

ДЕГРАДАЦІЯ, МЕТРОЛОГІЯ І СЕРТИФІКАЦІЯ СЕНСОРІВ

SENSOR'S DEGRADATION, METROLOGY AND CERTIFICATION

УДК 531.19, 544.421

**МЕТОД НАХОЖДЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРОВ
НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ***А. С. Усенко*

Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова,
Киев, ул. Метрологическая 14-Б, Украина
Тел.: (38044) 5213413, e-mail: usenko@bitp.kiev.ua

Аннотация**МЕТОД НАХОЖДЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ***А. С. Усенко*

Разработана модель взаимодействия аналита с хеморезистивным сенсором на основе электропроводящего полимера в случае произвольной стехиометрии. В квазиравновесном приближении выведены аналитические выражения для тока через сенсор и детально исследованы особенности его поведения. Установлено, что на кинетику тока существенно влияет способ поступления аналита в область, содержащую сенсор. Выявлено, что влияние стехиометрии на эволюцию тока на начальных стадиях его роста и спада качественно различно. Найдены константы равновесия реакций между аналитом и сенсором и предложена процедура, позволяющая оценить стехиометрию исследуемой системы.

Ключевые слова: аналит, хеморезистивный сенсор, электропроводящий полимер, константы скоростей реакций, кинетика

Анотація**МЕТОД ЗНАХОДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ
ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ***О. С. Усенко*

Розроблено модель взаємодії аналіту з хеморезистивним сенсором на основі електропровідного полімеру для довільної стехіометрії. У квазірівноважному наближенні виведено аналітичні вирази для струму через сенсор і детально досліджено особливості його поведінки. Встановлено, що на кінетику струму суттєво впливає спосіб подання аналіту до області, в якій знаходиться сенсор. Виявлено, що вплив стехіометрії на еволюцію струму на початкових стадіях його росту і спаду є якісно різним. Знайдено константи рівноваги реакцій між аналітом і сенсором і запропоновано процедуру, яка дозволяє оцінювати стехіометрію досліджуваної системи.

Ключеві слова: аналіт, хеморезистивний сенсор, електропровідний полімер, константи швидкостей реакцій, кінетика

Abstract**METHOD FOR DETERMINATION OF CHARACTERISTICS OF SENSORS BASED ON ELECTROCONDUCTING POLYMERS***A. S. USENKO*

We develop a model of interaction of an analyte with a chemoresistive sensor based on an electroconducting polymer for an arbitrary stoichiometry. In the quasiequilibrium approximation, we derive analytic relations for the current through the sensor and investigate in detail the specific features of its behavior. We establish that the way of analyte inflow to a region containing the sensor with analyte has an essential effect on the current kinetics. It is revealed that the influence of stoichiometry on the evolution of the current in the initial stages of its increase and decrease is qualitatively different. We determine the equilibrium constants of reactions between an analyte and a sensor and propose a procedure for the estimation of the stoichiometry of the system under study.

Keywords: analyte, chemoresistive sensor, electroconducting polymer, reaction rate constants, kinetics

1. Введение

Исследование состояния окружающей среды и содержания примесей в различных средах является актуальным и активно развивающимся направлением науки и техники. Для решения этих задач используются устройства (сенсоры) различной природы: физической, химической, биологической [1, 2]. Принцип действия любого сенсора базируется на использовании изменения определенных характеристик чувствительного элемента сенсора в присутствии анализируемого вещества (аналита) и последующего преобразования этих величин в данные, удобные для анализа. Задача заключается в том, чтобы, используя изменения значений характеристик сенсора, установить какое именно вещество и в каком количестве присутствует. Разработано много различных классов сенсоров, которые различаются по типу чувствительного элемента, его физическим характеристикам используемых для детектирования и по типу преобразования (электрохимические, оптические, масс-чувствительные, калориметрические [1]).

Использование электропроводящих полимеров в качестве чувствительных элементов сенсоров является одним из перспективных направлений развития сенсорных систем [3]. Это обусловлено тем, что характеристики тонких пленок электропроводящих полимеров (электрическое сопротивление, оптическое поглощение, и другие) изменяются под действием паров различных соединений (как органических, так и неорганических). Амперометрические сен-

соры, выполненные на основе тонких пленок электропроводящих полимеров, используют изменение электрического тока в них в присутствии газообразных аналитов. Для сенсоров на основе различных полимеров в [4–7] детально исследовано влияние разных допантов на отклик этих сенсоров. Отличительной особенностью данных экспериментов является то, что измеряется не только установившееся значение отклика полимера (тока через полимер) на воздействие аналита, но и зависимость отклика от времени: от стационарного значения тока в случае, когда аналита нет, до установившегося уровня в присутствии аналита.

