

УДК 541.128.13+543.272.2

В.К. Яцимирський, Н.П. Максимович**ФІЗИКОХІМІЯ АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕНСОРІВ
ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ**

Розглянуто фізико-хімічні властивості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів газів. Показано зв'язок цих властивостей з механізмом гетерогенно-каталітичних реакцій, що відбуваються на поверхні сенсора. Окреслено перспективи застосування сенсорів у газоаналітичних приладах.

Бурхливий розвиток виробництва, енергетики, транспорту тощо привів до глобального забруднення навколишнього середовища. Боротьба з ним багато в чому визначається оперативністю отримання достовірних даних щодо складу та кількісного вмісту атмосферних забруднювачів. В свою чергу оперативність зв'язана з рівнем розвитку газоаналітичної техніки, споживачами якої є практично всі галузі сучасного виробництва. Широко впровадження газо-аналітичної техніки дозволить заощадити матеріальні та енергетичні ресурси, зменшити ступінь участі людини у технологічних процесах, збільшити продуктивність праці та якість продукції.

Аналіз інформаційних матеріалів щодо контролю навколишнього середовища показує, що найбільш актуальним є визначення мікроконцентрацій горючих та токсичних газів (H_2 , CO , CH_4 тощо). В аналізаторах цих газів використовуються різні типи хімічних сенсорів — електрохімічні, оптичні, термохімічні, адсорбційно-напівпровідникові тощо. Серед них частіше застосовуються прилади на базі адсорбційно-напівпровідникових сенсорів (АНС) з чутливими елементами із композиційних матеріалів на основі оксидів. Вони досить прості, мають малу масу та габарити, хорошу швидкість, великий строк служби, з ними можна працювати в широкому діапазоні температур навколишнього середовища. Перші адсорбційно-напівпровідникові сенсори були створені в Японії [1, 2], яка і зараз є провідною в світі з виробництва таких сенсорів [3—5]. Роботи в галузі розробки АНС газів виконуються у США, країнах Євросоюзу, Росії, Україні тощо [6—10].

Основні параметри адсорбційно-напівпровідникових сенсорів. Сенсор змінює властивості під впливом оточуючого середовища. У випадку напів-

провідникових сенсорів властивістю, що варіюється, є електричний опір газочутливого матеріалу. Отже, принцип дії АНС базується на зміні його електричного опору під впливом газу, що аналізується. Чим вона більша, тим кращим вважається сенсор. Зміну опору сенсора називають його газочутливістю і визначають відношенням величини електричного опору сенсора у повітрі (R_0) до величини його опору ($R_{газ}$) у присутності певної концентрації газу, що аналізується.

Не менш важливим параметром сенсора є селективність, тобто здатність реагувати тільки на присутність певного газу і бути індиферентним щодо інших. Часто саме селективність визначає споживачку якість сенсора. Наступний параметр сенсора — його швидкодія. Це проміжок часу, за який величина опору сенсора сягає сталого значення при даній концентрації газу, що аналізується. Сенсор повинен миттєво змінювати свій опір у присутності вимірюваного газу. Ще одним важливим параметром сенсора є його стабільність — властивість зберігати сталими параметри, що наведені вище, за період його експлуатації.

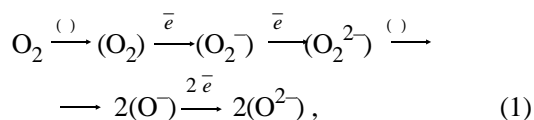
Створення АНС починається із виготовлення плати сенсора. Плата є несучим елементом для нагрівача, контактних площадок та газочутливого шару сенсора. Вона повинна мати хорошу теплопровідність, механічну міцність, високу фізичну та хімічну стійкість при нагріванні до високих температур, високий питомий опір, сумісність з матеріалами, що на неї наносяться. Більшості вказаних вище властивостей задовольняє алюмінієва кераміка. Для виготовлення нагрівачів та провідникових елементів найбільш перспективним матеріалом є платина, яка має високу термічну і хімічну стійкість та хорошу сумісність з напівпровідниковими газочутливими шарами різ-

ного складу. Найбільш технологічними є планарні товстоплівкові сенсори [11], в яких контактні площадки, нагрівач та чутливий шар виготовляють шляхом послідовного нанесення на поверхню плати з наступним їх спіканням.

Фізико-хімічні уявлення про механізм газочутливості сенсорів. Явище газочутливості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів можна пояснити, базуючись на принципах гетерогенного каталізу. АНС газів можна розглядати як гетерогенні катализатори, на поверхні яких відбувається реакція між адсорбованим киснем та газом, що аналізується (вуглеводні, H_2 , CO тощо). Відомо, що гетерогенно-каталітичні реакції відбуваються на поверхні катализатора, причому елементарний акт реакції перетворення включає взаємодію реагентів з поверхневим шаром катализатора. Електронна будова твердого тіла та його поверхні є одним з найважливіших факторів, що визначає механізм каталітичного акту і напрямок каталітичних реакцій.

Пояснення властивостей твердого тіла дає зона теорія, згідно з якою у спектрі електронних рівнів можна відокремити три зони — валентну, зону провідності та заборонену, що розташована між першими двома. Під час збудження електрона в зоні провідності у валентній зоні утворюються дірки. Реальні тверді тіла завжди мають у своєму складі сторонні домішки, які викликають появу додаткових рівнів у спектрі кристалу. Донорні домішки постачають електрони до зони провідності і виникає електронна провідність (n -напівпровідники). Акцепторні домішки обумовлюють дірочну провідність (p -напівпровідники). Для переходу електронів з рівнів валентної зони на додаткові "домішкові" рівні потрібно значно менше енергії порівняно з подоланням всієї забороненої зони.

Розглянемо спочатку процеси, що відбуваються на поверхні сенсора (n -напівпровідника) у повітрі. На такій поверхні проходять процеси хемосорбції кисню з утворенням негативно заряджених кисневих форм. Механізм утворення цих форм можна записати таким чином [12, 13]:

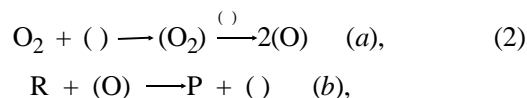


дужки означають вільне місце на поверхні твердого тіла; символи речовин у дужках — адсорбовані частинки.

Форми кисню, що вказані у механізмі (1), можуть переходити одна в одну [14]. Наявність тієї чи

іншої форми значною мірою визначається температурою сенсора, його хімічним складом та структурою чутливого адсорбційного шару. Процеси переходу електронів із зони провідності напівпровідника до кисню супроводжуються збільшенням електричного опору сенсора з одночасним утворенням негативно зарядженого кисню на поверхні. У стані динамічної рівноваги швидкість утворення адсорбованого кисню з переходом раніше локалізованих на ньому електронів у зону провідності напівпровідника дорівнює швидкості його десорбції, і електричний опір сенсора визначається стаціонарним ступенем заповнення поверхні напівпровідника киснем (θ).

Для окисно-відновних гетерогенно-каталітичних реакцій, що перебігають на поверхні сенсора (катализатора-напівпровідника), процес починається із взаємодії електронів твердого тіла з реагуючими молекулами. Це приводить до залежності між електричною провідністю сенсора та каталітичними реакціями, що відбуваються на його поверхні. Механізм [14], що моделює процеси, які перебігають на поверхні сенсора у присутності газу, що аналізується, такий:



де R — газ, що окиснюється; P — продукти реакції.

При стаціонарних умовах швидкість стадії (а) дорівнює швидкості стадії (b) і встановлюється стаціонарне значення заповнення поверхні сенсора киснем (θ), яке визначає величину електричного опору сенсора. Величина θ , а, отже, і опір сенсора, при інших рівних умовах, визначається, з одного боку, здатністю сенсора адсорбувати кисень, а з другого — швидкістю гетерогенно-каталітичного окиснення речовини R . При заданій температурі сенсора із зростанням концентрації газу, що аналізується, з поверхні "знімається" більша кількість кисню для окиснення R , внаслідок чого зменшується величина θ , і, відповідно, знижується опір сенсора. При збільшенні концентрації R активного кисню може не вистачати, в цьому випадку маємо явище "насичення" сенсора, коли його опір вже не залежить від збільшення концентрації газу, що аналізується. Концентраційна межа "насичення" залежить від хімічного складу сенсора, його температури та природи газу, що аналізується.

