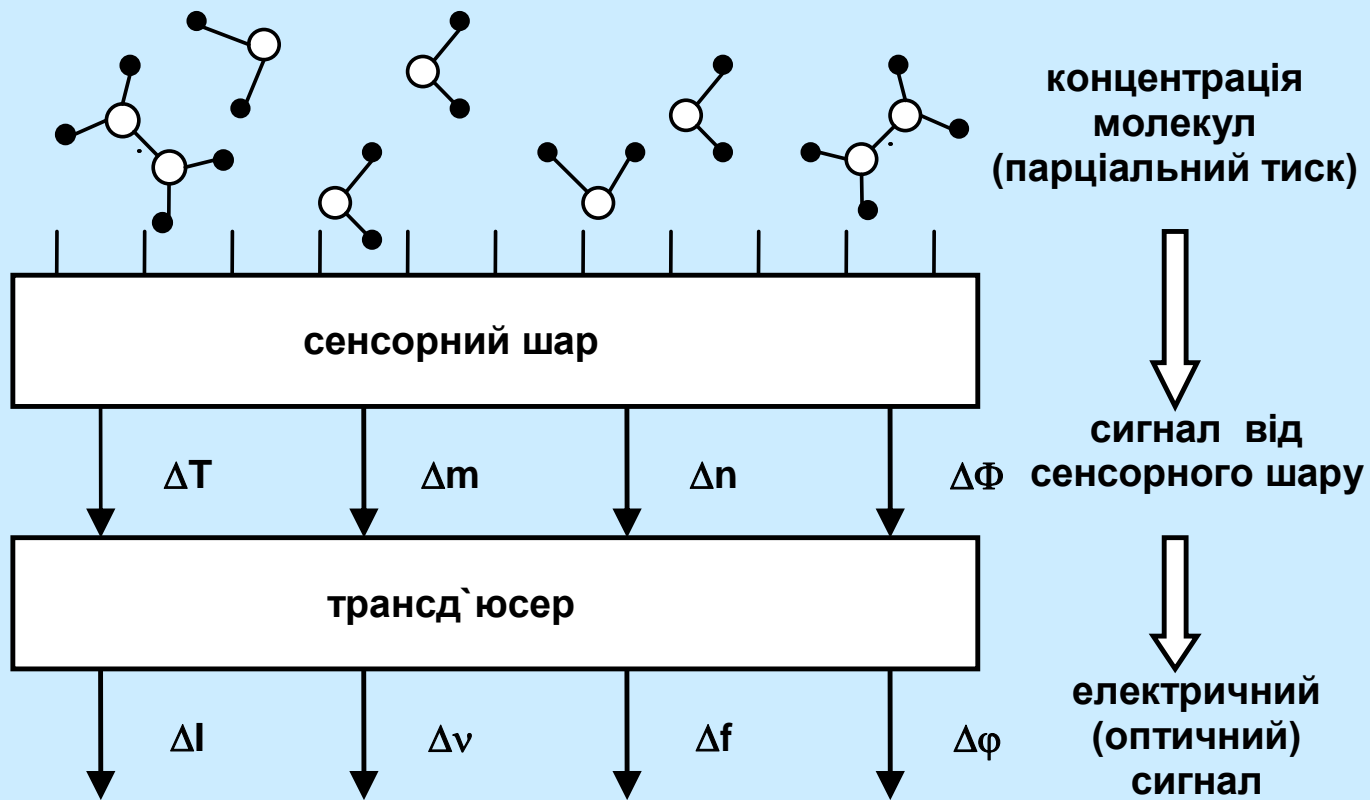




**АДСОРБЦІЙНО-ДЕСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ.  
ВИКОРИСТАННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ.  
БАЗОВІ ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ТРАНСДЬЮСЕРІВ.**

Проф. В.А.Скришевський

# Схема, яка пояснює принцип дії хімічного сенсора



# АДСОРБЦІЙНО-ДЕСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

Робота сенсора базується на використанні явища **адсорбції** частинок на поверхні (лат. **ad** – на, **sorbeo** – поглинаю).

**Адсорбат** – це молекули газу чи розчиненої в рідині речовини, які концентруються на поверхні твердого тіла (**адсорбент**)

## Міжатомна взаємодія:

Различают химические (или валентные) и физические (невалентные) М. в. К первым относят ковалентные (или гомополярные, обменные или донорно-акценторные), ионные (или гетерополярные) и металлические М. в. Ко вторым — ван-дер-ваальсовы М. в., включающие эл.-статич. взаимодействия мультиполей, поляризационные (индукционные и дисперсионные), релятивистские магн. и запаздывающие эл.-магн. М. в. По

## Фізична адсорбція:

сили міжмолекулярної взаємодії (водневий зв'язок, сила Ван дер Ваальса, молекули захоплені в порах), **які не супроводжуються суттєвою зміною електронної структури молекул адсорбату.**

## Хімічна адсорбція:

між атомами (молекулами) адсорбату та адсорбенту відбувається обмін електронами та **утворюється хімічний зв'язок.**

# ФІЗИЧНА АДСОРБЦІЯ

**ВОДОРОДНА СВЯЗЬ** — тип связи между атомами, промежуточный между валентным и невалентным *межатомным взаимодействием*. В. с. может образоваться при наличии атома Н между двумя эл.-отрицат. атомами — F, N или O, причём с одним из этих двух атомов атом водорода связан *ковалентной связью*.

Природа В. с. состоит в том, что электронная плотность на линии связи O—H (N—H и т. д.) смещается к более эл.-отрицат. атому O (N и т. д.). При этом протон водорода «оголяется», что способствует сближению эл.-отрицат. атомов соседних молекул. В результате расстояния O...O и N...O в В. с. O—H...O и N—H...O оказываются примерно равными сумме ван-дер-ваальсовых *атомных радиусов*, т. е. эл.-отрицат. атомы в кристаллах сближаются так, как будто бы атома водорода между ними нет.

