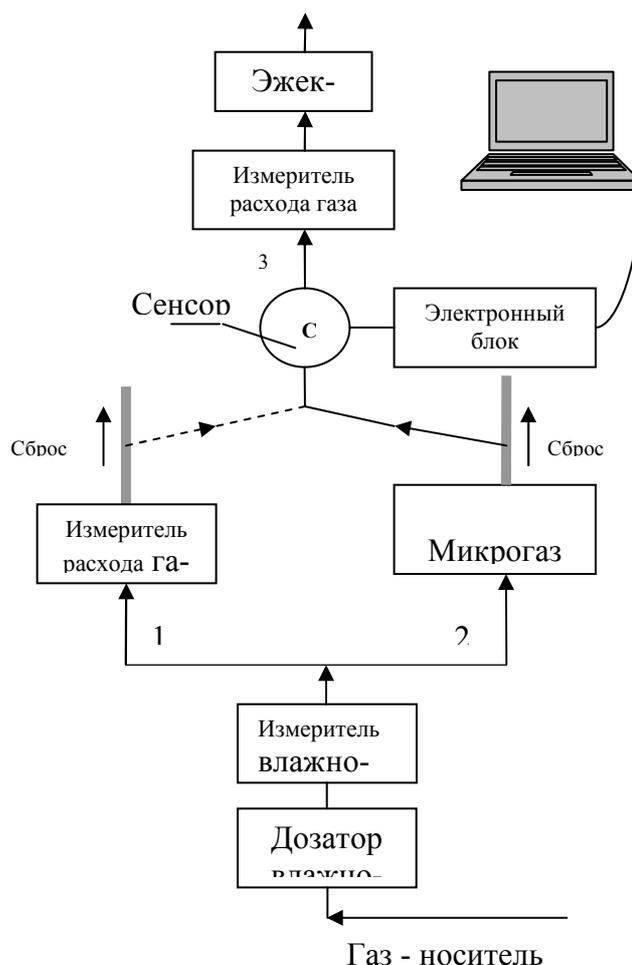


Рис.1. Схема газодинамической установки

с помощью автономного эжектора. Остальной газ из потоков 1 и 2 сбрасывали в атмосферу. Все коммуникации установки изготовлены из фторопласта.

Методика приготовления чувствительных слоев полупроводниковых сенсоров описана в [12, 15, 17]. В работе использовали полупроводниковые оксиды металлов ZnO, In₂O₃ и In₂O₃ с добавками α -Fe₂O₃ (3 %), нанесенные на поликорневые чипы-подложки 3x3 мм². На одной стороне подложки расположены измерительные электроды типа меандр, на другой – нагревательный элемент. Электроды и нагреватель выполнены из платины и выведены платиновыми проволочками на 4 - пиновый цоколь. Сенсор помещали в герметичный проточный фторопластовый колпачок.

Температурный режим и измерение сопротивления чувствительного слоя сенсора обеспечивали с помощью автоматизированного электронного блока сенсорного анализатора, описанного в [13]. Контроль и регулирование температуры сенсора осуществляли по сопротивлению нагревательного элемента. Постоянство температуры сенсора достигали, поддерживая постоянным сопротивление нагревателя. Точность поддержания температуры составляла ± 0.3 °C. Исследовали диапазон температур сенсоров 17 - 450 °C. Измерения проводили с частотой 1 – 0,03 Гц.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что сигнал полупроводниковых сенсоров с проводимостью n-типа в присутствии хлористого водорода может носить как акцепторный, так и донорный характер, заключающийся, соответственно, в увеличении или уменьшении сопротивления чувствительного слоя. Примеры акцепторных и донорных сигналов сенсоров на основе In₂O₃ и ZnO в присутствии хлористого водорода приведены на рис. 2 – 3. Сигналы сенсоров выражены в относительных единицах изменения сопротивления R/R_0 , где R_0 – начальное значение сопротивления сенсора в чистом воздухе, R – текущее сопротивление сенсора в присутствии хлористого водорода. На рис. 2 - 3 также приведены значения сопротивления нагревательных элементов сенсоров R_h . Стабильность значений R_h во время экспериментов свидетельствует об отсутствии каких-либо изменений сопротивления чувствительного слоя сенсоров, связанных с изменением температуры. Сигналы сенсоров обоих типов сопоставимы по порядку величины и полностью обратимы. Были изучены условия, при которых наблюдали акцепторный или донорный тип сигнала сенсоров: влияние температуры сенсора и влажности воздуха.