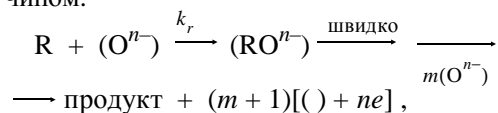
З позиції механізму (2) стає зрозуміло відносно слабка селективність напівпровідникових сенсорів. Дійсно, у стадії (b) механізму (2) мо-

жуть прийняти участь, крім газу, що аналізується, й інші гази, які спроможні подолати при заданій температурі активаційний бар'єр реакції. Сенсор відреагує на їхню присутність зміною свого опору, не диференціюючи склад газової суміші. Зміною температури сенсора можна окремо визначати концентрації газів лише у випадку, коли вони різко відрізняються за реакційною здатністю.

Вказаний механізм допомагає зрозуміти фізико-хімічний сенс швидкодії сенсора — одного з найважливіших його параметрів. Швидкодія — це час встановлення стаціонарного стану гетерогенно-каталітичної реакції на поверхні сенсора, встановлення сталого значення електричного опору сенсора у газовій суміші. Як правило, швидкодія стає кращою при збільшенні температури сенсора і для більш реакційноздатних газів.

Механізм (2) описує процеси, що відбуваються на поверхні сенсора, схематично і не враховує можливу активацію молекули газу R, що окиснюється, вплив продуктів реакції на перебіг каталітичного окиснення тощо. Цей механізм є моделлю, що дозволяє пояснити виникнення газочутливості сенсора, залежність її від концентрації газу, що аналізується, від температури, залежність основних параметрів сенсора (селективності, швидкодії, строку служби) від перебігу гетерогенно-каталітичних реакцій на поверхні сенсора.

Стадію (b) схеми (2) можна деталізувати таким чином:



де (O^{n-}) — реакційноздатний, заряджений кисень на поверхні; (O^{n-}) — поверхневі вакансії кисню; (RO^{n-}) — проміжні адсорбовані сполуки; \bar{e} — електрони зони провідності; m — стехіометричний коефіцієнт, що визначає кількість кисню, який приймає участь у формуванні продукту реакції.

Така модель є достатньою для опису експериментальних кінетичних закономірностей гетерогенно-каталітичного окиснення киснем різних сполук. Варіації механізму окиснення мають місце на стадії утворення проміжного продукту згідно зі стадією (b) схеми (2). Стадія (b) визначає загальну швидкість реакції, а отже, і активність твердого тіла відносно окиснення реагенту (R).

Кількість електронів, зв'язаних або звільнених у стадіях (a) та (b), а, отже, питома електропровідність сенсора, залежить від кількості реакційноздатного кисню, адсорбованого на по-

верхні сенсора (θ). На основі моделі (2) для θ було отримане таке рівняння [14]:

$$\theta = \kappa_a P_{\text{O}_2} / [\kappa_a P_{\text{O}_2} + (m+1)\kappa_r P_{\text{R}}/2], \quad (3)$$

де P_{O_2} , P_{R} — парціальні тиски кисню та газу відповідно.

Якщо поверхня сенсора повністю заповнена киснем ($\theta=1$), то кількість вільних носіїв заряду мінімальна, що відповідає мінімальній питомій електропровідності сенсора — σ_0 . Цей стан досягається при відсутності газу над поверхнею сенсора (тверде тіло знаходиться в окисненій формі). Максимальна питома електропровідність сенсора (σ_{max}) досягається, коли весь реакційноздатний кисень забрати з поверхні сенсора ($\theta=0$). Треба відмітити, що реально значення σ_{max} і, відповідно, $\theta=0$, не досягається в експериментальних умовах, завдяки високій концентрації кисню у повітрі та на поверхні сенсора.

Отже, маємо наступне рівняння зв'язку між питомою електропровідністю сенсора (σ) та концентрацією реагентів [14]:

$$\sigma = \sigma_0 + (\sigma_{\text{max}} - \sigma_0) / (1 + AP_{\text{O}_2}/P_{\text{R}}), \quad (4)$$

де $A = 2\kappa_r / [(m+1)\kappa_r]$.

Таким чином, питома електропровідність сенсора визначається трьома параметрами. Два з них (σ_{max} та σ_0) залежать від хімічної природи сенсора, технології виготовлення та попередньої обробки, величина A зв'язана з механізмом взаємодії реагентів з окисною плівкою поверхні сенсора та характерна для газу, який визначається. Формула (4) описує концентраційні та температурні залежності питомої електропровідності для напівпровідникових сенсорів із фізичними характеристиками, які змінюються від одного сенсора до іншого.

Напівпровідникові газочутливі матеріали сенсорів. Хімічною базою сенсора є напівпровідники. В чистих (не легованих) напівпровідниках концентрація вільних носіїв заряду за нормальних умов дуже мала. Крім того, відомі напівпровідники, такі як Ge та Si або III-V-сполуки, не можуть застосовуватися для сенсорів газу, тому що при робочих температурах сенсорів (350—450 °C) взаємодія кисню повітря з поверхнею таких сенсорів є необоротною.

Адсорбційно-напівпровідникові сенсорні виготовляють на базі оксидів металів, що мають напівпровідникові властивості. В атмосфері повітря в робочому температурному режимі сенсорів вони мають досить великий електричний

опір (від сотен кОм до десятків мОм), величину якого регулюють легуючими домішками, що утворюють додаткові вакантні або заповнені рівні у забороненій зоні напівпровідника. Для виготовлення газочутливого шару АНС використовують оксиди металів, що важко відновлюються. У більшості випадків застосовуються провідники *n*-типу, такі як SnO₂ [1—10] та інші оксиди, зокрема, Fe₂O₃ [15], ZrO₂ [16], ZnO [17—19], In₂O₃ [20], TiO₂ [21, 22], Ga₂O₃ [23, 24], WO₃ [25, 26] тощо. В роботах [27—29] для виготовлення чутливих елементів сенсорів використані композитні матеріали на основі сумішей оксидів TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃, Fe₂O₃. У 90 % всіх адсорбційно-напівпровідникових сенсорів базою напівпровідникового матеріалу є напівпровідник *n*-типу — діоксид олова [1—10, 30—56], який має високу хімічну стабільність.

Найбільш часто для одержання дрібнодисперсного діоксиду олова застосовують хімічне осадження, цей же засіб використовують при легуванні цього оксиду [10, 35, 43]. Широко розповсюджене також легування механічним змішуванням порошків SnO₂ з відповідними домішками [36, 44].

Адсорбційні властивості, селективність та газочутливість діоксиду олова, а також його робочу температуру можна регулювати легуючими та каталітичними домішками і технологічним режимом його виготовлення.

При синтезі газочутливого напівпровідникового матеріалу отриманий співосадженням осад гідроксидів олова та сурми промивають, відфільтровують, підсушують і подрібнюють. Одержаний порошок змішують з Al₂O₃ для кращої його адгезії до плати сенсора і прожарюють при температурі, вищій за 700 °С.

Вплив легуючої домішки на властивості АНС. Використовуючи описані вище методики, ми синтезували [57—60] ряд сенсорів на основі SnO₂ з різним вмістом стибію, який завдяки своїм електронно-донорним властивостям сприяв зменшенню електричного опору сенсорів.

Було виявлено, що при збільшенні концентрації Sb електричний опір у повітрі та чутливість сенсора до CH₄ зменшуються. Найбільш низькоомні сенсори зовсім не відчують CH₄ у повітрі. Це явище пов'язано з тим, що внесок поверхневих явищ у загальну провідність таких сенсорів настільки малий, що зміна опору при гетерогенно-каталітичних процесах на поверхні матеріалу стає майже непомітною

на фоні великої власної провідності. Для сенсорів з малою концентрацією Sb (0.07 та 0.15 % мас.) спостерігається найбільша зміна електричного опору в присутності CH₄. В загальному випадку найкращу чутливість мають сенсори з найбільшим опором, але створення приладу на основі таких сенсорів має певні труднощі, оскільки потрібно працювати з сигналами сенсорів, що знаходяться на рівні шумів електричної схеми приладу. Отже, найбільш придатними виявляються сенсори з певним проміжним вмістом сурми, а саме ~0.15 % мас.

Чутливість легованих сенсорів до CH₄ досить мала навіть при оптимальних вмісті Sb та температурі прожарювання. При цьому концентрація CH₄ у суміші, що використовувалась при дослідах, досить значна — 0.87 % об. Очевидно, що без подальшої модифікації чутливого шару такий сенсор є зовсім непридатним для визначення малих концентрацій газу (<100 ppm).

