

УДК 548.5.01; 538.975

ОСОБЕННОСТИ ПРОТОННОГО ТРАНСПОРТА В ПОРИСТОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ С АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДОЙ

Ф. А. Королев¹, С. Н. Козлов¹, А. С. Прохоров

Методом импедансной спектроскопии зарегистрирован фазовый переход вода–лед в пленках пористого оксида алюминия с порами различных размеров. Построена электрическая эквивалентная схема исследуемых структур. Установлено, что энергия активации протонного транспорта по воде, заключенной в поры оксида алюминия, в области низких температур превышает примерно в 4 раза энергию активации протонного транспорта при высоких температурах. Выявлено влияние размеров пор на процессы транспорта протонов по воде, заключенной в поры твердотельной матрицы.

Вода в ограниченных пространственных областях привлекает в последние годы все возрастающее внимание исследователей [1–3]. Во многих практически важных ситуациях вода оказывается заключенной в малые объемы, например, в пористых материалах, в биологических объектах (в клетках, макромолекулах), мембранах топливных элементов. Установлено, что структура и динамика воды в ограниченном пространстве претерпевают существенные изменения по сравнению с “объемной” водой [4, 5], что проявляется, в частности, в процессах электрического транспорта [6]. Электрический транспорт по такой воде представляет особый интерес в связи с аномально высокой подвижностью протонов, сопоставимой по величине с подвижностью электронов в твердых телах. Поэтому имеются перспективы практического использования

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет 119992, Москва, Россия.

устройств, включающих в качестве активных элементов молекулы воды. Некоторые из таких устройств уже реализованы – например, протонные мембраны топливных элементов [7], полимерные электролиты [8], газовые сенсоры [9]. Важную роль протонный транспорт играет в биоэнергетике [10].

Целью настоящей работы являлось исследование зарядового транспорта в пористом диэлектрике с адсорбированной водой в области температур 250 – 290 К. Особое внимание уделяется наименее изученному явлению – изменению параметров зарядового транспорта по адсорбированной воде вблизи фазового перехода вода–лед.

В качестве диэлектрической матрицы выбран пористый оксид алюминия ($\text{por-Al}_2\text{O}_3$) – удобный модельный объект для исследований, поскольку поры в $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ калиброваны по диаметрам и ориентированы строго перпендикулярно поверхности, что облегчает проникновение молекул воды в глубь пор.

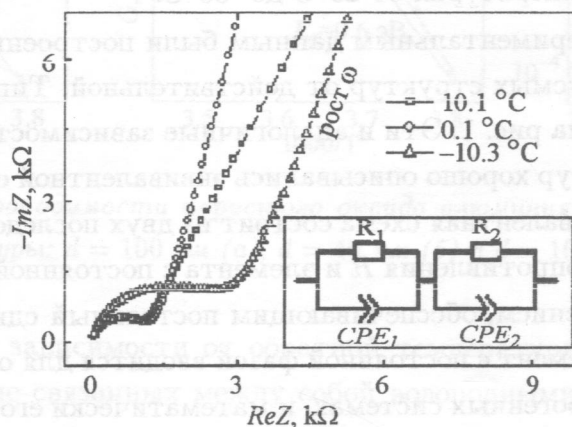


Рис. 1. Зависимости мнимой части импеданса структуры $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ с адсорбированной водой от действительной. Диаметр пор $d = 40$ нм. На вставке: эквивалентная электрическая схема исследованных структур.

В экспериментах использовались пленки пористого оксида алюминия с порами диаметром от 10 до 100 нм. Образцы $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ были получены путем двухступенчатого анодирования тонкой алюминиевой фольги в электролитах двух типов: серной и шавелевой кислотах. Анодное напряжение при изготовлении образцов составляло 10 – 60 В, а температура 2°C. В ходе первого анодирования в результате процесса самоорганизации в образующемся на поверхности алюминия тонком окисном слое образуется система гексагонально упорядоченных пор, которая служит маской при втором анодировании.

Удаление оксидного слоя происходит при травлении в растворе фосфорной и хромовой кислот при температуре 60°C в течение трех часов. После второго анодирования, проходящего при тех же условиях, окончательно формируется система упорядоченных строго ориентированных пор одинакового диаметра. Толщины полученных пористых слоев составляли 7 – 42 мкм. Роль одного из контактов к пористому оксиду выполняла алюминиевая фольга. Верхний контакт был выполнен из серебряной пасты. Пористость верхнего контакта обеспечивала свободный доступ молекул из окружающей среды в слой оксида. Для проведения измерений исследуемые образцы помещали в криостат, куда после предварительной откачки до уровня вакуума 10^{-3} мм рт. ст. напускались насыщенные пары воды. Перед началом измерений образцы длительное время выдерживались в насыщенных парах воды до стабилизации их электрофизических свойств. Импеданс-спектры снимались на автоматизированном импеданс-анализаторе НР 4192А в диапазоне частот 5 – 13 МГц при амплитуде возбуждающего сигнала 50 мВ. Измерения проводились при температурах от 20°C до -50°C.