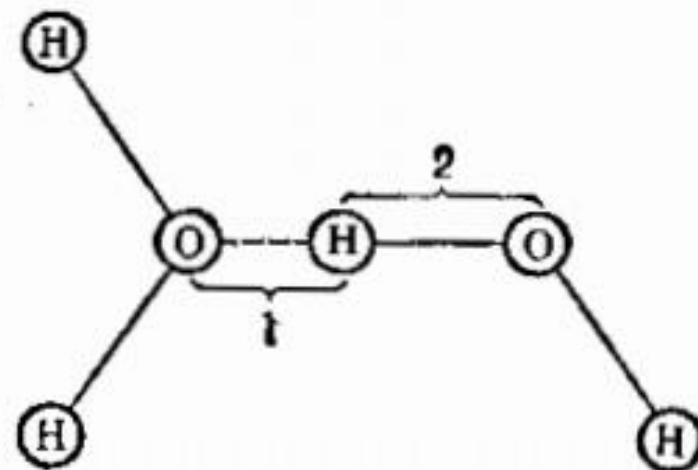
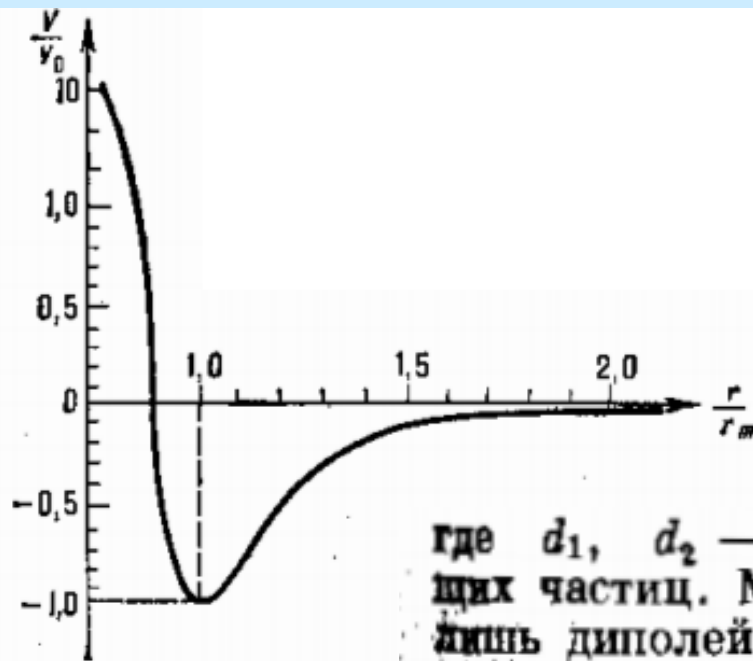
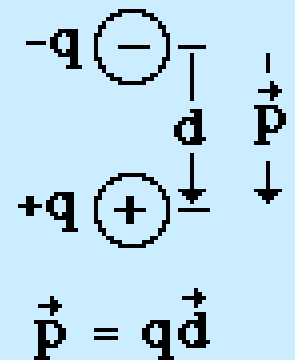


Рис. 1. Схема водородной связи в димере воды: 1 — нековалентная водородная межмолекулярная связь; 2 — ковалентная связь H—O.

Наличием В. с. обусловлено своеобразие структуры и физ. свойств воды и водных растворов. Кристаллич. структура льда, существующая при обычных условиях, представляет собой ажурную сетку В. с., в которой имеется большое кол-во пустот. При плавлении льда эти пустоты частично заполняются молекулами воды, и потому плотность воды выше плотности льда.

# Взаємодія Ван дер Ваальса

Физические (ван-дер-ваальсовы) М. в. целиком описывают взаимодействие атомов благородных газов, век-рых органич. соединений и, кроме того, вносят вклад во взаимодействия др. типов. Электрич. взаимодействие мультиполей приводит к т. в. ориентац-онному взаимодействию, описываемому  $\Phi$ -лой



где  $d_1, d_2$  — дипольные моменты взаимодействующих частиц. М. в. не ограничивается взаимодействием лишь диполей.

$$V(r) \sim -A \frac{d_1^2 d_2^2}{r^6} + B \frac{d_1^2 d_2^2}{r^{12}}$$

Тип межатомного взаимодействия	Энергия взаимодействия, ккал/моль	Равновесное межатомное расстояние, Å	
		АВ	НА
Ван-дер-ваальсово взаимодействие . . . . .	0,01—0,1	3—4	—
Н-связь:			
слабая . . . . .	0,1—1,0	3,0—3,5	2,0—2,5
средняя . . . . .	5,0—15,0	2,7—3,0	1,7—2,0
сильная . . . . .	20—60	2,2—2,5	1,1—1,2
Химическая связь . . . . .	40—200	1,0—2,0	—

## ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ (ковалентна)

Химические М. в. К о в а л е н т н о в. М. в. имеет направленный, локализованный и насыщенный характер. При образовании хим. ковалентной связи происходят обобществление и концентрирование пар электронов на молекулярной орбитали, к-рая имеет про-

странств. фиксацию относительно связывающихся атомов. В образованной общей орбитали обобществлённые электроны могли первоначально принадлежать обоим атомам (образование  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  и др.) либо, при возникновении донорно-акцепторной связи, только одному из атомов — донору, свободная же орбиталь принадлежит второму атому — акцептору. В качестве доноров или акцепторов могут служить целые группы атомов. Молекулы с ковалентной связью обычно полярные, т. е. имеют пост. электр. дипольный момент.

$$V(r) = \frac{V_0}{m - \alpha r} \left[ \frac{\alpha r_0^{m+1}}{r^m} + m e^{\alpha(r-r_0)} \right],$$

где подгоночные параметры  $\alpha \sim 0,3 \text{ \AA}$ ,  $m = 4$ ; координаты минимума потенциала  $V_0$  и  $r_0$  определяются конкретными взаимодействующими атомами. Первое слагаемое в (1) связано с притяжением, второе — с отталкиванием [В. Гайтлер (W. Heitler) и Ф. Лондон (F. London), 1927].



## ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ (іонна)

Ионное М. в. вызвано смещением валентных электронов одного атома (аниона) к другому (катиону), между к-рыми возникает эл.-статич. притяжение. Примеры ионных связей — М. в. в галогенидах щелочных металлов. Эти связи нелокализованные и ненасыщаемые. Потенциал ионного М. в. определяется ф-лой

$$V(r) = V_0 \frac{n m}{n - m} \left[ \frac{1}{n} \left( \frac{r_0}{r} \right)^n - \frac{1}{m} \left( \frac{r_0}{r} \right)^m \right]$$

где  $n = 6-9$ ,  $m = 1$ ; остальные подгоночные параметры зависят от взаимодействующих атомов. Т. к. чисто ионного или ковалентного М. в. не существует, для оценки ионной составляющей в ионно-ковалентной связи вводят параметр электроотрицательность атомов элементов, к-рый определяется полусуммой потенциала ионизации и сродства к электрону. Разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов примерно равна доле ионной составляющей в М. в.

# Кількісна характеристика адсорбції

$\Gamma$

*надлишок адсорбату, який припадає на одиницю площі поверхневого шару, якщо порівняти з кількістю адсорбату в одиниці об'єму адсорбенту*

$\Gamma_{\infty}$

*максимально можлива величина моношарової адсорбції*

$$\theta = \Gamma / \Gamma_{\infty}$$

*ступінь покриття поверхні*

При фізичній адсорбції кількість теплоти менше **15 кДж/моль**;  
при хемосорбції теплота, що виділяється, може змінюватись у діапазоні **15–200 кДж/моль**.