Платинові метали як каталізатори окиснення малих молекул і модифікатори АНС. Однією з можливих модифікацій є введення до газочутливого шару сенсора Pd або Pt — найкращих серед перехідних металів каталізаторів окиснення водню та вуглеводнів [11, 59]. Введення у сенсорний матеріал каталітично-активних металів дозволяє активувати молекули газу (R), який визначається. Схематично це зображено на рис. 1.

На рис. 1 зліва показаний сенсор у стані рівноваги з киснем повітря. Напівпровідник надає електрони молекулам кисню, в результаті виникає нестача електронів у зоні провідності напівпровідника і провідність сенсора зменшується.

Коли у повітрі з'являється газ (R), що здатен

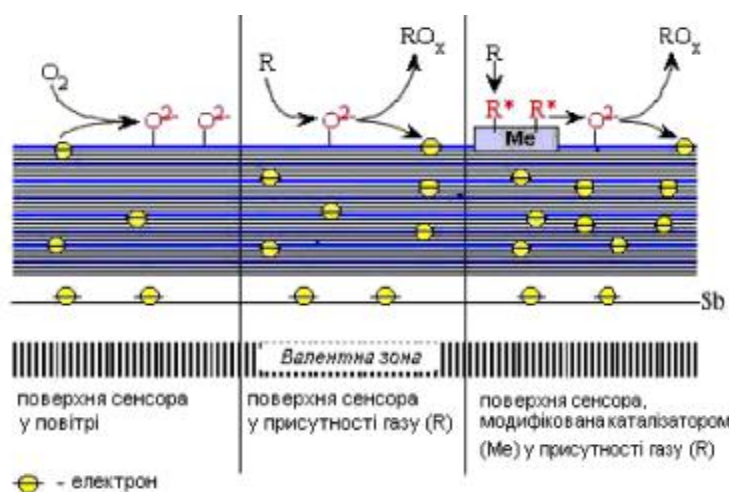


Рис. 1. Механізм дії сенсора.

окиснюватися, вкрита киснем поверхня відновлюється. В результаті електричні властивості сенсора змінюються. Цю основну поведінку сенсора ілюструє середня частина рис. 1. Права частина рисунку показує дію каталізатора, який входить до газочутливого шару сенсора. Каталізатор активує молекулу R і тим самим сприяє реакції між R та O₂. Провідність сенсора змінюється ще більше.

Вивчення закономірностей каталітичних реакцій, що відбуваються на поверхні адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, паралельно із властивостями АНС, виготовлених з ідентичних газочутливих матеріалів, є корисним для цілеспрямованого синтезу високочутливих і високоселективних сенсорів певних газів — горючих та токсичних. Розглянемо це на реакціях окиснення метану та водню [61—69].

Базою досліджуваних газочутливих матеріалів був легований стибієм діоксид стануму. Для введення каталізатора зразки просочували розчинами платини або паладію, висушували та прожарювали на повітрі. З цих сенсорних матеріалів готували як каталізатори, так і сенсори.

Сформовані зразки мали приблизно однакову питому поверхню (в інтервалі 5.0—6.0 м²/г). Стан елементів (Sn, Sb, O та Pd) у поверхневому шарі сенсорного матеріалу до та після проведення реакції окиснення CH₄ вивчали методом РФЕС. За значеннями енергії зв'язку остовних електронів Sn 3d_{5/2} та Sb 3d_{3/2} станум знаходиться в поверхневому шарі сенсора із ступенем окиснення (4+), тобто у вигляді оксиду SnO₂, а стибій із ступенем окиснення (5+) — у вигляді оксиду Sb₂O₅, отже утворення твердого розчину заміщення оксиду стибію (V) в оксиді стануму (IV) відбувається за рахунок того, що при прогріві у присутності кисню стибій переходить із стану окиснення (3+) до стану окиснення (5+). Паладій знаходиться у чутливому шарі сенсора в окисненому стані, як оксид PdO. Енергія зв'язку електронів рівня O1s у зразках відповідає O²⁻ у SnO₂, тобто оксигену матриці. Після проведення реакції окиснення метану електронний стан елементів, що знаходяться у чутливому шарі сенсорів (Sn, Sb, O та Pd), практично не змінюється.

Кількість паладію (g) в сформованих зразках визначалася методом атомно-абсорбційної спектроскопії і залежала від концентрацій паладію (C_{Pd²⁺}) у розчинах, якими просочували зразки. Залежність між g та C є нелінійною і має вигляд кривої з "насиченням" (рівняння типу Ленгмюра), що пояснюється обмеженою кількістю на повер-

хні зразків центрів, які можуть сорбувати паладій з розчину. Відповідна обробка даних дозволяє оцінити розмір "посадкового майданчика", який виявився близьким до розмірів молекули PdCl₂.

Каталітична активність зразків у реакції окиснення метану вимірювалася на установці проточного типу при атмосферному тиску. Було встановлено, що зразки сенсорних матеріалів без паладію у реакції окиснення метану при температурах 623—833 К не є активними.

Для сенсорних матеріалів з паладієм з даних, представлених на рис. 2, видно, що питома швидкість реакції окиснення метану (r) монотонно збільшується із зростанням кількості паладію g в зразках.

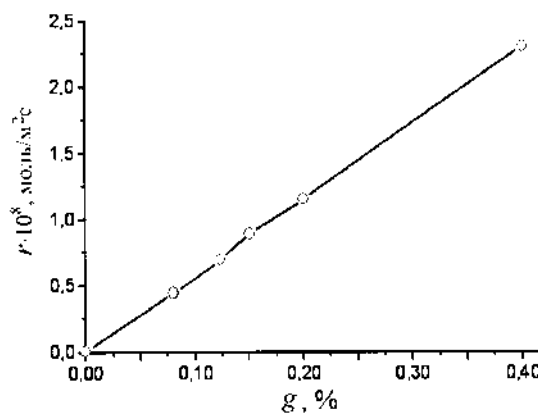


Рис. 2. Залежність швидкості реакції окиснення метану (r) при 723 К від кількості паладію (g) в зразках.

Корисну інформацію про механізм взаємодії реагентів з поверхнею каталізатора дає вивчення кінетики реакції. На рис. 3 представлено залежності швидкості реакції від концентрацій CH₄ та O₂ у циклі безградієнтного реактора.

З даних, приведених на рис. 3, а, видно, що залежність швидкості реакції від концентрації метану (при C_{O₂}=const) має вид прямої, яка проходить через початок координат, що свідчить про перший порядок даної реакції за метаном; при постійному вмісті CH₄ швидкість реакції не залежить від C_{O₂} (рис. 3, б), тобто порядок реакції за киснем дорівнює нулю. Таким чином, експериментальне рівняння швидкості реакції на сенсорних матеріалах, що містять паладій, має вигляд:

$$r = k \cdot C_{\text{CH}_4}^1 \cdot C_{\text{O}_2}^0 \quad (5)$$

Відомо, що гетерогенно-каталітична реакція окиснення метану [70—76] у присутності платинових каталізаторів відбувається, в основному,

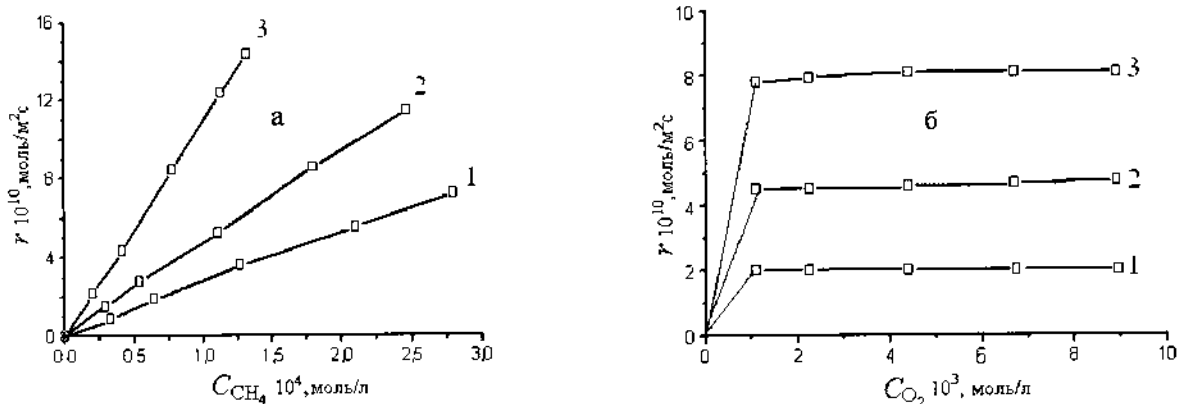
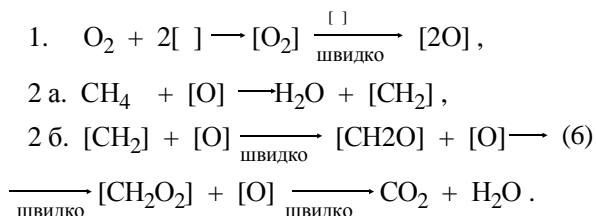


Рис. 3. Залежність швидкості реакції окиснення метану від концентрації метану (а) та кисню (б) при температурах: 1 — 693; 2 — 743; 3 — 793 К.