Значительный интерес к исследованию свойств электропроводящих полимеров обусловлен как необычными свойствами этих веществ, так и их многочисленными применениями [8–11]. Одним из важных направлений таких исследований является изучение характеристик электропроводящих полимеров, описывающих их взаимодействие с другими веществами. В [12] было предложено использовать экспериментальные данные по кинетике отклика сенсора на основе электропроводящего полимера на появление аналита для нахождения параметров самого полимера (констант скоростей реакций между полимером и аналитом). Была предложена простая модель взаимодействия аналита с хеморезистивным сенсором, которая совместно с экспериментальными данными позволяет находить указанные величины. Основываясь на данной модели, найдены значения констант скоростей

реакций в случае сенсорных систем на основе электропроводящего полианилина для конкретного аналита (ацетона). Как показано в [13, 14] теоретическая модель с найденными константами скоростей реакций в целом удовлетворительно воспроизводит экспериментальную кинетическую кривую тока через сенсор. В тоже время, аналитические кинетические зависимости тока через сенсор полученные в [13–14] показывают, что экспериментальные данные описывают не только исследуемую систему (полианилин–ацетон), но и содержат информацию, зависящую от конкретного способа проведения эксперимента.

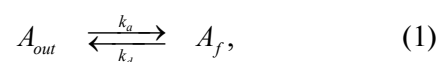
Согласно модели взаимодействия аналита с хеморезистивным сенсором [12–14] изменение тока через полимер определяется молекулами полимера, каждая из которых связана с определенным числом молекул аналита s . Величина s определяет стехиометрию системы ($1 \leftrightarrow s$), т.е. число молекул аналита связанных с молекулой полимера которое обеспечивает изменение проводимости полимера. Теоретические результаты и числовые значения для характеристик сенсора получены для конкретных стехиометрий: $s = 1$ [12, 14], $s = 2, 3$ [14], $s = 4$ [13]. В настоящей работе исследована временная зависимость тока через сенсор на основе электропроводящего полимера в присутствии аналита в случае произвольной стехиометрии. В квазиравновесном приближении выведены аналитические выражения для тока через сенсор и детально исследованы особенности его поведения.

2. Модель для кинетики тока через сенсор

В экспериментах выполненных в [4–7] измерялось изменение тока через сенсоры на основе электропроводящих полимеров в присутствии аналита¹. Сенсорный массив изготавливался фотолитографическим способом на золоте толщиной 150 нм на стандартной ситаловой пластине. Затем массив разрезался на несколько элементов (6 или 8), которые монтировались на небольшой печатной плате. Каждый элемент содержал 20 пар растровых электродов шириной 20 мкм, разделенных за-

зором 20 мкм (Рис. 1). Используя специально разработанную процедуру электрохимической полимеризации, на золотые электроды нанесли пленки полимеров. Толщины полученных пленок лежали в интервале 100–200 нм. Сенсорный массив помещался в камеру, в которую с постоянной скоростью подавался газ-носитель (аргон), и в установившемся режиме измерялось стационарное (базовое) значение тока через сенсор I_b . Затем в камеру вместе с аргоном подавался газообразный аналит, и регистрировалось изменение тока через сенсор со временем. Через некоторое время изменение тока прекращалось, и ток выходил на новый стационарный уровень, величина которого зависела от природы электропроводящего полимера и аналита. Спустя некоторое время подача аналита в камеру прекращалась. При этом величина тока уменьшалась со временем практически до своего базового значения I_b . Типичная экспериментальная кинетическая кривая тока для хеморезистивного сенсора на основе полианилина в случае паров ацетона в качестве аналита представлена на Рис. 2. Различные участки этой кривой наглядно иллюстрируют поведение тока до подачи аналита в камеру, переходные режимы во время подачи и удаления аналита из камеры и установившийся стационарный уровень тока через сенсор в присутствии аналита.

Для нахождения тока через сенсор используем модель предложенную в [12–14], согласно которой взаимодействие аналита с сенсором происходит в три стадии: (i) аналит из окружающей среды абсорбируется в объеме полимера; (ii) в полимере молекулы аналита связываются с молекулами полимера; (iii) в случае когда число молекул аналита, связанных с одной молекулой полимера, достигает некоторого числа, последняя дает вклад в изменения тока через сенсор. Предположение о наличии аналита в полимере основывается на малой толщине пленок полимера и значительной пористости полимера [4–7]. Обмен молекулами аналита между полимером и окружающей средой описывается следующей схемой



где A_{out} и A_f обозначают, соответственно, свободные молекулы аналита в камере и полимере; k_a и k_d — константы скоростей реакций абсорбции молекул аналита, находящимся в камере,

¹ Сенсоры были изготовлены в Институте физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, кинетические кривые были измерены в Институте физики полупроводников НАН Украины.