Проте у випадку дисоціативної адсорбції може спостерігатися поглинання теплоти

## Швидкість процесів адсорбції

$$\frac{dN}{dt} = Ae^{-\alpha N}$$

де ***N*** – кількість адсорбованої речовини, ***A*** та ***α*** – постійні, які залежать від температури.

Якщо *N*- росте, то швидкість адсорбції падає !

Зворотний до адсорбції процес, при якому адсорбовані частинки залишають поверхню адсорбенту, називається **десорбцією** (завдяки коливальному руху адсорбованих молекул уздовж напрямку дії сили тяжіння між адсорбатом та адсорбентом).

Період таких коливань ~  **$10^{-13}$  с (ІЧ діапазон)**

Середня тривалість часу, який частинка перебуває в адсорбованому стані за рівноважних умов

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}}$$

де  $Q$  – теплота адсорбції,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – абсолютна температура

адсорбція має місце в тому випадку, коли  $\tau$  досягає величини кількох періодів коливань адсорбованої молекули – час, за який між молекулою та поверхнею встановлюється рівновага  $\tau$  росте, якщо  $Q$  росте та  $T$  падає

Типовий час: фізичної адсорбції –  $10^{-12}$ – $10^{-6}$  с,  
хемосорбції – більше  $10^2$  с.

**Хімічні сенсори- повільні!!!**

## Моделі, які описують процеси адсорбції:

- модель центрної чи локалізованої адсорбції, згідно з якою на поверхні адсорбенту існують центри адсорбції, тобто певні ділянки поверхні на яких утворюється сильний адсорбційний зв'язок або розподілені по поверхні двомірні комірки зі слабким адсорбційним полем сил міжмолекулярної взаємодії. В останньому випадку вважається, що існує щільна упаковка молекул адсорбату на поверхні в межах цих комірок;
- модель двовимірної фази, в якій адсорбований моношар є неідеальним двовимірним газом;
- потенціальна модель, яка базується на існуванні потенціального поля поверхні твердого тіла, в якому адсорбований газ стиснуто поблизу його поверхні та розріджено в зовнішніх шарах.

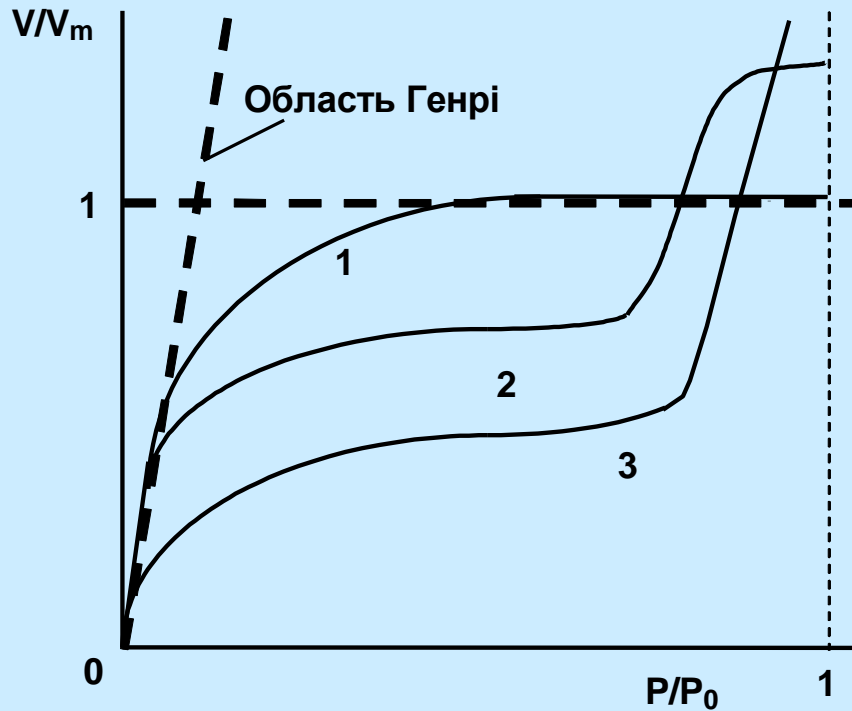
Основним термодинамічним рівнянням, яке описує адсорбцію, є **рівняння Гіббса**:

$$\Gamma = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu}\right)_T$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг на межі поділу,  $\mu$  – хімічний потенціал адсорбату

# Ізотерми адсорбції Ленгмюра

ізотерми адсорбції описують залежності кількості адсорбованої речовини від тиску  $P$  чи концентрації адсорбату  $N$  при постійній  $T$



Приклади ізотерм для моношарової (1) і багат шарової (2, 3) адсорбції

**Ленгмюр:** прирівняв швидкості адсорбції та десорбції за умови енергетично однорідних поверхонь адсорбенту та за відсутності на поверхні латеральної взаємодії адсорбованих молекул

ступінь покриття поверхні:

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

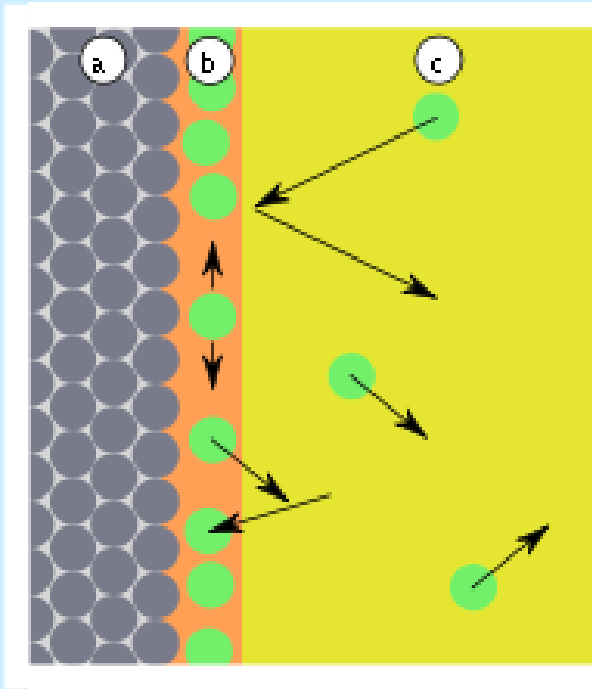
$b$  — константа, яка залежить від температури та типу взаємодії адсорбат–адсорбент