По полученным экспериментальным данным были построены зависимости мнимой части импеданса исследуемых структур от действительной. Типичные примеры таких зависимостей показаны на рис. 1. Эти и аналогичные зависимости для всех образцов во всем диапазоне температур хорошо описывались эквивалентной схемой, представленной на вставке к рис. 1. Эквивалентная схема состоит из двух последовательно соединенных параллельных цепочек сопротивления R и элемента с постоянной фазой, т.е. элемента с комплексным сопротивлением, обеспечивающим постоянный сдвиг фаз между током и напряжением (CPE). Элемент с постоянной фазой вводится для описания дисперсии физических величин в гетерогенных системах, и математически его импеданс описывается формулой [11]:

$$Z_{срe} = B_n^{-1}(i\omega)^{-n}, \quad (1)$$

где ω – циклическая частота, B_n – константа для данных условий эксперимента, показатель степени n принимает значения от 0 до 1 в зависимости от гетерогенности среды, в которой происходит процесс переноса заряда. Конкретные значения параметров, входящих в состав эквивалентной схемы, определялись путем компьютерного моделирования при помощи программы ZView2.

На зависимостях мнимой части импеданса от действительной (рис. 1) имеются две ярко выраженные области. Деформированные полуокружности в области высоких частот образует первая параллельная цепочка, составленная из R_1 и CPE_1 , которая определяет электрические свойства “объема” пористых слоев с адсорбированными моле-

кулами H_2O . Поскольку при вакуумировании образцов их проводимость падает на 2–3 порядка, естественно связать цепочку $R_1 - CPE_1$ с протонной проводимостью по конденсированной в порах воде. Низкочастотные “хвосты”, описывающиеся в эквивалентной схеме второй цепочкой, характеризуют электрические свойства приконтактных областей исследованных структур. Наличие низкочастотных “хвостов” является следствием образования пространственного заряда вблизи электродов из-за ионной миграции по слою адсорбированной воды к электродам. Поскольку релаксация процесса ионной миграции протекает достаточно медленно, он доминирует в импедансе при низких частотах.

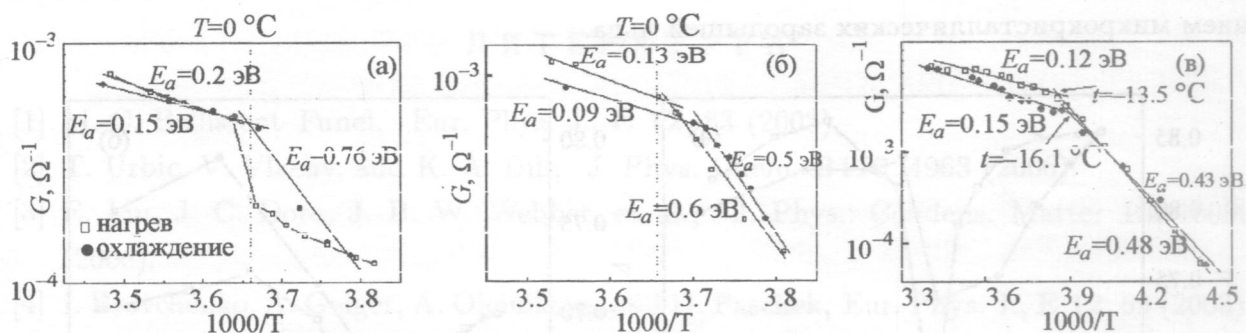


Рис. 2. Зависимости проводимости пористого оксида алюминия с адсорбированной водой от обратной температуры: $d = 100$ нм (а), $d = 40$ нм (б) и $d = 10$ нм (в).