за найбільш вигідним з точки зору термодинаміки напрямком — до повного окиснення з утворенням карбондіоксиду та водяної пари. Ця реакція супроводжується великим тепловим ефектом ($\Delta H^0 = -801$ кДж/моль) [77] і є практично необоротною. Підтвердженням цього є встановлена у роботі [71] і перевірена нами [65, 66] для наших конкретних каталізаторів відсутність впливу продукту реакції (CO_2) на швидкість реакції окиснення метану. Отже, для пояснення отриманих кінетичних експериментальних даних можна скористатися наступною кінетичною схемою реакції [13]:



Згідно із запропонованою схемою, на паладій-вмісних каталізаторах має місце глибоке окиснення метану, причому відповідні стадії перетворення проміжних поверхневих продуктів окиснення метану ($[\text{CH}_2]$, $[\text{CH}_2\text{O}]$, $[\text{CH}_2\text{O}_2]$) перебігають швидко і необоротно.

Вважаючи стадію (2 а) лімітуючою, для швидкості (r) повного окиснення метану одержимо:

$$r = k \cdot C_{\text{CH}_4} \cdot \theta, \tag{7}$$

де θ — ступінь заповнення поверхні хемосорбованим киснем.

При величинах θ , близьких до одиниці (міцна хемосорбція кисню), рівняння (7) переходить в експериментальне кінетичне рівняння (5), відповідно до якого спостерігається перший порядок за метаном і нульовий — за киснем. Слід зазначити,

що цей механізм відповідає схемі Ілі-Ріділа, згідно з якою один з компонентів (у даному випадку метан) реагує з хемосорбованим на поверхні каталізатора киснем безпосередньо з газової фази (або із слабо адсорбованого стану). Таким чином, кінетичні дані свідчать про те, що стадія активації кисню не є лімітуючою, а швидкість загального процесу визначається стадією взаємодії газоподібного (чи слабо зв'язаного метану) з хемосорбованим киснем.

З отриманих кінетичних даних були розраховані константи швидкості окиснення метану (k) для різних температур (таблиця), а також енергії (E_a) та ентропії (ΔS^*) активації. При розрахунку ΔS^* враховувалося, що паладієм зайнята приблизно 0.1 частина поверхні каталізатора і, відповідно, число атомів Pd на 1 м^2 становить біля 10^{18} . У таблиці також приведені значення абсолютної ентропії активного комплексу, розраховані за формулою:

$$S^* = S_{\text{CH}_4}^0 + \Delta S^*. \tag{8}$$

Видно, що ентропія активації реакції окис-

Кінетичні та термодинамічні параметри реакції окиснення метану *

T, К	k	Δk	$\Delta k/k$
	$\cdot 10^6, \text{ л/с} \cdot \text{м}^2$		
693	2.7	0.09	0.03
743	4.5	0.06	0.01
793	10.6	0.40	0.04

* $E_a = 62.5$ кДж/моль; $\Delta S^* = -181$, $S_{\text{CH}_4(\text{газ})}^0 = 237$, $S^* = 56$ Дж/моль·К.

нення метану (ΔS^*) є істотно від'ємною величиною, а абсолютна ентропія активного комплексу (S^*) — відносно невелика додатна величина. Отримане значення ΔS^* відповідає втраті трьох поступальних та одного обертового ступеня свободи, активний комплекс (за значеннями S^*) має два обертові ступеня свободи (коливальні ступені свободи дають у S^* дуже малий внесок) і його можна розглядати як "точково" закріплену на поверхні молекулу CH_4 .

Чутливість сенсорів ($R_0/R_{\text{газ}}$) на основі SnO_2 з домішками паладію вимірювалася на електричному стенді при різних значеннях потужності нагрівача сенсора (0.3—0.5 Вт) і постійній концентрації CH_4 , що дорівнювала 490 ppm. Залежність чутливості сенсорів до метану ($R_0/R_{\text{газ}}$) від вмісту паладію представлена на рис. 4, з даних якого випливає, що залежність $R_0/R_{\text{газ}}$ від кількості доданого паладію проходить через максимум.

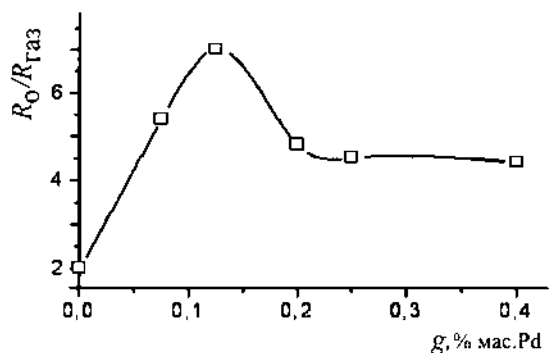


Рис. 4. Залежність чутливості сенсорів ($R_0/R_{\text{газ}}$) від вмісту паладію (g) у чутливому шарі сенсора при потужності 0.4 Вт і концентрації метану 490 ppm.

У той же час у даному концентраційному інтервалі домішок паладію до сенсорного матеріалу зі збільшенням концентрації паладію спостерігається монотонне зростання каталітичної активності зразків (див. рис. 2). Цьому можна дати наступне пояснення. Вище відзначалося, що чутливість сенсорів і каталітична активність відповідних сенсорних матеріалів без домішок активаторів (Pt, Pd) мізерно малі, тобто реакційна здатність досить інертної молекули метану низька для того, щоб безпосередньо взаємодіяти з поверхневим киснем оксиду (SnO_2). Роль перехідного металу полягає, у першу чергу, в активації алкана (див. схему на рис. 1).

При цьому відбувається поступова окисна дегідрогенізація метану з утворенням проміжних сполук — поверхневих хемосорбованих частинок ($[\text{CH}_2]$, $[\text{CH}_2\text{O}]$, $[\text{CH}_2\text{O}_2]$). Реакція окиснення

метану могла б бути цілком локалізованою на поверхні паладію і зростання каталітичної активності зі збільшенням концентрації Pd цьому не суперечить. Сенсор, однак, реагує на кисень, вилучений з матриці оксиду. Отже, активація метану на паладії приводить до його взаємодії не тільки з киснем, що хемосорбований безпосередньо на металі, але і з киснем носія (оксиду). Якщо вважати, що подібна взаємодія відбувається на межі розділу метал—оксид, то найбільша чутливість повинна відповідати максимальній довжині даної межі, а це реалізується при приблизно половинному ступені заповнення поверхні оксиду нанесеним паладієм. Нескладні обчислення показують, однак, що максимум чутливості сенсора приходить приблизно на 0.1 моносару паладію на оксиді.

Пояснення цьому можна дати з огляду на явище спіловеру [59]. Відомо, що атомарний водень може мігрувати з поверхні Pt і Pd на оксиди, відновлюючи останні. Цей ефект може відбуватися і при активації метану на паладії з розривом C—H зв'язків і поступовою дегідрогенізацією метану (див. вище). При ступені заповнення носія паладієм, що відповідає максимуму чутливості, лінійний розмір "острівців" паладію приблизно у три рази менше відстані між "острівцями", і це є реальні відстані для дії спіловеру.

При високих ступенях заповнення носія паладієм каталітична активність продовжує зростати, однак реакція, в основному, відбувається між активованим метаном і киснем, що хемосорбований на зовнішній поверхні паладію. Кисень поверхневого шару оксиду при цьому "блокується" нанесеним паладієм і, відповідно, чутливість сенсора падає.