При малих значеннях  $P$ :

$$bP \ll 1, \quad \theta \approx bP$$

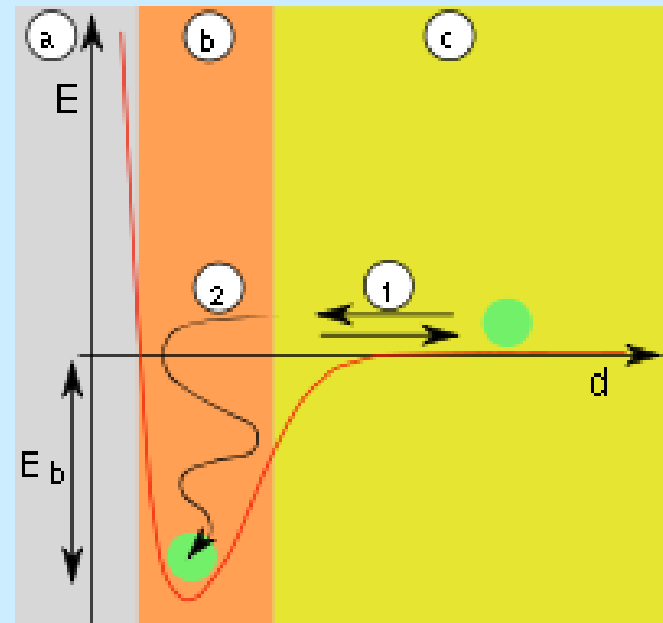
ізотерма має лінійну ділянку (**область Генрі**)

## Образование монослоя



а) адсорбент, б) адсорбат,  
с) адсорбтив (газовая фаза или раствор)

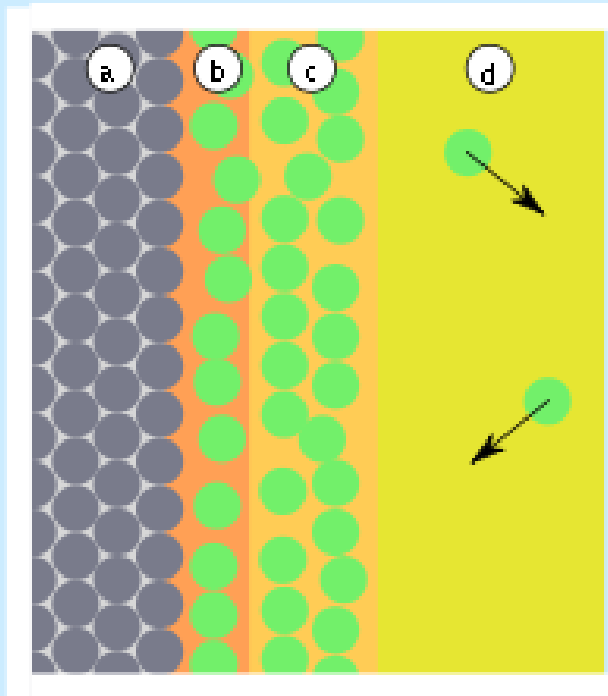
## Энергетическая диаграмма



а) адсорбент, б) адсорбат, с) газовая фаза, d - расстояние, E - энергия,  $E_b$  - энергия адсорбции, (1) десорбция, (2) адсорбция

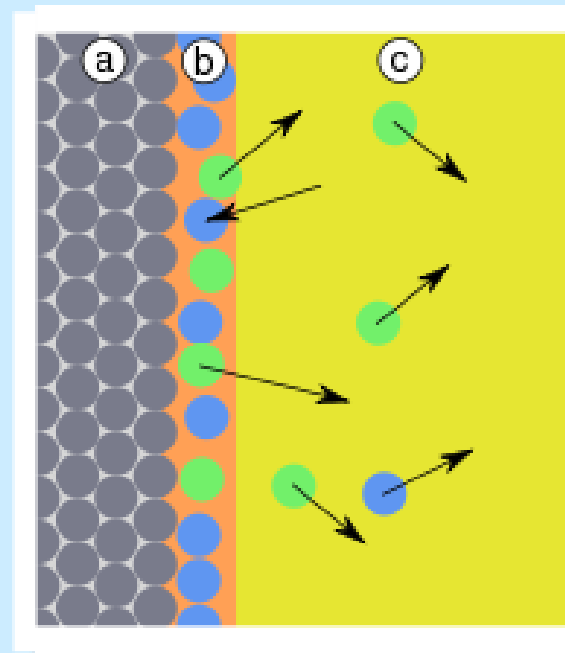


## Поликонденсация



a) адсорбент, b) адсорбат,  
c) конденсат, d) адсорбтив  
(газовая фаза или раствор)

## Избирательная адсорбция



a) адсорбент, b) адсорбат,  
c) адсорбтивы (газовая фаза  
или раствор): показана  
преимущественная  
адсорбция частиц голубого  
цвета

# Теорія Брунауера – Емметта – Теллера (БЕТ)

модель локалізованої адсорбції з центрами у вигляді двовимірних комірок і відсутності латеральної взаємодії

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

де  $P_0$  – тиск насиченої пари адсорбату,  $V$  – об'єм адсорбованого газу,  $V_m$  – об'єм газу, необхідний для утворення моношару, постійна  $C$ :

$$C = g e^{\frac{Q-Q_c}{RT}}$$

де  $Q_c$  – теплота конденсації,  $g \approx 1$  – статистичний множник

При малих відносних тисках  $P/P_0 \ll 1$

Рівняння переходить у рівняння Ленгмюра

$$V/V_m = \theta = bP/(1+bP) \quad b = C/P_0$$

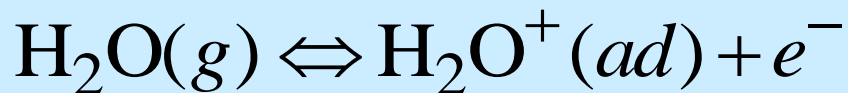
Якщо відомі значення площі поперечного перерізу молекул адсорбату, які знаходяться на поверхні, то за формулою БЕТ можна розрахувати площу поверхні твердого адсорбенту. Використання адсорбатів ксенону, криптону чи етану при  $T = -195$  °C дозволяє виміряти площу поверхні поруватого адсорбенту.