Решающее влияние на характер сигнала сенсора в присутствии хлористого водорода оказывает влажность воздуха. В сухом и слабо увлажненном воздухе наблюдали акцепторный сигнал (рис. 2), в сильно увлажненном - донорный (рис. 3). При промежуточной влажности в интервале 40 – 60 % появляется сначала акцепторный сигнал сенсора, затем он переходит в донорный (рис. 4). При некоторой промежуточной влажности отклик сенсора может отсутствовать. Отметим, что изменение влажности чистого воздуха в отсутствие хлористого водорода незначительно влияет на изменение сопротивления сенсора и состав-

ляет всего несколько процентов для всего диапазона относительной влажности 0,5 – 99%.

Зависимость характера сигнала сенсоров от влажности воздуха качественно сохраняется при всех изученных температурах. При одной и той же влажности анализируемого воздуха при повышенных температурах наблюдается донорный, а при пониженных температурах, на уровне комнатной, наблюдается акцепторный сигнал сенсора. Температура влияет на форму сигнала сенсора при промежуточной влажности воздуха. В случае появления двойного сигнала, акцепторного и донорного, температура определяет их соотношение. Повышение температуры сенсора приводит к уменьшению доли акцепторного сигнала и увеличению донорного.

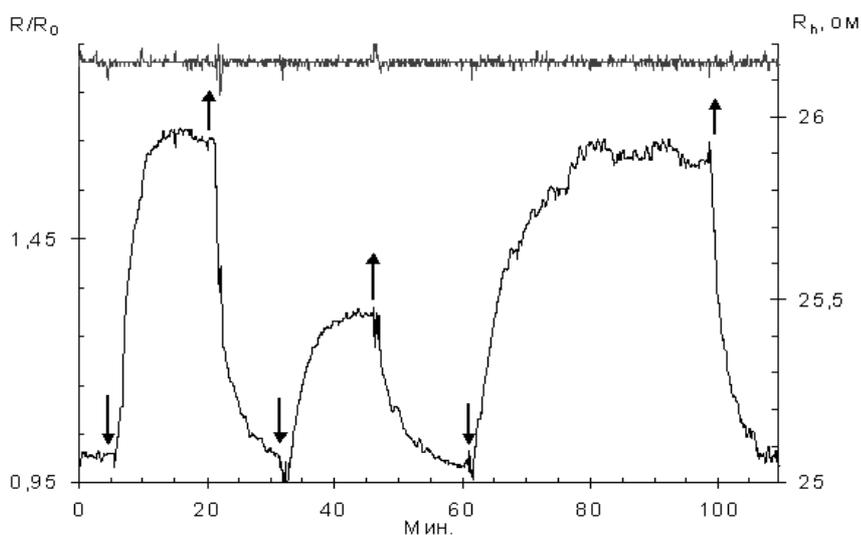


Рис. 2. Пример акцепторного сигнала сенсора In_2O_3 в присутствии 2, 0.5 и 2 мг/м^3 HCl , соответственно, при 1-ом, 2-ом и 3-ем отборах анализируемого воздуха на сенсор. Стрелками вниз показаны моменты начала, стрелками вверх - окончания отбора. Сигнал сенсора - нижняя кривая (левая ось), верхняя кривая (правая ось) - сопротивление нагревателя. Влажность воздуха 30 %. Температура сенсора 380°C .