полимером и их десорбции. При этом абсорбция молекул аналита полимером включает: (i) их физическую адсорбцию на адсорбционных центрах расположенных на поверхности полимера (в рамках теории физической адсорбции Ленгмюра) и (ii) последующую диффузию адсорбированных молекул аналита в полимер. Поскольку процессы одновременной ассоциации и диссоциации двух и более молекул аналита с одной молекулой полимера маловероятны, взаимодействие между аналитом и полимером описывается следующей схемой:

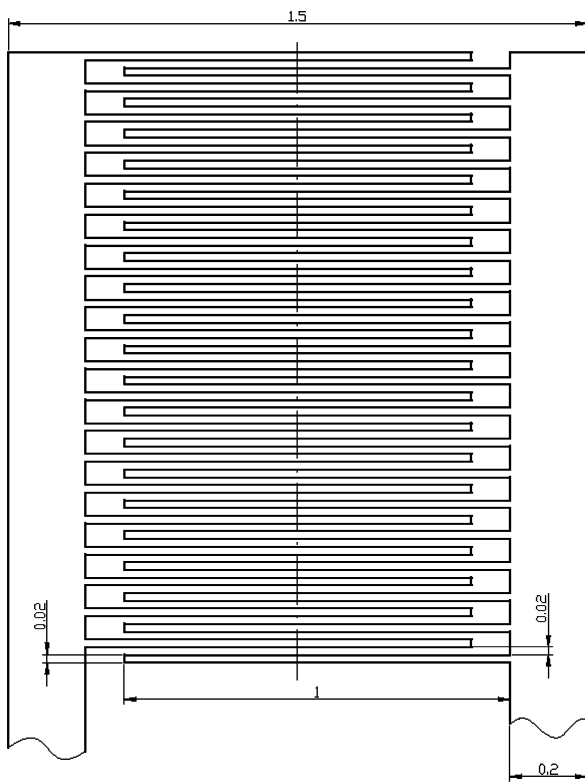


Рис. 1. Элемент сенсора. Все размеры на рисунке даны в мм

Здесь, RA_n обозначает молекулу полимера связанную с n молекулами аналита, k_{n-1}^+ — константа скорости ассоциации молекулы аналита и молекулы полимера, уже связанной с $n-1$ молекулами аналита, k_n^- — константа скорости диссоциации молекулы полимера, связанной с n молекулами аналита, на молекулу аналита и молекулу полимера, связанной с $n-1$ молекулами аналита, величина s определяет стехиометрию последовательно-параллельного процесса (2), т.е., максимальное число молекул

аналита, которые могут связаться с одной молекулой полимера. Используя закон действия масс и закон Генри (в предположении малой степени заполнения адсорбционных центров на поверхности полимера молекулами аналита) и полагая пространственно-однородное распределение полимера и аналита, получаем следующую систему дифференциальных уравнений, описывающую многостадийный процесс (1), (2):

$$\frac{dC_f(t)}{dt} = k_a C_{out}(t) - k_d C_f(t) + \sum_{n=1}^s [k_n^- C_n(t) - k_{n-1}^+ C_{n-1}(t) C_f(t)], \quad (3)$$

$$\frac{dC_n(t)}{dt} = [k_{n-1}^+ C_{n-1}(t) - k_n^+ C_n(t)] C_f(t) + k_{n+1}^- C_{n+1}(t) - k_n^- C_n(t), \quad n=1,2,\dots,s-1, \quad (4)$$

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = k_{s-1}^+ C_{s-1}(t) C_f(t) - k_s^- C_s(t), \quad (5)$$

где $C_n(t)$, $n=0,1,2,\dots,s$, — концентрация молекул полимера, каждая из которых связана с n молекулами аналита; концентрация молекул полимера $C_0(t)$, не связанных с молекулами аналита, определяется следующим выражением $C_0(t) = C_p - \sum_{n=1}^s C_n(t)$, которое следует из

условия постоянства полного числа молекул полимера N_p ; $C_p = N_p/V$ — концентрация молекул полимера; V — объем полимера; $C_f(t)$ и $C_{out}(t)$ — концентрации свободных молекул аналита в полимере и камере, соответственно,

$$C_{out}(t) = C_{out} \{1 - \exp(-t/\tau_c)\} \quad (6)$$

в случае поступления аналита в камеру и

$$C_{out}(t) = C_{out} \exp(-t/\tau_c) \quad (7)$$

при прекращении его подачи, $\tau_c = V_c/Q$ — время, которое необходимо для того, чтобы концентрация аналита в камере достигла своего стационарного C_{out} (при поступлении аналита в камеру) или нулевого (при прекращении его подачи) уровня, V_c — объём камеры; Q — объёмный расход вещества, поступающего и покидающего камеру; текущее время t в (6) и (7) отсчитывается, соответственно, от моментов начала поступления аналита в камеру и прекращения его подачи. Независимость концентрации аналита в камере от его абсорбции полимером обусловлена существенным разли-

чем между объемами камеры V_c и полимера V ($V_c \gg V$) и поддерживается внешними условиями поступления аналита в камеру и его отвода из нее.