Крім паладію, було вивчено вплив домішок платини на каталітичну активність в реакції окиснення метану сенсорних матеріалів на основі SnO_2 та чутливість відповідних сенсорів до метану. Платину вводили просоченням сенсорного матеріалу розчинами H_2PtCl_6 певної концентрації, інші процедури є тотожними із зразками, що містили паладій. У сформованих зразках за даними РФЕС енергія зв'язку $4f_{7/2}$ -електронів Pt має два значення — 72.3 та 74.6 eВ, що відповідає оксидам PtO та PtO₂. Як і для зразків з домішками Pd, електронний стан елементів у сенсорному матеріалі після проведення на ньому реакції окиснення метану не змінюється.

Згідно з отриманими кінетичними даними, для зразків з домішками Pt експериментальне рівняння швидкості реакції має такий самий виг-

ляд (рівняння (5)), як і для зразків з домішками Pd. З підвищенням концентрації Pt у сенсорних матеріалах їхня каталітична активність зростає. В той же час залежність чутливості сенсорів від кількості нанесеної платини проходить через максимум, який відповідає приблизно 0.1 монослою нанесеної платини, тобто результати тотожні тим, що отримані для матеріалів з домішками паладію.

Встановлені вище закономірності із впливу домішок Pt (Pd) на каталітичну активність сенсорних матеріалів на основі SnO_2 та на чутливість сенсорів такого ж складу були отримані нами також при заміні газу, що детектується, а саме, метану на водень.

Були проведені дослідження поверхні сенсорних матеріалів методом сканувальної електронної мікроскопії. На рис. 5 наведено мікрофотографію поверхні сенсорного матеріалу (0.13 % мас. Pd).

Для досліджених сенсорних матеріалів при аналізі поверхнево-формуючих утворень можна виділити певні області — острівці, збагачені платиновими металами, та діелектричну матрицю $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, концентрація нанесених металів в якій замала, щоб постулювати присутність масивних (більше 600 нм) металічних частинок на більшій частині її поверхні. Вищезазначені острівці із середніми розмірами ~250—300 нм (біле поле) є поверхневими частинками — полікластерами, наявність яких безпосередньо впливає на каталітичні процеси на поверхні поділу фаз каталізатор — газова суміш. Це підтверджує зроблений вище висновок, що зменшення чутливості сенсорів при значних покриттях поверхні SnO_2 платиною або паладієм пов'язано з тим, що кисень поверхневого шару носія-напівпровідника блокується платиновим металом, і це обумовлює зниження чутливості сенсора.

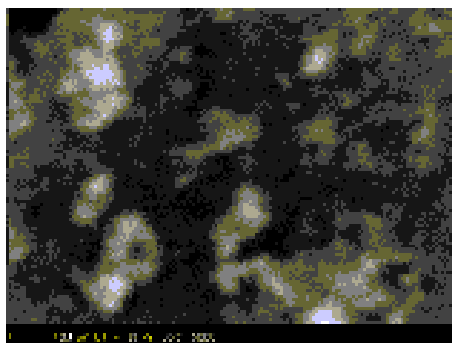


Рис. 5. Мікрофотографія поверхні сенсорного матеріалу (0.13 % Pd), світле поле — кластери Pd.

Вплив робочої температури сенсора та концентрації газа-відновника на роботу АНС. Наші результати вивчення впливу температури на газочутливість сенсора на основі SnO_2 з домішками Pd наведені на рис. 6 (температура змінюється симбатно із потужністю нагрівача сенсора [78]). Ці криві виявляють так звану вулканоподібну залежність [29, 30].

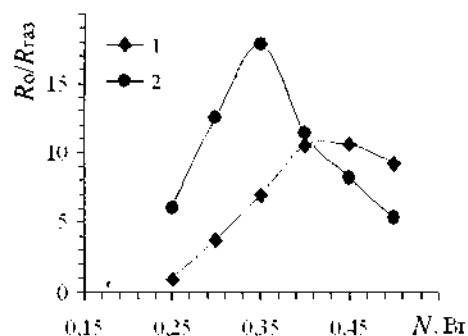


Рис. 6. Температурна залежність чутливості сенсора: 1 — $\text{C}_{\text{CH}_4} = 6000$ ppm; 2 — $\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8} = 907$ ppm.

При збільшенні температури швидкість реакції взаємодії газу з поверхнею сенсорного матеріалу зростає, що приводить до збільшення газочутливості. При певній температурі лімітуюча стадія могла б стати досить швидкою для того, щоб її можна було б вважати рівноважною. В цьому випадку збільшення температури сенсора може зсунути рівновагу в бік руйнування продуктів, якщо ця стадія є екзотермічною. Але вище було показано, що продукт не впливає на швидкість процесу, і реакція є необоротною. Отже, пояснення максимуму через оборотність реакції не відповідає дійсності.

При роботі сенсора слід враховувати збільшення провідності напівпровідника з ростом температури. Якщо провідність матеріалу є досить високою, то чутливість сенсора погіршується внаслідок того, що невелика зміна електричної провідності сенсора за рахунок поверхневих процесів стає менш помітною на фоні великої власної провідності матеріалу. Таким чином, при зростанні температури збільшується активність (каталітична) газочутливого матеріалу і це приводить до підвищення чутливості. Поки ефект підвищення чутливості за рахунок зростаючої активності перекидає зменшення чутливості внаслідок підвищення власної провідності, маємо зростання чутливості при збільшенні температури. Після певного значення температури вплив зростаючої активності з температурою вже не мо-

же перекрити вплив зростаючої власної провідності, тобто з ростом температури чутливість зменшується. Отже, маємо екстремальну залежність.

Вулканоподібна залежність газочутливості від температури дає змогу визначити оптимальний інтервал потужностей для вимірювання певних газів даним сенсором. Як видно з рис. 6, температурні максимуми чутливості для пропану та метану не співпадають, що слід очікувати, зважаючи на різну реакційну здатність цих газів.

На рис. 7 показана характеристика швидкості сенсора. Як видно з графіка, після подання газу сенсор майже миттєво відреагував на нього, змінивши свій опір, причому час досягнення рівноважного значення опору $R_{\text{газ}}$ складає біля 1–2 с. Такий швидкий відгук сенсора робить його придатним для використання у сучасних газоаналітичних приладах як детектора газів.

Залежності опору для деяких з досліджених сенсорів від концентрації CH_4 та C_3H_8 наведені на рис. 8. Як видно, вони є нелінійними. Ця нелінійність може бути пояснена з урахуванням скінченності та енергетичної неоднорідності поверхні газочутливого матеріалу сенсора. Дійсно, скінченність поверхні приводить до того, що опір сенсора не може постійно спадати з ростом концентрації газу, що аналізується. При певних великих концентраціях газу вся поверхня задіяна в окисненні, і опір вже не зможе змінюватись з ростом концентрації газу. Енергетична неоднорідність виявляє себе, перш за все, у нееквівалентності форм кисню, адсорбованих на поверхні. Очевидно, що при малих концентраціях газу в окисненні приймають участь переважно найслабше адсорбовані форми кисню, що приводить до певної великої швидкості реакції окиснення, а тому й значній зміні опору сенсора. При збільшенні концентрації газу поступово починають реагувати і менш активні форми кисню, відповідно з меншою швидкістю, тому питома зміна опору (тобто зміна опору

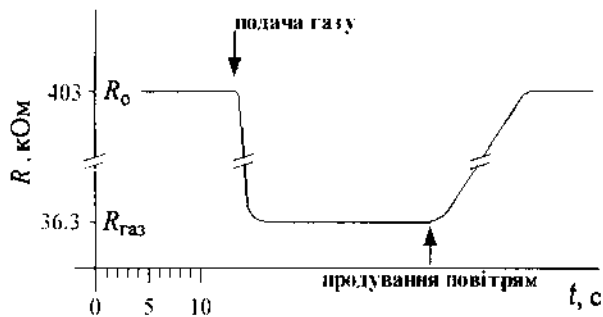


Рис. 7. Зміна сигналу сенсора від часу ($C_{\text{CH}_4} = 6000 \text{ ppm}$, $N = 0.4 \text{ Вт}$).

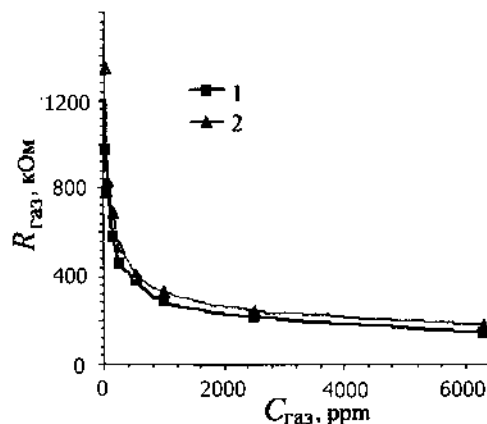


Рис. 8. Залежність $R_{\text{газ}}$ від концентрації газів-відновників ($N=0.4 \text{ Вт}$): 1 — CH_4 ; 2 — C_3H_8 .