# МЕХАНІЗМИ АДСОРБЦІЇ ВОДИ

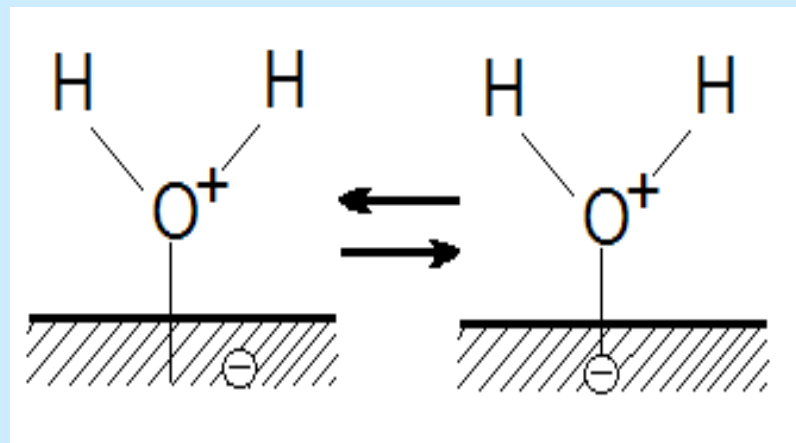
Вода є **слабким електролітом** з можливою слабкою дисоціацією:



**недисоціативна** молекул води з **адсорбція** інжекцією електрона в оксид:



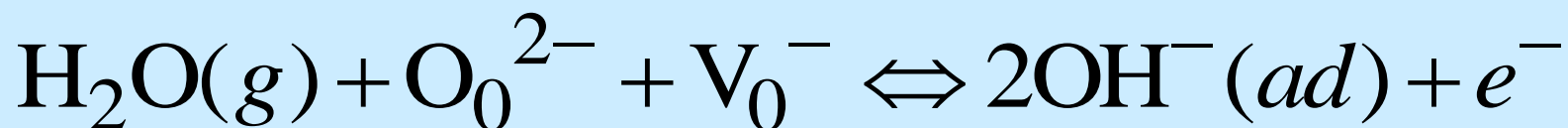
$$[\text{H}_2\text{O}^+] = [e^-]$$



Модель адсорбції молекули води для слабкого (а) та сильного (б) зв'язку

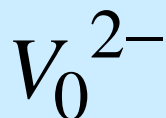
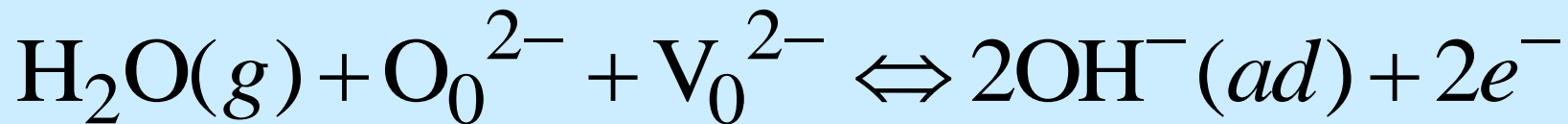
# МЕХАНІЗМИ АДСОРБЦІЇ ВОДИ

**дисоціативна хімічна адсорбція**, коли молекула води взаємодіє з киснем ґратки адсорбенту (для оксидів), що веде до інжекції одного електрона в оксид:



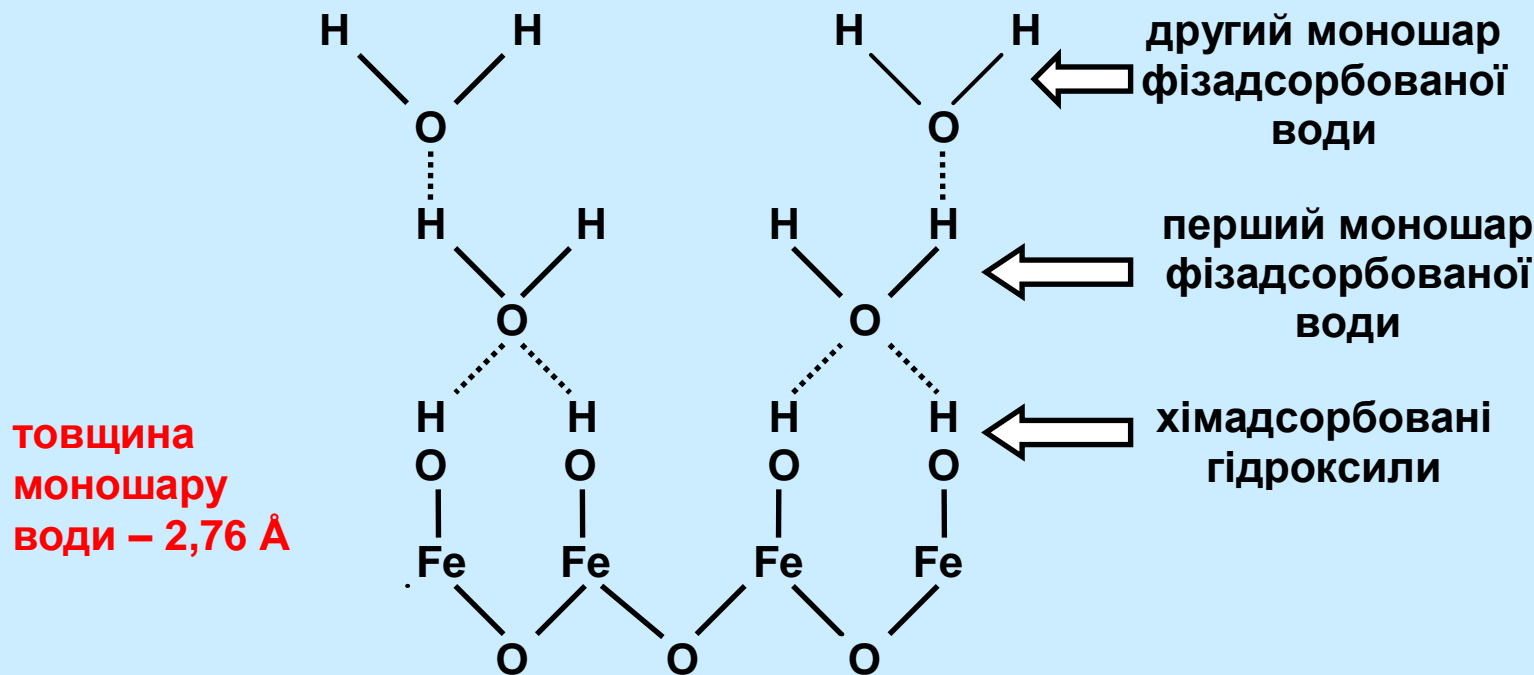
вакансія кисню, яка захопила електрон

**дисоціативна адсорбція** з інжекцією двох електронів в оксид:



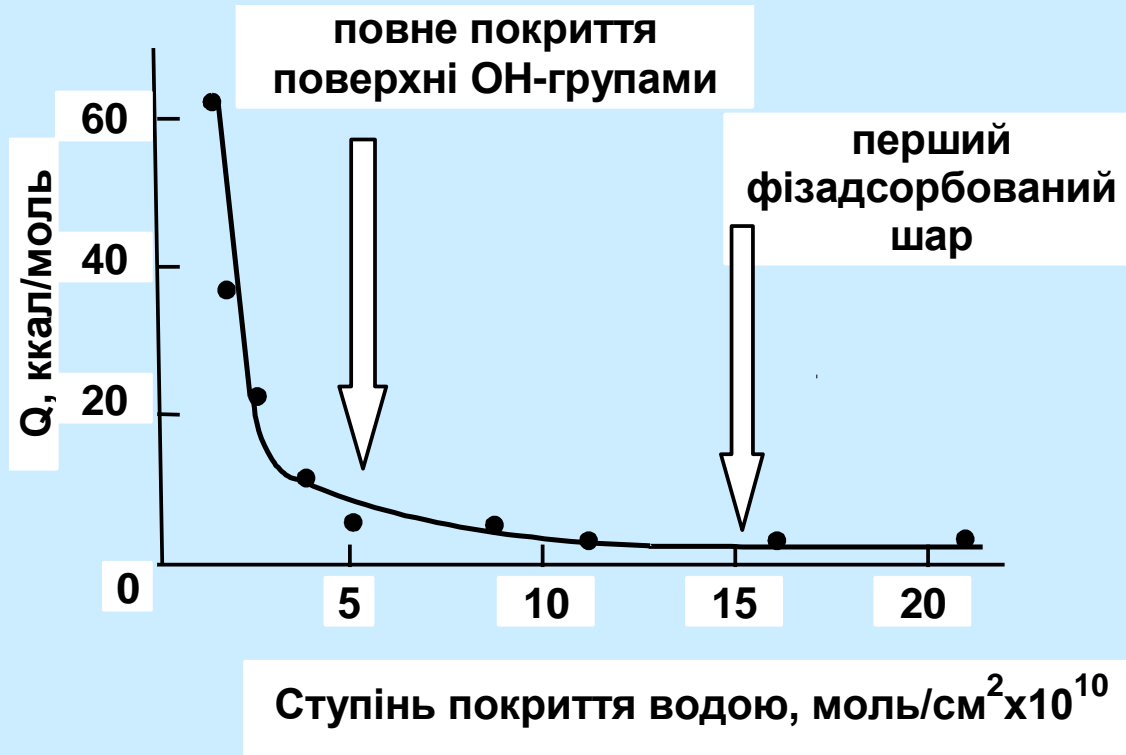
вакансія кисню, яка захопила 2 електрони.

## Схематичне зображення процесу адсорбції молекул води на поверхні $\text{Fe}_2\text{O}_3$



Якщо пара води хемосорбується на поверхні оксиду за дисоціативним механізмом, то утворюються два поверхневих гідроксили з кожної молекули води, тобто одна гідроксильна група адсорбується на катіоні металу, а протон формує другу гідроксильну групу із сусіднім іоном  $\text{O}^{2-}$

## Залежність теплоти адсорбції молекул води $Q$ від ступеня покриття поверхні метал-оксиду



Перший шар фізично адсорбованих молекул води на поверхні метал–оксиду, який вкрито гідроксилами, утворюється за рахунок подвійного водневого зв'язку з однією молекулою води. Наступні кілька шарів фізично адсорбованих молекул води мають льодоподібну структуру із формуванням рідинноподібного адсорбату. Із зростанням ступеня покриття водою поверхні адсорбенту зменшується величина теплоти адсорбції

При великих концентраціях газу для даної температури може відбуватися конденсація адсорбату в капілярах (для пористого адсорбенту).

За формулою Кельвіна, умова капілярної конденсації в порах

$$\frac{2\sigma}{a} \cos \theta_s = -\frac{RT}{V} \ln \frac{P}{P_0}$$

$\sigma$  – поверхневий натяг,  $a$  – радіус пор,  $V$  – молярний об'єм рідкого адсорбату при температурі  $T$ ,  $P/P_0$  – відносний тиск,  $\theta_s$  – кут змочуваності стінок капіляра адсорбатом.

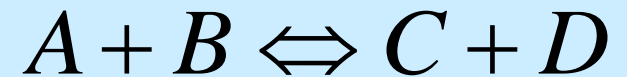
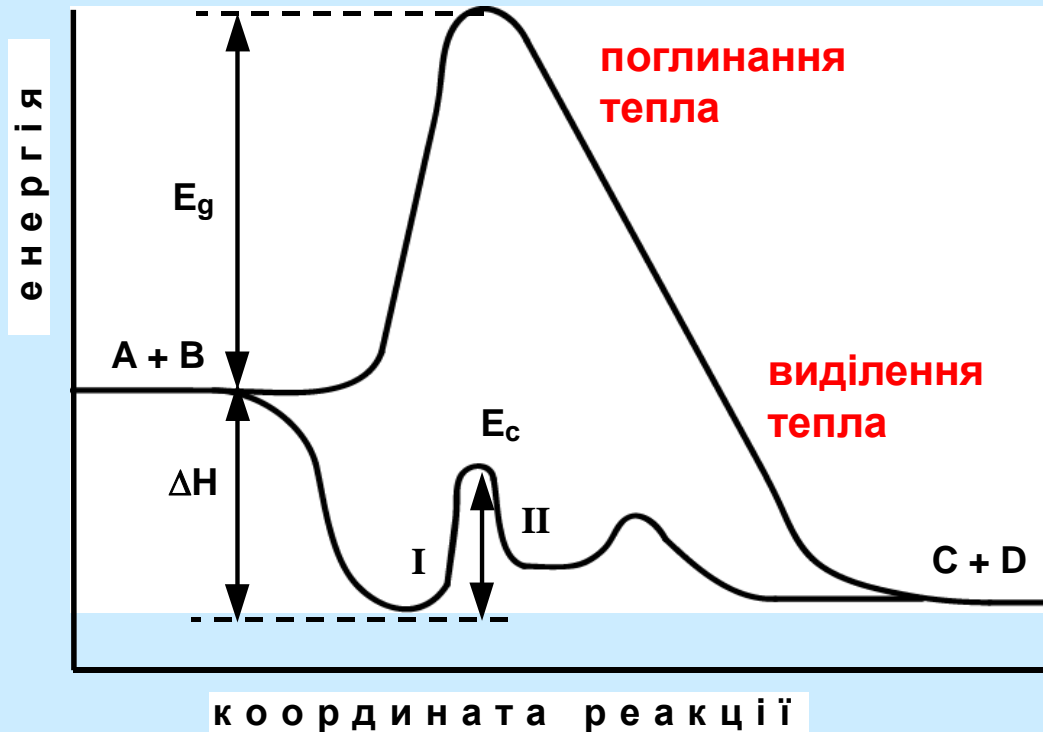
при адсорбції води в поруватий кремній з радіусом пор  $3 \times 10^{-9}$  м конденсація відбувається при відносній вологості RH

$$(RH = 100P / P_0) = 75 \%$$

$$\sigma = 7,3 \times 10^{-2} \text{ Н/м}, V = 1,8 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль при кімнатній температурі}$$

# ВИКОРИСТАННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ

**Каталізатори** – це матеріали, які підвищують швидкість хімічної реакції без зміни її результатів. За присутності каталізатора швидкість хімічної реакції зростає за рахунок зниження активаційної енергії реакції.