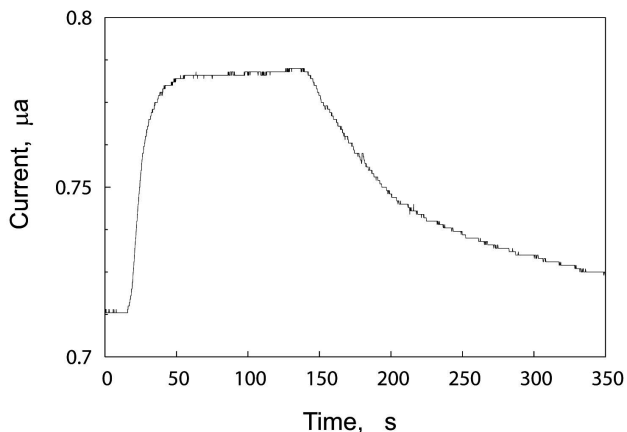


Рис. 2. Кинетическая кривая тока через сенсор на основе полианилина в присутствии ацетона (объем камеры 20 см^3 , толщина пленки полианилина 150 нм , объемный расход вещества поступающего в камеру 60 мл/мин , величина базового тока $I_b \approx 0.715 \text{ мкА}$)

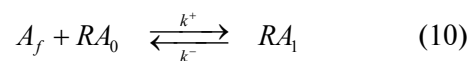
Система $s+1$ уравнений (3)–(5) содержит $2(s+1)$ неизвестных констант реакций: $k_a, k_d, k_0^+, k_1^+, \dots, k_{s-1}^+$ и $k_1^-, k_2^-, \dots, k_s^-$. Задача заключается в нахождении этих констант реакций, используя данную систему уравнений и экспериментальные данные, что является типичной обратной задачей для кинетики сложных реакций [15]. Для уменьшения числа неизвестных констант реакций предположим независимость процессов связывания–освобождения молекул аналита на разных местах связывания (сайтах) одной молекулы полимера. Это даёт

$$\begin{aligned} k_n^+ &= (s-n)k^+, \quad n=0,1,2,\dots,s-1; \\ k_n^- &= nk^-, \quad n=1,2,\dots,s, \end{aligned} \quad (8)$$

где k^+ и k^- — имеют смысл констант скоростей связывания и освобождения молекул аналита на одном сайте молекулы полимера. В этом случае число неизвестных констант реакций уменьшается до четырех (k_a, k_d и k^+, k^-), а s констант равновесия реакций (2), определяемых как $K_n = k_{n-1}^+ / k_n^-$, $n=1,2,\dots,s$, выражаются следующим образом через одну величину $K = k^+ / k^-$,

$$K_n = \frac{s+1-n}{n} K, \quad n=1,2,\dots,s, \quad (9)$$

которая имеет смысл константы равновесия реакции



в случае, когда молекула полимера может связаться только с одной молекулой аналита ($s=1$). Реакцию (10) можно также формально рассматривать как реакцию между молекулами аналита и сайтами, которые могут связываться лишь с одной молекулой аналита. (В этом случае RA_0 и RA_1 обозначают, соответственно, свободный сайт и сайт связанный с молекулой аналита.) Система уравнений (3)–(5) упрощается к виду

$$\begin{aligned} \frac{dC_f(t)}{dt} &= k_a C_{out}(t) - k_d C_f(t) - \\ &- b(t)[s C_p - C_b(t)] + k^- C_b(t), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_n(t)}{dt} &= b(t)[(s-n+1)C_{n-1}(t) - \\ &- (s-n)C_n(t)] + k^- [(n+1)C_{n+1}(t) - \\ &- nC_n(t)], \quad n=1,2,\dots,s-1, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = b(t)C_{s-1}(t) - sk^- C_s(t), \quad (13)$$

где $C_b(t) = N_b(t)/V$ и $N_b(t) = \sum_{n=1}^s n N_n(t)$ — соответственно, концентрация и полное число молекул аналита, связанных с молекулами полимера, $b(t) = k^+ C_f(t)$.