сенсора на одиницю концентрації) є вже меншою. Така ситуація реалізується аж поки в реакції не буде використаний весь реакційно-здатний кисень. Подальша зміна концентрації газу вже не приводить до зміни опору сенсора — спостерігається насичення сенсора.

Експериментально встановлено, що оптимальний сенсор може виміряти концентрації CH_4 та C_3H_8 на рівні 20 ppm.

Застосування адсорбційно-напівпровідникових сенсорів. Адсорбційно-напівпровідникові сенсори є надзвичайно привабливими для створення різноманітних приладів та систем для аналізу горючих чи токсичних газів у повітрі. Таку привабливість визначає, по-перше, їхня висока чутливість до газів, а, по-друге, мала маса і відносно незначне енергоспоживання. Саме тому на основі сенсорів можна створювати високочутливі, малогабаритні, переносні прилади, які є зручними і корисними для практики [79–81]. Разом з тим ці сенсори мають малу селективність. Підвищення селективності можна досягнути зміною температури сенсора, щоб забезпечити перебіг реакції окиснення на поверхні сенсора тільки бажаного газу, або зміною хімічного складу газочутливого шару сенсора, що може забезпечити створення на поверхні активних центрів, придатних для активації тільки певних молекул [82]. Для досягнення високої селективності вимірювання по відношенню до окремих газів всі ці шляхи не є достатніми. Більш перспективним є таке використання сенсора, при якому для забезпечення селективності вимірювання пропонується його поєднання з попереднім хроматографічним розділенням проби газової суміші, що аналізується. Розглянемо результати такого поєднання.

Прилад для експрес-діагностики витоків з газових магістралей. Сучасні аналітичні прилади можуть визначити сумарний вміст органічних речовин у повітрі в місцях витоків газів, але вони не є селективними. В той же час селективне виявлення негерметичності газопроводів за допомогою сучасних газових хроматографів потребує для роботи спеціальні стиснені гази, що значною мірою заважає їх використанню у мобільних умовах.

Для селективності вимірювання метану, етану та пропану в природному газі було запропоновано використати сенсор як хроматографічний детектор, який по черзі реагує на кожний з вуглеводнів, що залишає хроматографічну колонку [83—85]. За допомогою сконструйованого нами приладу наявність витоків газу встановлюється за величиною співвідношень концентрацій CH_4 , C_2H_6 та C_3H_8 , що виміряні у витоків. Прилад автоматично порівнює ці співвідношення зі стандартом. Сигнал сенсора передається до переносного комп'ютера, який є складовою частиною приладу. Дослідження роботи приладу в реальних умовах показало, що за його допомогою вдалось швидко знайти надзвичайно малий виток газу. Крім того, було встановлено, що наявність магістрального газу легко визначається на фоні інших газів (сірководню, оксиду вуглецю та інших), які є, наприклад, у повітрі колодязів [86, 87]. На засіб визначення витоків природного газу за допомогою розробленого приладу отримано патенти України та Росії [88, 89].

Газоаналітичний пристрій для діагностики дефектів високовольтних трансформаторів. У процесі експлуатації високовольтних масляних трансформаторів у них виникають дефекти, які завдають значних економічних збитків. Для запобігання цьому суттєве значення має періодична діа-

гностика стану трансформатора. В залежності від дефектів у маслі трансформатора з'являються певні гази, концентрація яких вказує на вид дефекту. На поточний момент при діагностиці дефектів трансформатора використовують газохроматографічний аналіз проби газів, що розчинені в його маслі. При цьому застосовують два детектори — полум'яно-йонізаційний на органічні сполуки та детектор теплопровідності, що є чутливим до неорганічних сполук. Ці детектори мають суттєві недоліки — вони громіздкі, потребують багато інертних газів тощо.

Нами [90, 91] було розроблено детектор на базі сенсора, який є чутливим як до органічних, так і неорганічних газів-відновників. Спеціально розроблений електронний блок підтримує всі необхідні параметри робочого режиму детектора. Детектор розміщений на виході хроматографічної колонки лабораторного хроматографа і реагує тільки на гази-відновники, отже, для здійснення повного аналізу всіх розчинених у маслі газів разом з ним використовують стандартний детектор з теплопровідності для аналізу CO_2 , N_2 , O_2 .

На рис. 9 показана хроматограма суміші (100 ppm кожного з газів), отримана за допомогою розробленого детектора.

Концентрації газів, розчинених у реальному трансформаторному маслі Запорізької атомної станції, виміряні детектором і за допомогою стандартних процедур, виявились однаковими, що вказує на доцільність застосування розробленого детектора на практиці.

Автоматизований прилад для аналізу водню в повітрі. Водень є ідеальним екологічно чистим паливом майбутнього, але він є вибухонебезпечним, тому особливого значення набуває створення приладів, які контролюють його наявність в ото-

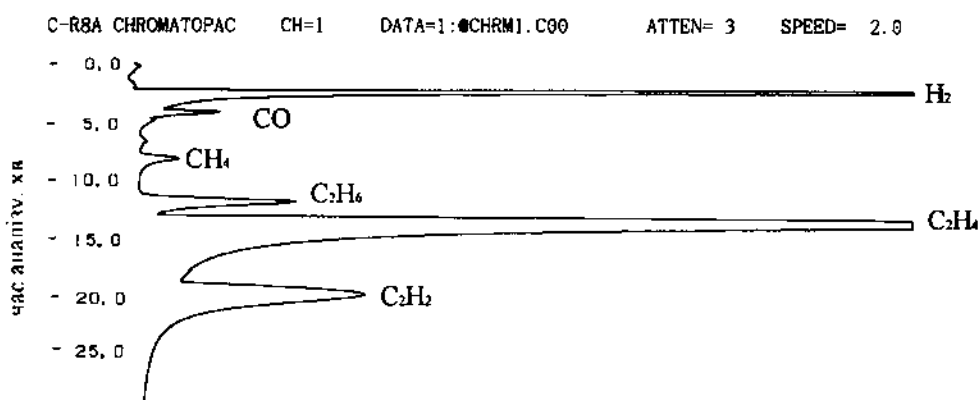


Рис. 9. Хроматограма суміші H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 та C_2H_6 , отримана за допомогою адсорбційно-напівпровідникового детектора. Концентрація кожного з газів — 100 ppm.

чуючому повітрі. Для здійснення цього в автоматичному режимі нами був створений прилад на базі високочутливого розробленого сенсора водню. Хроматографічна частина приладу побудована на базі 10-портового крану, тому на детектор попадає тільки водень, а всі інші гази викидаються в атмосферу.

Мінімальна концентрація водню, яку можна виміряти запропонованим приладом, складає 0.1 ppm. Треба відмітити, що на разі ні один з відомих хроматографічних детекторів не в змозі без попереднього концентрування проби вимірювати таку малу концентрацію водню.

Стабільність сенсорів. Відомо, що параметри адсорбційно-напівпровідникових сенсорів можуть поступово змінюватись з часом роботи, більш того, внаслідок довготривалої роботи деякі з них можуть зовсім втрачати свою активність [92, 93]. В той же час лише стабільні сенсори можуть бути впроваджені в практику і гарантувати точність вимірювання. Для оцінки стабільності розроблених сенсорів (на прикладі сенсорів водню) їх встановлювали у спеціальній електричній стенд, який дозволяв одночасно забезпечити електричне живлення 32 сенсорів і вимірювати електричний опір кожного з них. Стабільність сенсорів оцінювалась за величиною відносної зміни сигналу сенсора (ΔR) з часом його роботи. Отримані результати показали, що жоден із 32 сенсорів за час досліджень не втратив чутливості до водню.

Одержані експериментальні дані демонструють значну зміну величин ΔR для всіх сенсорів, в основному тільки протягом перших двох місяців експерименту, що свідчить про процес первинного електро-термотренування сенсорів. У цей час здійснюється початкове формування стабільної фізико-хімічної структури "свіжого" чутливого шару в атмосфері повітря і при контакті з воднем. Проведення калібрування сенсорів після цих двох місяців їх роботи дозволило значно зменшити величину ΔR . "Тренування" демонструє збільшення стабільності сенсорів з часом їх роботи. Очевидно, що величину ΔR можна зменшити шляхом збільшення частоти перекалібрування сенсорів. Слід відзначити, що для всіх сенсорів спостерігалась синхронізація зміни параметру ΔR з часом роботи, яка була відмічена також іншими авторами [94].