На рис. 2 показаны зависимости от обратной температуры протонной проводимости $G = R_1^{-1}$ по системе связанных между собой водородными связями молекул воды. Отметим, что температура фазового перехода вода–лед в порах диаметром 100 нм практически такая же, как для “объемной” воды (рис. 2а). Для образца с порами диаметром 40 нм скачок энергии активации наблюдался при $-2 - -4^\circ\text{C}$, а для оксида с порами диаметром 10 нм – существенно ниже ($-13 - -14^\circ\text{C}$) – см. рис. 2б, в. Расчет понижения температуры фазового перехода вода–лед в порах (ΔT) по модифицированной формуле Томсона–Кельвина [12] приводит к близким значениям ΔT . При температурах выше температуры фазового перехода величины энергии активации для различных образцов рог- Al_2O_3 приблизительно одинаковы ($E_a = 0.1$ эВ), что близко к значению энергии активации подвижности протонов в воде и энергии одной водородной связи [13]. Увеличение энергии активации проводимости системы рог- Al_2O_3 - H_2O в области температур ниже температуры фазового перехода связано со спецификой транспорта протонов по системе связанных между собой водородными связями молекул воды. Для переда-

чи протона от одной молекулы воды к другой требуется обрыв водородной связи во второй координационной сфере комплекса H_3O^+ , а также изменение пространственной ориентации "принимающей" протон молекулы H_2O . Во льду соответствующий поворот молекулы воды затруднен. Поскольку составной частью процесса транспорта протонов является дипольная релаксация молекул воды, возрастание энергии активации протонного транспорта после замерзания воды в порах свидетельствует о существенном увеличении характерного времени дипольной релаксации в более жесткой структурной сетке льда. Также на этих графиках наблюдается температурный гистерезис (плавление льда происходит при более высоких температурах, нежели кристаллизация воды). Гистерезис объясняется задержкой процесса кристаллизации, связанной с формированием микрокристаллических зародышей льда.



Рис. 3. Температурная зависимость фазы CPE для образцов с диаметрами пор 100 нм (а) и 20 – 25 нм (б).

Интересно, что вблизи температуры фазового перехода вода–лед существенные изменения претерпевают также параметры элемента CPE_1 – см. рис. 3. В частности, параметр n , характеризующий степень неоднородности системы $\text{por-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, достигает минимума при температуре фазового перехода. Это свидетельствует о том, что вблизи фазового перехода вода–лед исследуемые системы становятся наиболее неоднородными из-за одновременного сосуществования микрокристаллических зародышей льда и жидкой фазы. Видно также, что процесс плавления льда при нагреве происходит в более узком температурном диапазоне, чем кристаллизации воды при охлаждении, что связано с конечным временем формирования микрокристаллических зародышей льда. Характерно, что для структур с порами меньших диаметров из-за влияния на фазовый

переход вода–лед гетерогенной поверхности стенок пор диапазон температур, в котором система неоднородна, оказывается более широким.

С точки зрения возможных новых практических применений систем с протонным транспортом отметим, что изменение параметра n вблизи фазового перехода означает, что такие системы в принципе могут использоваться для изменения сдвига фазы между напряжением и током. Обратим внимание также на возможность формирования на базе пористого материала с областями различного радиуса пор “протонного гетероперехода”, в котором энергия активации протонного транспорта претерпевает скачок в области сопряжения пор различных диаметров.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. C. Bellissent-Funel, *Eur. Phys. J.*, **E 12**, 83 (2003).
- [2] T. Urbic, V. Vlachy, and K. A. Dill, *J. Phys. Chem.* **B110**, 4963 (2006).
- [3] F. Liu, J. C. Dore, J. B. W. Webber, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 10009 (2006).
- [4] I. Brovchenko, A. Geiger, A. Oleinikova, and D. Paschek, *Eur. Phys. J.*, **E 12**, 69 (2003).
- [5] P. Gallo, M. Rapinesi, and M. Rovere, *J. Chem. Phys.* **117**, 369 (2002).
- [6] Е. Н. Лукьянова, С. Н. Козлов, В. Н. Демидович, Г. Б. Демидович, *Письма в ЖТФ* **27**, 1 (2001).
- [7] S. Slade, S. A. Campbell, T. R. Ralph, and F. C. J. Walsh, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1556 (2002).
- [8] A. Siu, J. Schmeisser, and S. Holdcroft, *J. Phys. Chem.* **B110**, 6072 (2006).
- [9] G. Garcia-Belmonte, V. Kytin, T. Dittrich, and J. Bisquert, *J. Appl. Phys.* **94**, 5261 (2003).
- [10] P. Brzezinski, *Biochim. Biophys. Acta* **1458**, 1 (2000).
- [11] J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy*. New York, Wiley, 1987.
- [12] A. Schreiber, I. Ketelsen, and G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1185 (2001).
- [13] N. Agmon, *Isr. J. Chem.* **39**, 493 (1999).

Институт общей физики
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 15 июня 2007 г.