Согласно рассматриваемой модели, ток через сенсор $I(t)$, отсчитываемый относительно постоянного базового тока в отсутствие аналита, определяется молекулами полимера, у которых все сайты связаны с молекулами аналита. Таким образом,

$$I(t) = i N_s(t), \quad (14)$$

где время отсчитывается от начала поступления аналита в камеру, а i — ток через одну проводящую молекулу полимера. Общее число таких молекул $N_s(t) = C_s(t)V$ определяется в результате решения системы (11)–(13) при фиксированной величине s .

Значения тока i и характеристик k_a, k_d, k^+, k^-, N_p неизвестны и задача их нахождения сводится к минимизации функции

$$F(t) = \sum_{k=1}^m (I(t_k) - I^{exp}(t_k))^2, \quad (15)$$

где $I^{exp}(t_k)$ — экспериментальные значения тока в моменты времени t_k ; m — число дискретных моментов времени, используемых при оптимизации.

Для уменьшения числа неизвестных оптимизируемых величин рассмотрим систему уравнений (11)–(13) в стационарном случае. Решение такой системы можно представить в виде

$$C_f = K_p C_{out}, \quad (16)$$

$$C_n = p_n C_r, \quad n = 0, 1, \dots, s, \quad (17)$$

где величина $K_p = k_a/k_d$ имеет смысл вероятности проникновения молекулы аналита в полимер в отсутствие процессов ассоциации–диссоциации между молекулами аналита и полимера; p_n — вероятность того, что произвольно взятая молекула полимера связана с n молекулами аналита,

$$p_n = C_s^n \frac{l^n}{(1+l)^s}, \quad n = 0, 1, \dots, s; \quad (18)$$

C_s^n — биномиальный коэффициент. Таким образом, в стационарном случае концентрации свободных и связанных молекул полимера полностью определяются единственным безразмерным параметром l равным

$$l = K C_f. \quad (19)$$

В простейшем частном случае $s = 1$ величина l есть отношение числа связанных молекул полимера к числу свободных. Для системы с произвольной стехиометрией s величина l имеет смысл отношения полного числа связанных сайтов у всех молекул полимера к полному числу свободных сайтов.

Используя (14), (16), (17), получаем следующее выражение для элементарного тока i

$$i = \frac{I^{st}}{p_s N_p}, \quad p_s = \left(\frac{l}{1+l} \right)^s. \quad (20)$$

Поскольку стационарное значение тока I^{st} известно из эксперимента, то ток через сенсор

$$I(t) = \frac{N_s(t)}{N_s} I^{st} \quad (21)$$

зависит уже от пяти неизвестных (k_a, k_d, k^+, k^-, N_p). Для нахождения величины $N_s(t)$ необходимо решить систему нелинейных дифференциальных уравнений (11)–(13) с начальными условиями

$$C_n(t=0) = 0, \quad n = 1, 2, \dots, s, \quad (22)$$

$$C_f(t=0) = 0 \quad (23)$$

для нарастающего участка тока и

$$C_n(t=t_0) = C_n, \quad n = 1, 2, \dots, s, \quad (24)$$

$$C_f(t=t_0) = C_f \quad (25)$$

для спадающего участка, где t_0 — время прекращения подачи аналита в камеру. В общем случае, решение данной системы не удастся найти в явном виде даже для простейшей стехиометрии $s = 1$. Поэтому данная система должна решаться численно при разных значениях неизвестных величин k_a, k_d, k^+, k^-, N_p и, выполняя минимизацию функции (15), необходимо найти те значения этих величин, которые наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными. Для нарастающего участка тока, данная процедура была реализована для $s = 1$ в случае мгновенного заполнения камеры аналитом [12] и для более высокой стехиометрии ($s = 2, 3, 4$) при учете конечности времени заполнения камеры аналитом [13, 14], что отвечает условиям экспериментов [4]. Поведение тока во времени, построенное в [13, 14] для найденных значений величин k_a, k_d, k^+, k^-, N_p , хорошо согласуется с экспериментальным. При этом на начальной стадии ток возрастает тем медленнее, чем больше стехиометрия.

3. Квазиравновесное приближение

В работах [13, 14] для частных случаев $s = 1, 2, 3, 4$ получены также и аналитические выражения для нарастающей ветви тока через сенсор в адиабатическом приближении для свободных молекул аналита в полимере, т.е., в случае, когда их относительное число меняется медленно на временном интервале порядка времени установления равновесной концентрации связанных молекул полимера так, что связанные молекулы успевают подстроиться под каждое новое состояние свободных молекул аналита. Там же показано, что найденные константы реакций удовлетворяют этому приближению и установлено, что поведение тока определяется не только стехиометрией, но и существенно, особенно на начальном этапе, зависит от скорости поступления аналита в камеру.