Таким чином, з'ясування механізму дії сенсорів дозволило не тільки створити необхідні газочутливі матеріали, але й забезпечило можливість їх використання в селективних та чутливих газоаналітичних приладах.

РЕЗЮМЕ. Дан анализ современного состояния развития адсорбционно-полупроводниковых сенсоров газов. Синтезированы полупроводниковые материалы на основе SnO_2 , легированного Sb с примесями Pd, и исследована их сенсорная и каталитическая активность в отношении CH_4 . Установлена связь чувствительности сенсоров с гетерогенно-каталитическими реакциями, протекающими на поверхности сенсоров. Показана перспектива применения созданных сенсоров в газоаналитических приборах.

SUMMARY. Analysis of the modern development of adsorption semiconductor sensors was done. Adsorption semiconductor SnO_2 -based materials with additives of Sb and Pd were synthesized. Sensory and catalytic activities of these materials towards CH_4 were studied. Connection of sensitivity of the sensors and heterogeneous catalytic reactions which take place on the sensor surface was found. Prospect of the sensor application in gas analytical devices was shown.

1. Yamazoe N., Kurokawa Y., Seiyama T. // Sensors and Actuators. -1983. -**B.3**. -P. 283—289.
2. Duh J., Jou J., Chiou B. // J. Electrochem. Soc. -1989. -**136**. -P. 2740—2747.
3. Fukui K., Katsuki A. // Sensors and Actuators. -2000. -**B.65**. -P. 316—318.
4. Shimizu Y., Matsunaga N., Hoydo T. // Ibid. -2001. -**B.75**. -P. 97—105.
5. Fukui K., Katsuki A. // Ibid. -2000. -**B.65**. -P. 316—320.
6. Sergent N., Gelin P., Camby L., Thomas G. // Ibid. -2002. -**B.84**. -P. 176—188.
7. Lawrence N., Davis J., Marken F. // Ibid. -2000. -**B.69**. -P. 189—195.
8. Tibuzzi A., Natall C., ar.D'amico. // Ibid. -2003. -**B.93**. -P. 572—579.
9. Vasiliev A., Godovski D., Buturlin A., Gabuzyan T. // Ibid. -1993. -**B.13**. -P. 705—707.
10. Пат. 34593 А, К., Україна. -Опубл. 15.03.2001; Бюл. № 2.
11. Prudenziati M. Handbook of sensors and actuators 1. -Elsevier Science, 1994.
12. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. -М.: Академкнига, 2004.
13. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. -К.: Наук. думка, 1978.
14. Vorotyntsev V., Maksymovych N., Yeremina L. et al. // Sensors and Actuators. -1996. -**B.35, 36**. -P. 333—337.
15. Han J.S., Bredow T., Davey D.E. // Ibid. -2001. -**B.75**. -P. 172—178.
16. Izu N., Shin W., Matsubara I., Murayama N. // 10-th Intern. Meeting on Chem. Sensors. -Tsukuba, Japan, 2004. -**20**, Suppl. B. -P. 10, 11.
17. Yamazaki T., Wada S., Noma T et al. // Sensors and Actuators. -1993. -**B.13, 14**. -P. 594, 595.
18. Matsushima S., Ikeda D., Kobayashi K. // Ibid. -1992. -**B.13-17**. -P. 704.
19. Oh S., Yoo D.J., Oh S.M., Park S.J. // Ibid. -1993.

- B.13, 14**. -P. 400—403.
20. Yasukawa Y., Seki T., Muramatsu J. // *Ibid.* -1993. -**B.13, 14**. -P. 613, 614.
 21. Chang W.Y., Choi D.H., Lee D.D. // *Ibid.* -1993. -**B.13, 14**. -P. 517, 518.
 22. Park J.S., Yoon K., J. Byun D. // 5-th Intern. Meeting on Chem. Sensors. -Rome, Italy, 1994. -P. 800—803.
 23. Fleischer M., Meixner H. // *Ibid.* -Rome, Italy, 1994. -P. 695—698.
 24. Fleischer M., Meixner H. // *Sensors and Actuators*. -1993. -**B.13, 14**. -P. 259—263.
 25. Nakagava N., Yamamoto N., Okazaki S. et al. // *Ibid.* -2003. -**B.93**. -P. 468—474.
 26. Solid J., Sauko S., Kish L., Lantto V. // *Ibid.* -2001. -**B.79**. -P. 1—6.
 27. Tamaki J., Yamada Y., Ota I., Matsuoka M. // *Ibid.* -2000. -**B.66**. -P. 70—73.
 28. Tan G., Chen J. // 5-th Intern. Meeting on Chem. sensors. -Rome, Italy, 1994. -P. 406—404.
 29. Rothschild A., Lizelman S.J., Tuller H.L. // 10-th Intern. Meeting on Chem. Sensors. -Tsukuba, Japan, 2004. -**20**, Suppl. B. -P. 12, 13.
 30. Sung Y., Lee Y., Lim Y. // *Sensors and Actuators*. -2001. -**B.66**. -P. 149—152.
 31. Zhou X., Cao Q., Hu Y. // *Ibid.* -2001. -**B.75**. -P. 321—324.
 32. Fang G., Liu Z., Yao K.L. // *Ibid.* -2000. -**B.68**. -P. 141—148.
 33. Wang D., Jin J., Xia D. // *Ibid.* -2000. -**B.66**. -P. 260—266.
 34. Fang G., Liu Z., Liu C. // *Ibid.* -2000. -**B.66**. -P. 46—48.
 35. Lee D.D., Chung W.Y., Sohn B.K. // *Ibid.* -1993. -**B.13, 14**. -P. 252—255.
 36. Kim H.P., Choi G.L., Cheong H.W., Kim J.M. // *Ibid.* -1993. -**B.13, 14**. -P. 511, 512.
 37. Choc Y.S. // *Ibid.* -2001. -**B.60**. -P. 1—9.
 38. Mitzner K., Sternhagen I., Galipeau D. // *Ibid.* -2003. -**B.93**. -P. 92—99.
 39. Santos O.D., Weiller M.L., Junior D.O. // *Ibid.* -2001. -**B.73**. -P. 166—171.
 40. De Woal H., Simonis F. // *Thin Solid Films*. -1981. -**77**, № 1—3. -P. 253—258.
 41. Schierbaum K.K., Gainer J., Wimar U. // *Sensors and Actuators*. -2002. -**B.13, 14**. -P. 143—147.
 42. Nirajan R.S., Sainkar S.R., Vijamohan K., Mulla I.S. // *Ibid.* -2002. -**B.82**. -P. 82—88.
 43. Nishizaka Y., Yokoyama C., Inumaru K. et al. // *Ibid.* -1993. -**B.13, 14**. -P. 355—357.
 44. Patissier B., Lalauze R., Pijolat C., Tournier G. // 5-th Intern. Meeting on Chem. Sensors. -Rome, Italy, 1994. -P. 586.
 45. Graf M., Barretto D., Taschini S. et al. // *Anal. Chem.* -2004. -**76**, № 15. -P. 4437—4445.
 46. Su M., Li S., Dravid V.P. // *J. Amer. Chem. Soc.* -2003. -**125**, № 33. -P. 9930, 9931.
 47. Acciarri M., Barberini R., Canevali et al. // *Chem. Mater.* -2005. -**17**, № 24. -P. 6167—6171.
 48. Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Rosman N. et al. // *Ibid.* -2005. -**17**, № 4. -P. 893—901.
 49. Liu Y., Koep E., Liu M. // *Ibid.* -2005. -**17**, № 15. -P. 3997—4000.
 50. Chaudhary V.A., Mulla I.S., Vijayamohan K. et al. // *J. Phys. Chem. B*. -2001. -**105**, № 13. -P. 2565—2571.
 51. Comini E., Guidi V., Malagu C. et al. // *Ibid.* -2004. -**108**, № 6. -P. 1882—1887.
 52. Tsang S.C., Bulpitt C.D.A., Mitchel P.C.H., Ramirez-Cuesta A.J. // *Ibid.* -2001. -**105**, № 24. -P. 5737—5742.
 53. Alcantara R., Fernandez-Madrigal F.J., Perez-Vicente C. et al. // *Chem. Mater.* -2000. -**12**, № 10. -P. 3044—3051.
 54. Teterycz H., Licznarski B.W. // *J. Electrochem. Soc.* -2006. -**B.153**. -P. H94.
 55. Candeloro P., Comini E., Baratto C. et al. // *J. Vac. Sci. Technol.* -2005. -**B.23**. -P. 2784.
 56. Scott R.W.J., Yang S.M., Coombs N. et al. // *Adv. Functional Mater.* -2003. -**13**. -P. 225—231.
 57. А.с. 1464682 *CPCP* / Максимович Н.П., Дишель Д.Ю., Єрьоміна Л.Е., Рудь Б.М. -Опубл. 08.11.1988.
 58. А.с. 1570478 *CPCP* / Дишель Д.Ю., Максимович Н.П., Каскевич О.К. та ін. -Опубл. 08.02.1990.
 59. А.с. 1545151 *CPCP* / Єрьоміна Л.Є., Кадученко В.Г., Максимович Н.П. та ін. -Опубл. 22.10.1987.
 60. А.с. 1543990 *CPCP* / Афанасьєва В.П., Кривошей В.И., Максимович Н.П. та ін. -Опубл. 15.10.1989.
 61. Yatsimirsky V., Boldyreva N., Maksymovych N., Telegeeva A. // *Abstr. Book, 9-th Intern. Meeting Chem. Sensors, Boston, USA, 2002*. -P. 475.
 62. Яцимирський В.К., Телегеева А.Г., Максимович Н.П., Болдырева Н.А. // *Фізикохімія конденсованих систем та міжфазних границь*. -Київ: Вид-во Київ. ун-ту, 2003. -С. 145—148.
 63. Yatsimirsky V.K., Maksymovych N.P., Telegeeva A.G. et al. *EuropaCat-YI, 2003*. -Innsbruck/Austria.
 64. Yatsimirsky V.K., Maksymovych N.P., Telegeeva A.G. et al. // VII Polish-Ukrainian Symp. Theor. Exp. Phenom. Technol. Appl. -Lublin, Poland, 2003.
 65. Яцимирський В.К., Телегеева А.Г., Максимович Н.П. *и др.* // *Укр. хим. журн.* -2004. -**70**, № 11. -С. 42—46.
 66. Яцимирський В.К., Максимович Н.П., Телегеева А.Г. *и др.* // *Теорет. експерим. химия*. -2005. -**41**, № 3. -С. 176—179.
 67. Матушко І.П., Максимович Н.П., Нікітіна Н.В., Яцимирський В.К. // *Фізикохімія конденсованих систем і міжфазних границь*. -Київ: Вид-во Київ. ун-ту, 2005. -С. 32—36.
 68. Яцимирський В.К., Максимович Н.П., Нікітіна Н.В. *та ін.* // *Фізична хімія, пошуки, досягнення, перспективи. Фізикохімія конденсованих систем і міжфазних границь*. -Київ: Вид-во Київ. ун-ту, 2005. -С. 36—40.
 69. Яцимирський В.К., Максимович Н.П., Болдырева О.Ю. *та ін.* // *Вісн. КНУ ім. Тараса Шевченка. Хімія*. -2005. -**42**. -С. 31—34.
 70. Поповський В.В., Сазонов В.А., Боброва И.И., Добрынкин Н.М. // *Кинетика и катализ*. -1989. -**30**, № 3. -С. 745—749.