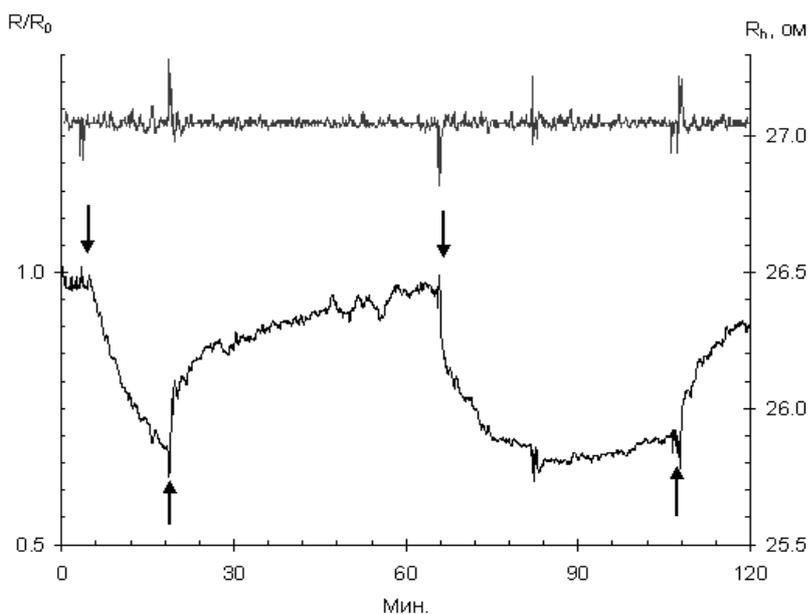


Рис. 3. Пример донорного сигнала сенсора ZnO в присутствии 2 мг/м^3 HCl в воздухе. Стрелками вниз показаны моменты начала отбора анализируемого воздуха на сенсор, стрелками вверх - окончание. Сигнал сенсора - нижняя кривая (левая ось), верхняя кривая (правая ось) - сопротивление нагревателя. Влажность воздуха 50 %. Температура сенсора 400°C .

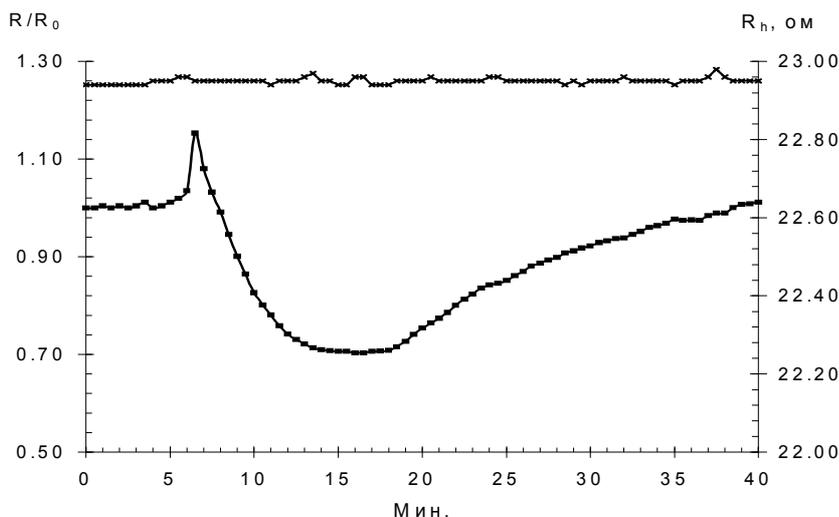


Рис. 4. Пример акцепторно -донорного сигнала сенсора ZnO в присутствии $2 \text{ мг/м}^3 \text{ HCl}$ в воздухе. Стрелками вниз показаны моменты начала отбора анализируемого воздуха на сенсор, стрелками вверх - окончание. Сигнал сенсора - нижняя кривая (левая ось), верхняя кривая (правая ось) - сопротивление нагревателя. Влажность воздуха 60 %. Температура сенсора 300°C

