

**КИНЕТИКА АДсорбЦИОННО-РЕЗИСТИВНОГО ОТКЛИКА
НА ДИОКСИД АЗОТА ПЛЕНОК КОМПЗИТА
ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ – ПОЛИСТИРОЛ**

Пленки фталоцианинов и композитов на их основе могут быть использованы при разработке сенсоров диоксида азота, однако одной из нерешенных проблем является медленный отклик чувствительного слоя, что делает их неконкурентными по сравнению с адсорбционно-резистивными сенсорами на основе окислов металлов. Целью данной работы является изучение кинетики адсорбционно-резистивного отклика на диоксид азота (NO_2) пленок композита фталоцианин меди – полистирол (CuPc-PS) и анализ кинетических кривых адсорбционно-резистивного отклика с использованием статистической теории адсорбции.

Пленки композита CuPc-PS осаждались методом лазерного распыления в вакууме из мишени состава: 20% фталоцианин меди, 80% полистирол. Осаждение производилось на поликорковые подложки со встречно-штыревой системой никелевых электродов. Температура подложек в процессе осаждения была комнатной, их толщина контролировалась кварцевым резонатором и составила порядка 100 нм.

Проводимость композитных пленок CuPc-PS измерялась методом вольтметра-амперметра при напряжении между электродами подложки 30 В, что при расстоянии между электродами 50 мкм обеспечивало напряженность электрического поля 0,6 МВ/м. Напряжение в цепи создавалось стабилизированным источником питания, ток в цепи измерялся электрометром В7Э-42. Температура образца поддерживалась с погрешностью не более 0,1 °С.

При измерении адсорбционно-резистивного отклика через измерительную камеру поочередно с постоянной скоростью пропускались либо воздух, либо воздух с примесью NO_2 . Скорость прокачки газовой смеси составляла 0,5 л/мин, что при объеме измерительной камеры 0,15 л обеспечивало замену газовой смеси за время порядка 20 с. Диффузионный источник NO_2 , применявшийся для приготовления газовой смеси, имел скорость диффузии 1,7 мкг/мин, что обеспечивало концентрацию диоксида азота в воздухе 3,4 мкг/л или 1,8 ppm. Адсорбционно-резистивный отклик характеризовался относительным изменением проводимости S , которое определяется как отношение проводимости пленки в присутствии NO_2 к исходной проводимости

пленки.

На рис. 1 представлены кинетические кривые адсорбционно-резистивного отклика на диоксид азота пленок композита CuPc – PS, измеренные при температурах 60, 80, 100, 120, 150 и 200 °С. По мере возрастания температуры от 60 до 150 °С происходит постепенное увеличение относительного отклика S , однако увеличение температуры до 200 °С приводит к очень сильному спаду величины S .

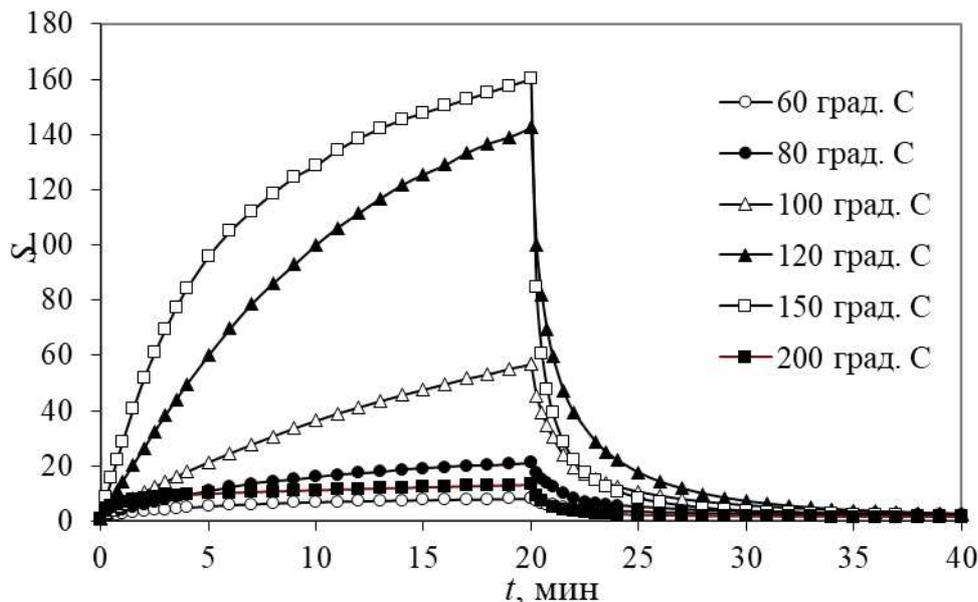


Рисунок 1 – Кинетические кривые адсорбционно-резистивного отклика на диоксид азота пленок композита CuPc–PS

Статистическая теория химической адсорбции [1] рассматривает поверхность твердого тела состоящей из огромного числа участков, отличающихся друг от друга теплотой адсорбции Q и энергиями активации адсорбции E_a и десорбции E_d . В самом общем случае соотношение между этими величинами имеет вид

$$Q = E_d - E_a. \quad (1)$$

Скорость заполнения адсорбатом участков поверхности, характеризующихся некоторыми определенными значениями Q , E_a и E_d , может быть задана следующим образом