71. Burch R., Urbano F.J., Loader P.K. // Appl. Catal. -1995. -**A.123**, № 1. -P. 173—184.
72. Ribeiro F.U., Chow M., Dalla Betta R.A. // J Catal. -1994. -**146**, № 2. -P. 537—577.
73. Щитова Н.Б., Дроздов В.А., Колосов П.Е., Смоликов М.Д. // Кинетика и катализ. -2000. -**41**, № 5. -С. 791—800.
74. Bera P., Patil K.C., Hegde M.S. // Phys. Chem. -2000. -№ 2. -P. 373—378.
75. Fessi S., Ghorbel A., Rives A., Hubuut R. // Ibid. -2000. -№ 2. -P. 3795—3800.
76. Doshi R., Alcock C.B., Gunasekaran N., Carlerry J. // J. Catal. -1993. -**140**, № 21. -P. 557—563.
77. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений -М.: Мир, 1971.
78. Isaienko O., Maksymovych N., Yatsimirsky V. // Sensors and Actuators. -2005. -**B108**. -P. 134—142.
79. Maximovich N.P., Yeremina L.E. // Ibid. -1993. -**B.13**, **14**. -P. 256—258.
80. Maksymovych N., Vorotyntsev V., Nikitina N. et al. // Ibid. -1996. -**B.35**, **36**. -P. 419—421.
81. Maksymovych N.P., Maksymovych P.O. // Ibid. -2000. -**B65**. -P. 310, 311.
82. Xueyan Du, Yuan Wang, Yonguan Mu et al. // Chem. mater. -2002. -**14**. -P. 3953—3957.
83. Максимович Н.П., Каскевич О.К., Максимович П.А., Яцимирский В.К. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 16. -С. 105—110.
84. Maksymovych N., Ruchko V., Maksymovych O.E. et al. // CHISA 2002, Praha, Czech.Republic, 2002. -P. 163.
85. Maksymovych N.P. Maksymovych P.O. // Proc. World Ceramic Congress and Forum on New Materials. -Florence, Italy, 1998. -P. 248.
86. Мичак А.Г., Кудряшов О.Л., Максимович Н.П. та ін. Космічна наука та технологія. -2002. -**8**, № 2/3. -С. 218—221.
87. Каскевич О.К., Максимович Н.П., Никитина Н.В. и др. Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий. -Владимир: Изд-во Ин-та катализа СО РАН, Новосибирск, 2005. -С. 313, 314.
88. Пат. 56271, Україна. -Опубл. 15.05.2003.
89. Пат. 2199054, Російська федерація 56271. -Опубл. 20.02.2003.
90. Maksymovych N., Ripko O., Maksymovych O. et al. // Sensors and Actuators. -2003. -**B93**. -P. 321—326.
91. Максимович Н.П., Каскевич О.К., Максимович А.И. и др. Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий. -Владимир: Изд-во Ин-та катализа СО РАН, Новосибирск, 2005. -С. 325, 326.
92. Diegues A., Romano-Rodrigies A., Morante J.R. et al. // Sensors and Actuators. -2000. -**B66**. -P. 40—42.
93. Jiang D.P., Zhang L.G., Fan Y. et al. // Ibid. -2000. -**B66**. -P. 207—209.
94. Massok P., Loesch M., Bertrand D. // Ibid. -1995. -**B24**, **25**. -P. 525—528.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 03.11.2006

ДК 541.49+546.98

А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, **Н.А. Костромина**, В.И. Пехньо

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *цис*-ДИАМИНДИХЛОРОПАЛЛАДИЯ (II) С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Методами рН-потенциометрии, электронной и ИК-спектроскопии изучено комплексообразование *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂ с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, Н₄L) в зависимости от рН среды в водных растворах при различных соотношениях Pd (II) и ОЭДФ. Рассчитаны константы образования и построены диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов состава [Pd(NH₃)₂NL]⁻ и [Pd(NH₃)₂L]²⁻. Для комплексов Pd (II) с PO₃²⁻-группой ОЭДФ, NH₃ и Cl⁻ лигандами рассчитаны величины инкрементов для уравнения, связывающего состав хромофора с энергией *d-d*-переходов.

Данная работа является продолжением изучения комплексообразования палладия (II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, Н₄L). Ранее [1] нами исследовано взаимодействие ОЭДФ с хлороаквакомплексами палладия (II), образующимися при растворении K₂PdCl₄, и было показано, что в растворах хлороаквакомплексов палладия (II) с ОЭДФ образуются комплексы сос-

тава [PdHLC₂]³⁻ и [PdLC₂]⁴⁻. Взаимодействие хлороаквакомплексов палладия (II) с ОЭДФ происходит с замещением двух молекул воды в PdCl₂(H₂O)₂ или молекулы воды и хлорид-иона в случае [PdCl₃H₂O]⁻ двумя депротонированными атомами кислорода фосфоновых групп лиганда.

В настоящей работе проведено исследование взаимодействия ОЭДФ с *цис*-Pd(NH₃)₂Cl₂. Пред-

© А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, **Н.А. Костромина**, В.И. Пехньо, 2007