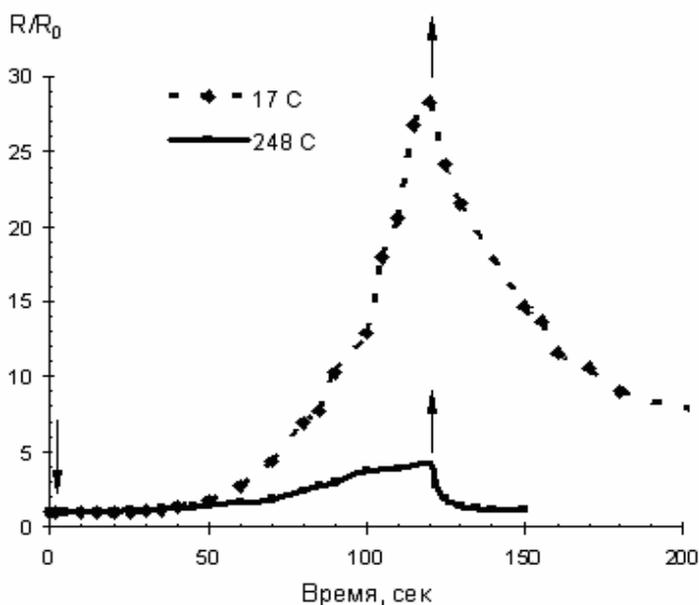


Рис. 5. Акцепторный сигнал сенсора $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 (3\%)$ в присутствии $3 \text{ мг/м}^3 \text{ HCl}$ при 2-х температурах сенсора: 17°C – верхняя кривая и 248°C - нижняя кривая. Время экспозиции сенсора в HCl – 2 мин. Стрелками вниз показаны моменты начала отбора анализируемого воздуха на сенсор, стрелками вверх - окончание. Влажность воздуха 25 %.

На рис 5 приведено изменение сопротивления сенсора $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 (3\%)$ в относительных единицах R/R_0 под влиянием хлористого водорода при двух температурах сенсора: комнатной и 248°C . Время экспозиции сенсора в HCl составляло 2 мин., влажность воздуха – 25 %, концентрация HCl - 3 мг/м^3 . В условиях эксперимента при обеих температурах наблюдали акцепторный сигнал сенсора, но скорость и величина сигнала существенно различаются. Как видно из рис. 5, добавление примеси хлористого водорода в воздух при комнатной температуре (при влажности 25 %) приводит к появлению сильного акцепторного сигнала. Этот сигнал существенно больше, чем при повышенной (248°C) температуре. При 248°C через 2 мин сигнал приближается к стационарному значению, а при комнатной температуре через то же время сигнал возрастает с высокой скоростью. После удаления примеси хлористого водорода из

газовой фазы при повышенной температуре наблюдается полный быстрый возврат сигнала сенсора к исходному значению, при комнатной температуре релаксация сигнала медленная, для полного возврата требуется более часа времени.

Указанные закономерности поведения сенсоров в присутствии хлористого водорода наблюдали для всех исследованных сенсоров разного химического состава (ZnO , In_2O_3 и In_2O_3 с добавкой 3% $\alpha-Fe_2O_3$).

В присутствии HCl на поверхности оксидов металлов могут находиться различные адсорбированные частицы, включая комплексы, которые по-разному проявляются в электропроводности чувствительных слоев сенсоров и затрудняют интерпретацию результатов. По поводу различных типов сигналов сенсоров можно предположить, что донорный и акцепторный сигналы связаны с появлением на поверхности оксида металла положительно или отрицательно заряженных частиц, таких как H^+ , Cl^- , OH^- , образовавшихся в результате диссоциации HCl и адсорбированной воды. Известно, что адсорбированный атом водорода проявляет себя как сильный донор [12, 15], атом хлора и гидроксильная группа как – как сильные акцепторы электронов [10 – 12, 14, 16, 17]. Конкуренцией процессов образования донорных и акцепторных частиц на поверхности сенсора определяется проявление донорных или акцепторных сигналов сенсора. Например, конкурентным влиянием акцепторных и донорных частиц был объяснен различный акцепторный и донорный характер сигналов ZnO -сенсора при адсорбции паров воды: акцепторный при комнатной температуре влиянием OH^- - групп, донорный при повышенных температурах влиянием H^+ - атомов [12, 14].