В настоящей работе мы продолжим эти исследования в рамках квазиравновесного приближения [15, 16] для реакций (2) в случае систем с произвольной стехиометрией, причем анализ выполняется как для нарастающей, так

и для спадающей ветвей тока. Формально полагая в системе уравнений (11)–(13)

$$\frac{dC_n(t)}{dt} = 0, \quad n = 1, 2, \dots, s, \quad (26)$$

получаем решение этой упрощенной системы в следующем виде

$$C_f(t) = \mu(t)C_f, \quad (27)$$

$$C_n(t) = p_n(t)C_p, \quad n = 0, 1, \dots, s. \quad (28)$$

Здесь и в дальнейшем время t отсчитывается, соответственно, от моментов начала (для нарастающего участка) и прекращения t_0 (для спадающего участка) поступления аналита в камеру. Согласно (27) величина $\mu(t)$, равная $1 - \eta(t)$ (в случае поступления аналита в камеру) и $\eta(t)$ (в случае, когда аналита в камеру не поступает), описывает временную эволюцию концентрации свободного аналита в полимере,

$$\eta(t) = \frac{1}{1 - \frac{\tau_p}{\tau_c}} \left\{ \exp(-t/\tau_c) - \frac{\tau_p}{\tau_c} \exp(-t/\tau_p) \right\}, \quad (29)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \eta(t) = 0,$$

где $\tau_p = 1/k_d$ — время, за которое концентрация молекул аналита в полимере достигает своего стационарного уровня при условии, что процессы ассоциации–диссоциации между молекулами аналита и полимера отсутствуют и аналит поступает в камеру мгновенного ($\tau_c \rightarrow 0$), величина

$$p_n(t) = C_s^n \frac{l^n(t)}{(1+l(t))^s}, \quad n = 0, 1, \dots, s, \quad (30)$$

есть вероятность того, что в момент времени t произвольно взятая молекула полимера связана с n молекулами аналита. Таким образом, как и в стационарном случае, концентрации свободных и связанных молекул полимера полностью определяются одним безразмерным параметром $l(t) = \mu(t)l$. Этот параметр, уже зависящий от времени, имеет смысл отношения полного числа связанных сайтов у всех молекул полимера к полному числу свободных сайтов в момент времени t .

Используя (21), (28), (30), получаем следующее простое выражение для тока через полимер на нарастающем участке:

$$I(t) = \frac{p_s(t)}{p_s} I^{st} = (1 - \eta(t))^s \left(\frac{1+l}{1+l(t)} \right)^s I^{st}. \quad (31)$$

Выражение (31) обобщает результат, полученный в частных случаях $s = 1, 2, 3, 4$ в [13, 14], на случай произвольной стехиометрии s .

Величина $\Delta I(t) = I^{st} - I(t)$, характеризующая уменьшение тока на спадающем участке, может быть представлена в виде

$$\Delta I(t) = \left\{ 1 - \left(\eta(t) \frac{1+l}{1+l(t)} \right)^s \right\} I^{st}. \quad (32)$$

Выражения для тока (31) и (32) наглядно иллюстрируют принципиальное различие между квазиравновесным приближением и общим описанием на основе системы уравнений (11)–(13), а именно: в квазиравновесном приближении ток определяется двумя параметрами системы (k_d, l), в то время как в общем случае — пятью ($k_a, k_d, k_r^+, k_r^-, N_p$). Данная потеря информации о кинетических параметрах процессов является типичной для квазиравновесного приближения [15, 16].

Общие выражения для тока (31), (32), справедливые для всех времен, могут быть упрощены в различных частных случаях. На начальных стадиях нарастания и убывания тока, когда $t \ll \tau_c, \tau_p$, величина $\eta(t) \approx 1 - (t/\tau_\gamma)^2$, где $\tau_\gamma = \sqrt{2\tau_c\tau_p}$, что дает

$$I(t) \approx \left(\frac{t}{\tau_\gamma} \right)^{2s} \left(\frac{1+l}{1+l(t)} \right)^s I^{st}, \quad (33)$$

$$\Delta I(t) \approx \frac{s}{1+l} \left(\frac{t}{\tau_\gamma} \right)^2 I^{st}. \quad (34)$$

Таким образом, относительная величина тока убывает пропорционально квадрату времени для любой стехиометрии, тогда как на начальном участке эволюции тока его зависимость от времени существенно определяется стехиометрий. Если также выполнено неравенство $t \ll \tau_\gamma / \sqrt{l}$, то выражение (33) упрощается к виду

$$I(t) \approx (1+l)^s \left(\frac{t}{\tau_\gamma} \right)^{2s} I^{st}. \quad (35)$$