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a P(1 - \theta) - K_d \theta, \quad (2)$$

где θ – доля участка поверхности, заполненная адсорбатом; P – давление адсорбата; K_a и K_d – константы скорости адсорбции и десорбции, соответственно, которые зависят от температуры T

$$K_a = K_{0a} e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (3)$$

$$K_d = K_{0d} e^{-\frac{E_d}{kT}}, \quad (4)$$

где K_{0a} и K_{0d} – константы; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Для получения кинетических изотерм необходимо решить дифференциальное уравнение (2) для участка поверхности с определенными значениями Q , E_a и E_d . Для процесса десорбции при условии, что давление P равно нулю, получаем

$$\theta = \theta_0 \exp(-K_d t), \quad (5)$$

где θ_0 – это степень заполнения участка поверхности адсорбатом в начальный момент времени $t = 0$.

Анализ показывает, что при теплоте адсорбции выше $Q_{1/2} = kT \ln(K_0/P)$ равновесная доля заполнения участка поверхности θ_0 может быть принята равной 1, а при меньшей теплоте адсорбции – нулю, причем переход от значений θ_0 близких к нулю к значениям θ_0 близким к 1 происходит в сравнительно узком интервале теплот адсорбции $4kT$ [2]. Похожим образом ведет себя величина $\exp(-K_d t)$: она претерпевает резкое изменение от значений близких к нулю до значений близких к 1 в относительно узком интервале энергий активации десорбции ekT в окрестности энергии $E_{1/e} = kT \ln(K_{0d}t)$, соответствующей доле заполнения $\theta/\theta_0 = 1/e$.

Исходя из этого, доля заполнения всей поверхности x в некоторый момент времени t может быть приближенно рассчитана следующим образом

$$x = \int_{kT \ln(K_{0d}t)}^{E_{\max}} \rho(E_d) dE_d, \quad (6)$$

где $\rho(E_d)$ – функция распределения участков поверхности по энергиям активации десорбции. В этом приближении все участки поверхности с энергиями активации меньше $E_{1/e}$ считаются свободными от адсорбата, а с энергиями активации большими $E_{1/e}$ – заполненными полностью.

При равномерном распределении участков поверхности по энергиям активации десорбции $\rho(E_d) = H_d$, и тогда кинетическая изотерма десорбции примет вид

$$x = H_d E_{d \max} - H_d kT \ln K_{0d} - H_d kT \ln t, \quad (7)$$

что согласуется с часто наблюдаемой на опыте кинетической изотермой Рогинского–Зельдовича–Еловича

$$a = B \ln t + C, \quad (8)$$

где a – количество адсорбированного вещества к моменту времени t ; B и C – константы.

На рис. 2 представлены кинетические кривые адсорбционно-резистивного отклика пленки CuPc-PS на диоксид азота в координатах $S - \ln(t)$ при температурах измерения 60, 80, 100, 120, 150 и 200°C. По мере увеличения температуры измерения от 60°C до 120°C наклон линейных участков кинетических изотерм возрастает, т.е. процесс восстановления становится быстрее. Это качественно согласуется с уравнением (7), но количественного согласия не наблюдается, так как наклон изотерм растет с увеличением температуры суперлинейно. При температуре измерения 200°C происходит резкое уменьшение наклона кинетической кривой десорбции, что может быть связано с перекристаллизацией фталоцианина меди в полимерной матрице.

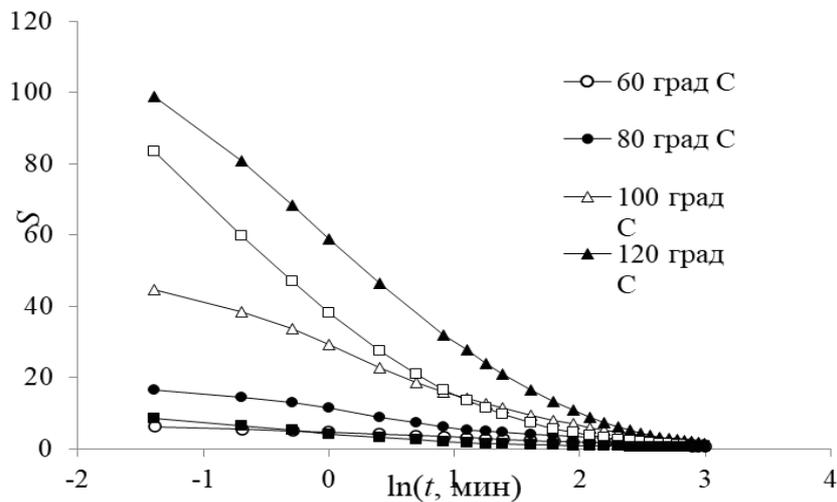


Рисунок 2 – Кинетические кривые адсорбционно-резистивного отклика на диоксид азота пленок композита CuPc-PS

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогинский С. З. Гетерогенный катализ: Некоторые вопр. теории / Москва : Наука, 1979. - 416 с.
2. Мисевич А.В. Влияние неоднородности пленок на основе фталоцианинов на их адсорбционно-резистивные свойства // Информационные технологии: материалы 89-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 3–18 февраля 2025 года [Электронный ресурс] / Белорус. гос. технол. ун-т ; отв. за издание И.В. Войтов. – Минск : БГТУ, 2025. – С. 347–350.