Другой причиной акцепторного сигнала сенсора в присутствии HCl может быть образование хлора вследствие окисления хлористого водорода кислородом воздуха по реакции:



Установлено, что хлор уже при комнатной температуре хемосорбируется на поверхности полупроводниковых оксидов металлов преимущественно в диссоциативной форме и вызывает сильное изменение их электропроводности как акцептор электронов. [16, 17]. Присутствие воды в воздухе тормозит образование хлора, и это может быть причиной подавления водой акцепторного сигнала сенсора. Какое количество хлора следует ожидать вследствие протекания реакции (1) в зависимости от температуры и влажности воздуха? Парциальные давления хлора P_{Cl_2} и хлористого водорода P_{HCl} были рассчитаны для диапазона температур $-50 - 1000$ °С и влажности 0,5 – 99% условиях термодинамического равновесия реакции (1). При расчете использовали концентрации реагентов, выраженные через парциальные давления в атм. Согласно стехиометрии реакции (1) парциальные давления хлористого водорода и хлора имеют вид:

$$P_{Cl_2} = \frac{1}{2} P_{HCl}^0 \cdot X_{HCl} \quad (2)$$

$$P_{HCl} = P_{HCl}^0 \cdot (1 - X_{HCl}). \quad (3)$$

Здесь, P_{HCl}^0 – парциальное давление HCl в подаваемом газе, X_{HCl} – степень превращения хлористого водорода при достижении термодинамического равновесия. В сухом газе:

$$X_{\text{HCl}} = \frac{2(K_p \cdot P_{\text{O}_2})^{0.25}}{1 + 2(K_p \cdot P_{\text{O}_2})^{0.25}} \quad (4),$$

во влажном газе:

$$X_{\text{HCl}} = \frac{(2A + 1) - \sqrt{1 + 4A}}{2A} \quad (5),$$

где, K_p – константа равновесия реакции (1),

$$K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{HCl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}}, \quad A = \frac{2(P_{\text{O}_2} \cdot K_p)^{1/2} P_{\text{HCl}}^0}{P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Парциальное давление кислорода P_{O_2} можно считать постоянным и равным 20%. Парциальное давление воды $P_{\text{H}_2\text{O}}$ во влажном воздухе и низкой концентрации HCl, если $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 \gg P_{\text{HCl}}^0$, также можно считать постоянным и равным $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$ в подаваемом газе. В сухом воздухе $P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}}$. Для реакции (1) использовали температурную зависимость константы равновесия K_p , приведенную в [9].

Результаты расчета равновесных значений парциальных давлений P_{HCl} и P_{Cl_2} , выполненные на основании (2) – (5), представлены на рис. 6. Расчеты проведены для диапазона температур $-50 \div 1000$ °C, парциального давления хлористого водорода в подаваемом газе $P_{\text{HCl}}^0 = 6 \cdot 10^{-5}$ атм. при влажности воздуха равной нулю (сухой воздух), 25 %, 40%, 99% в исходном воздухе при комнатной (25 °C) температуре.