При медленном поступлении аналита в камеру, когда $\tau_p \ll \tau_c$, в интервале времен $\tau_p \ll t \ll \tau_c$, величина $\eta(t) \approx 1 - (t/\tau_c)$, и выражения для тока (31), (32) упрощаются к виду

$$I(t) \approx \left(\frac{t}{\tau_c} \right)^s \left(\frac{1+l}{1+l(t)} \right)^s I^{st}, \quad (36)$$

$$\Delta I(t) \approx \frac{s}{1+l} \frac{t}{\tau_c} I^{st}. \quad (37)$$

Таким образом, и в этом временном интервале величина $\Delta I(t)$ имеет одинаковый характер убывания (но уже линейный) со временем для любой стехиометрии. Для нарастающей ветви тока, существенная зависимость тока от стехиометрии сохраняется, но вид этой зависимости меняется. Если выполняется условие $\tau_p \ll t \ll \tau_c, \tau_c/l$, то выражение (36) упрощается к виду

$$I(t) \approx (1+l)^s \left(\frac{t}{\tau_c} \right)^s I^{st}. \quad (38)$$

Для больших времен, когда $t \gg \tau_c \gg \tau_p$, ток на спадающем участке убывает со временем экспоненциально

$$I(t) \approx (1+l)^s \exp(-st/\tau_c) I^{st} \quad (40)$$

и тем быстрее, чем больше стехиометрия.

При мгновенном заполнении (и отводе) камеры аналитом ($\tau_c \rightarrow 0$) из (29) получаем

$$\eta(t) = \exp(-t/\tau_p). \quad (41)$$

Для малых времен, когда $t \ll \tau_p$, общие выражения (31), (32) упрощаются к виду

$$I(t) \approx \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^s \left(\frac{1+l}{1+l(t)} \right)^s I^{st}, \quad (42)$$

$$\Delta I(t) \approx \frac{s}{1+l} \frac{t}{\tau_c} I^{st}. \quad (43)$$

На временах $t \ll \tau_p, \tau_p/l$, выражение (42) сводится к виду

$$I(t) \approx (1+l)^s \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^s I^{st}. \quad (44)$$

Таким образом, поведение тока со временем качественно различно при мгновенном (зависимости тока (42), (43), (44)) и постепенном (зависимости (33), (34) (35)) заполнении (и отводе) камеры аналитом. В экспериментах [4], выполненных для различных аналитов и полимеров, время $\tau_c \approx 20-40$ с, т.е., того же порядка, что и время выхода тока на стационарный уровень. Следовательно, фактор конечности величины τ_c должен учитываться при интерпретации экспериментальных данных, поскольку они, наряду с информацией об исследуемых объектах (полимере и аналите), содержат также информацию об особенностях проведения экс-

перимента. В последующих экспериментах это влияние должно быть исключено, например, существенно увеличивая скорости подачи-отвода аналита и уменьшая размеры камеры.

Используя (20), можно найти в явном виде выражение для константы равновесия K и, следовательно, для всех констант равновесия K_n , $n=1,2,\dots,s$, реакций (2), описывающих взаимодействие аналита с полимером. Для стационарных значений тока I_1^{st} и I_2^{st} , отвечающих двум различным концентрациям $C_{out,1}$ и $C_{out,2}$ одного и того же аналита, константа равновесия K имеет вид

$$K = \frac{1}{K_p C_{out,2}} \frac{\varepsilon^{1/s} - \delta}{1 - \varepsilon^{1/s}}, \quad (45)$$

где $\delta = C_{out,2}/C_{out,1}$ и $\varepsilon = I_2^{st}/I_1^{st}$. Таким образом, для заданной стехиометрии s величина $K K_p$ определяется только задаваемыми (концентрация аналита) и измеряемыми (стационарный ток) величинами. Используя выражение (45) можно выразить одну из неизвестных констант реакций (k_a, k_d, k^+, k^-) через остальные и, тем самым, уменьшить число независимых оптимизируемых величин, что весьма существенно при нахождении характеристик сенсора на основе экспериментальных данных и численного решения системы уравнений (11)–(13).

Поскольку константы равновесия реакций не зависят от концентрации то, используя выражение (45), можно оценить стехиометрию s , что особенно важно, так как надежная информация для данной характеристики отсутствует. Используя известные экспериментальные значения для стационарного тока для трех различных концентраций одного и того же аналита, приближенное значение искомой величины s может быть найдено в результате решения уравнения

$$\frac{\varepsilon_2^{1/s} - \delta_2}{1 - \varepsilon_2^{1/s}} = \frac{\delta_2 \varepsilon_3^{1/s} - \delta_3}{\delta_3 (1 - \varepsilon_3^{1/s})}, \quad (46)$$

где $\delta_m = C_{out,m}/C_{out,1}$ и $\varepsilon_m = I_m^{st}/I_1^{st}$; $m=2,3$, с учетом того, что величина s целая.