Інтенсивність цієї реакції:

$$r = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma [D]^\delta$$

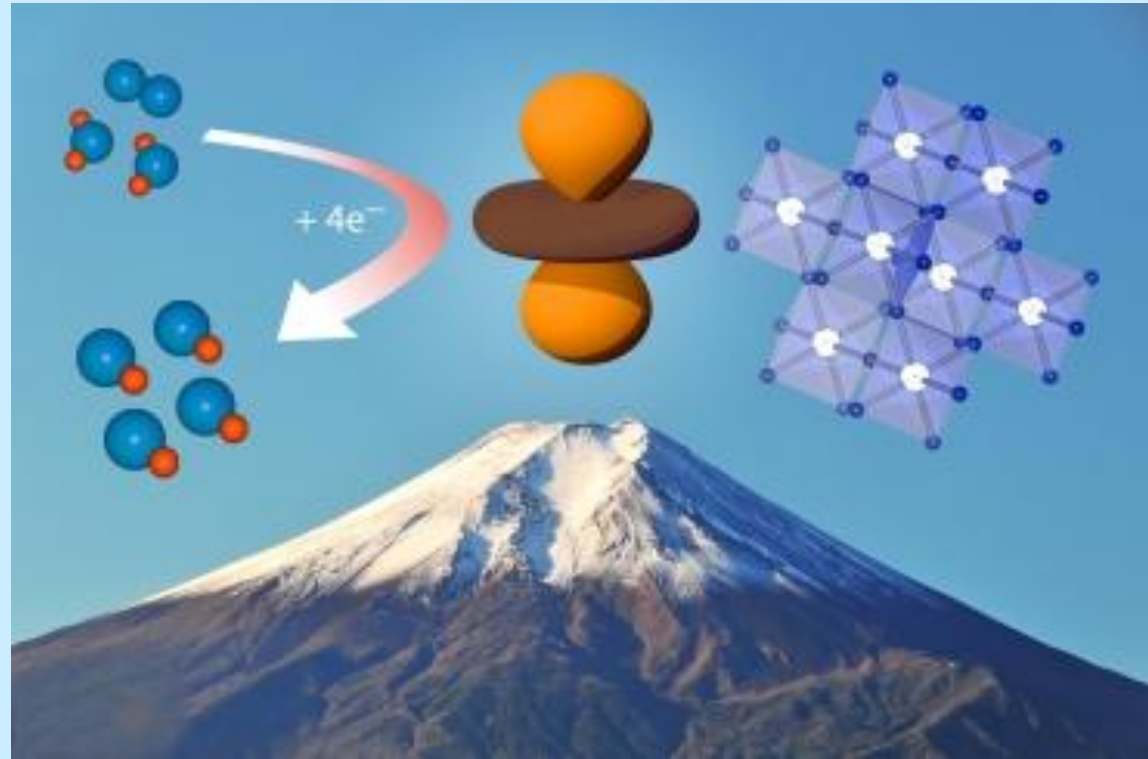
$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

Енергетична конфігураційна діаграма для реакції

**Активаційна енергія:**  $E_g$  – реакція для гомогенної газової фази,  
 $E_c$  – гетерогенна каталітична реакція



# How to choose a catalyst



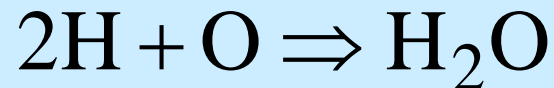
This diagram illustrates the way the **electronic configuration of metal ions can control the activity of metal oxides for oxygen reduction**, varying it by a factor of at least **10,000 times**. This can serve as a design principle (symbolized as a “volcano plot”) to screen metal oxide candidates and accelerate the development of efficient fuel cells, metal-air batteries and other energy storage technologies.

## **П'ять факторів, що впливають на визначення ефективності каталітичної реакції:**

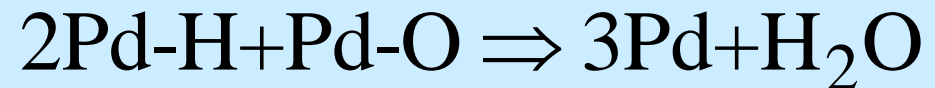
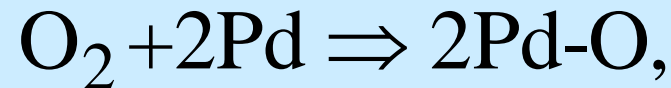
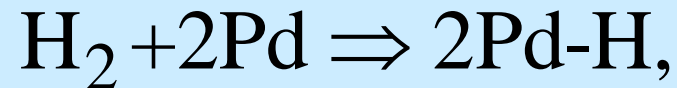
- транспорт газів до поверхні твердого тіла;
- адсорбція газів на поверхні твердого тіла;
- реакція між адсорбованими частинками та/чи з поверхнею твердого тіла;
- десорбція поверхневих частинок і продуктів реакцій;
- транспорт газоподібних реагентів і продуктів від поверхні.