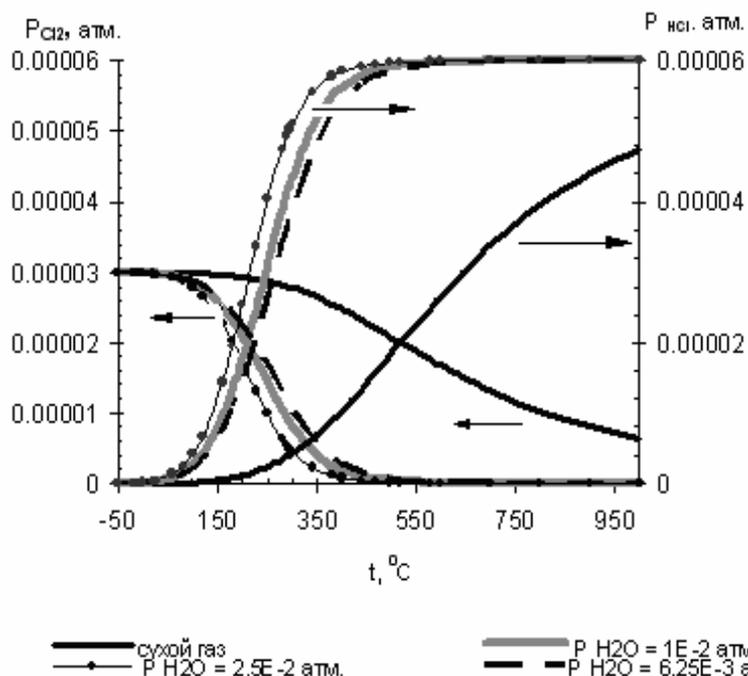


Рис. 6. Равновесные P_{Cl_2} и P_{HCl} в зависимости от температуры и содержания влаги, $P_{\text{O}_2} = 0,2$ атм., $P_{\text{HCl}}^0 = 6 \cdot 10^{-5}$ атм. Влажность при 25 °C: 0,5% (сухой газ), 25% ($6,25 \cdot 10^{-3}$ атм.) 40% ($1 \cdot 10^{-2}$ атм.), 99% ($2,5 \cdot 10^{-2}$ атм.).

Из рис. 6 видно, что при пониженных и умеренных температурах, до 50 °С, при термодинамическом равновесии весь хлористый водород должен превращаться в хлор при любой влажности воздуха. Влиянием хлора может быть вызван большой по величине акцепторный сигнал сенсора при комнатной температуре, наблюдаемый на рис. 5. При больших температурах равновесные парциальные давления хлора сильно зависят от влажности воздуха. При температурах до 150 °С преобладающим веществом в сухом воздухе является хлор. Во влажном воздухе при повышении температуры выше 150 °С равновесное давление хлора P_{Cl_2} резко падает, так что превращение хлористого водорода в хлор практически не происходит. Этим можно объяснить резкое снижение акцепторного сигнала при повышенных температурах (248 °С), наблюдаемое на рис.5. В сухом воздухе половина хлористого водорода переходит в хлор примерно при 550 °С, а при увеличении влажности - при более низких температурах. Например, при 40% влажности половина хлористого водорода переходит в хлор около 200 °С.

Из сказанного выше видно, что при пониженных температурах на поверхности оксидов металлов в присутствии таких газов как O₂, H₂O, HCl, Cl₂ появляются адсорбированные частицы, преимущественно акцепторы электронов. По-видимому, аналогичные адсорбированные частицы могут накапливаться на поверхности твердых аэрозолей в атмосфере. Перспективы представленной работы связаны с проведением исследований, направленных на выяснение механизмов взаимодействия хлористого водорода с оксидами металлов при низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ - проект № 05-05-64895 и частично МНТЦ – проект 3288.

Литература

1. В.А. Исидоров. Органическая химия атмосферы. Санкт-Петербург. Химиздат. – 2001. – 351 с.
2. Jonathan P. D. Abbatt. Interactions of Atmospheric Trace Gases with Ice Surfaces: Adsorption and Reaction.// Chem. Rev. – 2003. – V.103.– P. 4783-4800.
3. J. M Ross. Heterogeneous reactions on salts. Chem.Rev. – 2003. – V.103. – P.4823–4882
4. Bogdan, M. Kulmana, A.R. Mackenzie, and A. Laaksonen. Study of finely divided aqueous systems as an aid to understanding the surface chemistry of polar stratospheric clouds: case of HCl/H₂O and HNO₃/HCl/H₂O systems. // Journal of Geophysical research. – 2003. – V. 108, D10. – P.4303 – 4310.
5. Т.В. Ягодовская, А.Р. Громов, А.В.Зосимов, В.В. Лунин. Низкотемпературное взаимодействие системы HCl –вода с озоном. // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73. №5. – С.857-861.
6. Stephen B. Barone, Zondlo M. Et. all. Investigation of Heterogeneous Reactivity of HCl, HBr and HI on Ice Surface// J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103. – P. 9717-9730.