4. Выводы

В настоящей работе разработана модель взаимодействия аналита с хеморезистивным сенсором на основе электропроводящего полимера в случае произвольной стехиометрии.

В квазиравновесном приближении получены аналитические выражения для тока через сенсор и детально исследованы особенности его поведения. Установлено, что способ заполнения и удаления аналитом области, в которой находится сенсор, существенно влияет на кинетику тока. Показано, что влияние стехиометрии на эволюцию тока на начальных стадиях его роста и спада качественно различно: зависимость нарастающего тока от времени определяется стехиометрией, тогда как для убывающего тока, стехиометрия практически не влияет на временной характер поведения тока. Найдены выражения для констант равновесия реакций между аналитом и сенсором и предложена процедура, позволяющая оценить стехиометрию исследуемой системы.

Предложенный в работе метод может быть использован для нахождения величин параметров хеморезистивных сенсоров на основе электропроводящих полимеров. Для этого необходимы экспериментальные данные, которые не зависят от методики проведения эксперимента. Не менее существенным является также более строгий контроль за изготовлением сенсоров. Используя надежные экспериментальные данные, в том числе для разных концентраций аналитов, и результаты настоящей работы, можно находить числовые значения для параметров электропроводящих полимеров которые используются в качестве чувствительных элементов хеморезистивных сенсоров.

Литература

- Cattrall R.W. Chemical Sensors. — Oxford: Oxford University Press, 1997. — 77 p.
- Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. — М.: Наука, 1991. — 328 с.
- Горелов И.П., Рясенский С.С. Сенсоры на основе электропроводящих полимеров в аналитической химии // Сенсор. — 2004. — No. 1. — С. 2–14.
- Кукла А.Л., Посудиевский О.Ю., Коношук Н.В., Павлюченко А.С., Ширшов Ю.М., Походенко В.Д. Сенсорный массив на основе пленок электропроводящих полимеров для систем химического распознавания // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — 2002. — Т. 37. — С. 173–179.
- Посудиевский О.Ю., Коношук Н.В., Кукла А.Л., Павлюченко А.С., Линючев Г.В., Ширшов Ю.М., Походенко В.Д. Влияние природы допанта на отклик сенсорного массива на основе полианилина // Теор. и эксперим. химия. — 2003. — Т. 39, No. 4. — С. 215–220.
- Посудиевский О.Ю., Коношук Н.В., Кукла А.Л., Павлюченко А.С., Походенко В.Д. Влияние природы допанта на отклик сенсорных массивов на основе полипиррола // Теор. и эксперим. химия. — 2005. — Т. 41, No. 5. — С. 265–271.
- Посудиевский О.Ю., Коношук Н.В., Кукла А.Л., Павлюченко А.С., Линючев Г.В., Походенко В.Д. Влияние природы допанта на отклик пленок поли(3-метилтиофена) // Теор. и эксперим. химия. — 2006. — Т. 42, No. 6. — С. 331–338.
- Тарасевич М.Р., Орлов С.Б., Школьников Е.И., и др. Электрохимия полимеров. — М.: Наука, 1990. — 238 с.
- Heeger A.J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // Current Applied Physics. — 2001. — Vol. 1. — P. 247–267.
- MacDiarmid A.G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers // Synth. Met. — 2002. — Vol. 125. — P. 11–22.
- Shirakawa H. The discovery of polyacetylene film. The dawning of an era of conducting polymers // Synth. Met. — 2002. — Vol. 125. — P. 3–10.
- Vidybida A.K., Usenko A.S., Kukla A.L., Pavluchenko A.S., Posudievsky O.Yu., Pokhodenko V.D. Structural characteristics of gas sensor based on conducting polymer // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. — 2005. — Vol. 7. — P. 2815–2822.
- Відибіда О.К., Усенко О.С., Кукла О.Л., Павлюченко О.С., Посудієвський О.Ю., Походенко В.Д. Характеристики сенсора на основі поліаніліну в стехіометрії (1 ↔ 4) // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. — 2006. — No. 4. — С. 67–75.
- Відибіда О.К., Усенко О.С., Кукла О.Л., Павлюченко О.С., Посудієвський О.Ю., Походенко В.Д. Структурно-функціональні характеристики сенсора на основі поліаніліну // Збірник наукових праць за комплексною програмою фундаментальних досліджень НАН України “Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій”, Київ. — 2006. — С. 395–406.
- Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1984. — 464 с.
- Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. — М.: Наука, 1980. — 324 с.