# Адсорбція водню в кисневій атмосфері на поверхню твердого тіла (для водневого двигуна)

Без каталізатора



За присутності каталізатора

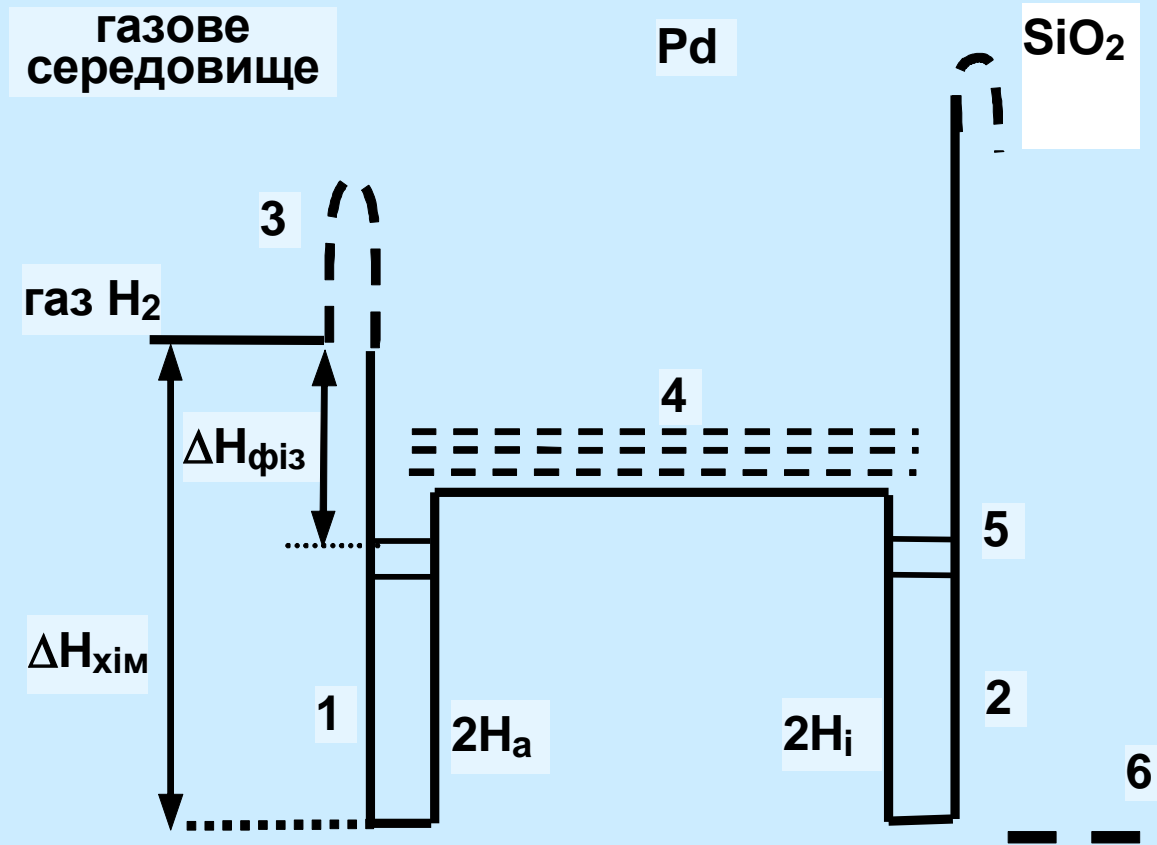


Реакції 1,2- ендотермічні,  
3- екзотермічна

перші дві реакції потребують  
значно менше енергії !!!

**Молекули водню розчиняються в Pd, перебудовують свою електронну структуру й легко утворюють зв'язок Pd-H**

## Енергетична діаграма



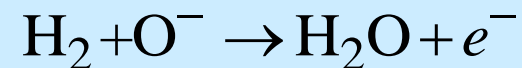
Енергетична конфігураційна діаграма для адсорбції молекул  $H_2$  у системі  $Pd-SiO_2$ . Показано: вузли хемосорбції на поверхні  $Pd$  і в інтерфейсі  $Pd-SiO_2$ , які мають однакові властивості (1 та 2); додатковий потенціальний бар'єр для дисоціації  $H_2$  через адсорбовані на поверхні  $Pd$  молекули  $O_2$  (3); вузли об'ємної адсорбції в  $Pd$ , які заповнюються при низьких температурах і високих концентраціях  $H_2$ , (4); вузли фізадсорбції водню (5), рівні іонів оксиду (6)

## Енергія хемосорбції газів на поверхні металів

Газ	Метал	$\Delta H$ (ккал/моль)	Газ	Метал	$\Delta H$ (ккал/моль)
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>W</b>	<b>194</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>Rh</b>	<b>28</b>
	<b>Mo</b>	<b>172</b>		<b>Pd</b>	<b>26</b>
	<b>Rh</b>	<b>118</b>		<b>Mn</b>	<b>17</b>
	<b>Pd</b>	<b>67</b>		<b>N<sub>2</sub></b>	<b>W</b>
<b>Pt</b>	<b>70</b>	<b>Ta</b>	<b>140</b>		
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>Ta</b>	<b>45</b>	<b>Fe</b>		<b>70</b>
	<b>W</b>	<b>45</b>	<b>CO</b>	<b>Ti</b>	<b>153</b>
	<b>Cr</b>	<b>45</b>		<b>W</b>	<b>82</b>
	<b>Mo</b>	<b>40</b>		<b>Ni</b>	<b>42</b>
	<b>Ni</b>	<b>30</b>		<b>Fe</b>	<b>46</b>
<b>Fe</b>	<b>32</b>				

# БАЗОВІ ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ТРАНСДЬЮСЕРІВ

Яка фізична величина змінюється	Тип трансдюсера	Приклади сенсорної структури
Опір $\Delta R$ або імпеданс $\Delta Z$	Електричний (2-, 3-, 4-електродний)	Метал-оксидний напівпровідник, органічний напівпровідник, нанокристалічний напівпровідник
Ємність, $\Delta C$	Електричний (інтегрована ємність)	Метал-діелектрик (оксид)-напівпровідник (МДН, МОН)
Робота виходу, $\Delta \Phi$	Електричний (польова структура, метод Кельвіна)	GazFET, бар'єр Шотткі, МДН, МОН



$$e\varphi_{Bn} = e(\varphi_m - \chi)$$

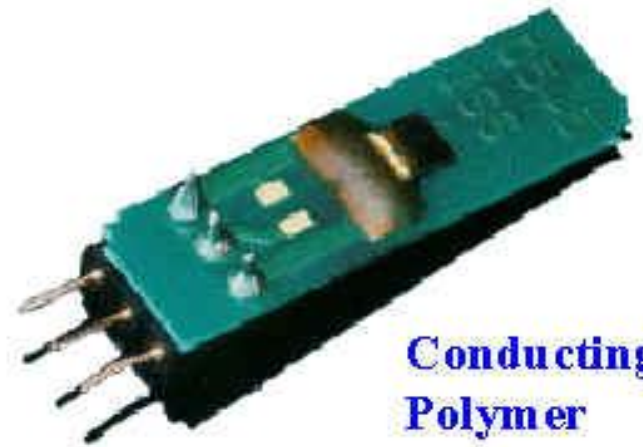
# БАЗОВІ ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ТРАНСДЬЮСЕРІВ

Маса, $\Delta m$	П'єзоелектричний	Кварцовий мікробаланс ( <b>QMB</b> ), поверхнева акустична хвиля ( <b>SAW</b> )
Температура, $\Delta T$	Калориметричний	Пелістор, термопара, терморезистор
Оптичне поглинання, коефіцієнт відбиття, оптична товщина $nd$	Спектрофотометричний, еліпсометричний	Нанокремній, кварцове оптоволокно, інтерференційний фільтр, поверхневий плазмонний резонанс
Параметри люмінесценції	Люмінесцентний	Нанокремній, оптод

# Приклади сенсорних структур



**Metal-Oxide  
Semiconductor**



**Conducting  
Polymer**



**Quartz Microbalance**



# Lab-on-a-Chip

(Body Fluid In; Answer Out)