7. Зеленов В.В., Апарина Е.В., Шестаков Д.В., Гершензон Ю.М. Кинетические механизмы захвата атмосферных газов поверхностями морских солей. // Хим. физика. – Москва. – 2001. – Т.20. №7. – С.47-55.; Там же 2002. – Т.21. №3. – С.42-51; Там же 2003. – Т.22. №6. – С.59-71; Там же. 2004. – Т.23. №1. – С.18-26.
8. D.M. Ruthven, C.N. Kenney. The kinetics of the oxidation of hydrogen chloride. // Chem. Eng. Sci. – 1968. – V.23. – P.981-989.
9. Краткий справочник физико-химических величин. Ред. А.А. Равдель. А.М. Пономарева. Л.: Химия. – 1983. – 231с.
10. Обвинцева Л.А., Губанова Д.П. Определение хлора и диоксида хлора в воздухе полупроводниковыми сенсорами. // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т.59. № 8. – С.871-875.
11. Обвинцева Л.А., Губанова Д.П. Быстрая идентификация хлора и диоксида хлора в воздухе полупроводниковыми сенсорами. // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59. №8. – С.876-879.
12. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. – М.: Наука. – 1991. – 327 с.
13. Обвинцева Л.А., Чибирова Ф.Х., Аветисов А.К., Еланский Н.Ф., Скороход А.И., Шумский Р.Ф. Возможности полупроводникового озонметра для мониторинга озона в атмосфере. // Оптика атмосферы и океана. – 2005. – Т. 18. № 11. – С.1007-1010
14. Саввин Н.Н., Гутман Э.Е., Мясников И.А.. Исследование хемосорбции воды на окислах металлов методом полупроводниковых зондов. // Журнал физической химии. – 1974. – Т. 48. – С. 2107 - 2108.
15. Рыльцев Н.В., Гутман Э.Е., Мясников И.А.. Взаимодействие пучков атомов водорода и кислорода с различными поверхностями. // Журнал физической химии. – 1978. – Т.52, №7. – С. 1796 - 1798.
16. Обвинцева Л.А. Определение эффективных коэффициентов взаимодействия молекул и атомов хлора с полупроводниковыми оксидами металлов методом электропроводности. // Физика аэродисперсных систем. – 2001 – Выпуск 38. – С. 52 - 60.
17. Обвинцева Л.А., Гутман Э.Е., Бакши Ю.М., Мясников И.А., Гельбштейн А.И. Исследование взаимодействия молекулярного хлора с полупроводниковыми окислами металлов методом электропроводности. - Журнал физической химии. – 1984. – Т.58, №3. – С. 683-687.

*Л.А. Обвінцева, В.Д. Кучаєв, А.К. Аветісов, Ф.Х. Чибірова,
Е.А. Оксенгойт*, М.П. Дмитрієва, С.В. Курілка*

Взаємодія хлористого водорода із напівпровідниковими оксидами металів

АНОТАЦІЯ

Визначено, що в присутні HCl відгук резистивного напівпровідникового сенсора n-типу може бути або акцепторним, або донорним. З'явлено умови, які забезпечують характер відгуку сенсора. Збільшення вологості повітря та підвищення температури сенсора посилюють донорний відгук сенсора, навпаки, мала вологість повітря та зменшення температури сенсора посилюють акцепторний відгук. Вологість повітря - це головний фактор, від якого залежить характер відгуку сенсора. Запропоновано, що донорний відгук сенсора забезпечує H^+ , акцепторний Cl^- . Запропоновано також, що акцепторний відгук сенсора може бути від Cl_2 , який виникає, якщо окиснити HCl киснем повітря.

*L.A. Obvitseva, V.D. Kuchaev, A.K. Avetisov, F.Ch. Chibirova,
E.A. Oksengojt, M.P. Dmitrieva, S.V. Kurilkina*

Interaction of hydrogen chloride with semiconductor metal oxides

SUMMARY

It was found that in presence of hydrogen chloride the character of change of the resistance of a semiconductor sensor with n-type conductivity (sensor signal) could be both donor and acceptor. Conditions that determine the character of the sensor signal were specified. Increase of temperature of the sensor and increase of humidity of air are the factors that intensify the donor character of the signal. Decrease of temperature of the sensor and decrease of humidity of air, on the contrary, increase the acceptor signal of the sensor. Humidity of air is crucial for the character of the sensor signal. It was supposed that donor character of the signal stemmed from formation of positively charged H^+ - particles on the surface of an oxide, and acceptor character stemmed from formation of negatively charged Cl^- - particles. Acceptor signal can be also caused by formation of chlorine molecules arose from oxidation of hydrogen chloride by air oxygen.