

УДК 537.31

© 1990

## О ПРИРОДЕ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ЛЬДЕ

*В. Ф. Петренко, В. А. Чеснаков*

Экспериментально показано, что лед является протонным проводником.

Вопрос о природе носителей заряда в льде (электроны или протоны?) имеет довольно долгую историю. Еще в 1957 г. появилась работа [1], которая к настоящему моменту и считается главным экспериментальным свидетельством в пользу протонов. Идея эксперимента была изящна и проста: при протонном характере проводимости пропускание через лед постоянного тока должно сопровождаться выделением на электродах водорода и кислорода, в противном же случае предпочтение следует отдать электронам.

Такая постановка задачи вызывает необходимость создания специальных электродов. Дело в том, что зарядообмен между льдом и металлом сильно затруднен и постоянный ток в системе металл—лед—металл без создания особых условий [2-4] не протекает. Поэтому авторы [1] использовали прослойки плавиковой кислоты (HF) между льдом и металлическими электродами для установления зарядообмена. Эксперименты проводились при температуре  $-10^{\circ}\text{C}$ . Было показано, что выделяется именно то количество газа, которое соответствует протекшему через лед заряду, и на этой основе был сделан вывод о протонном характере проводимости льда. Этот результат был настолько естествен для большинства исследователей, что не подвергался ревизии, хотя сделать это следовало еще в начале 60-х годов. К этому времени стало известно о значительной роли поверхностной проводимости льда при температурах выше  $-30^{\circ}\text{C}$ . Флетчер [5] объяснил эту аномально высокую электропроводность поверхности льда наличием на ней особого по своим физическим свойствам слоя, который он назвал квазижидким. Слой этот имеет зависящую от температуры толщину (около  $1000 \text{ \AA}$  вблизи  $0^{\circ}\text{C}$ ) и полностью исчезает при  $T \sim -30^{\circ}\text{C}$ . К тому же, учитывая высокую подвижность иона  $\text{H}^+$  в льде, образец льда в этом эксперименте был весьма сильно легирован (из прослойки HF), причем большая часть примеси находилась в границах зерен и на поверхности образца, что также увеличивало проводимость поверхности.

Таким образом, вывод о протонной проводимости можно было бы сделать лишь для особого слоя на поверхности льда, однако в этой работе совершенно не была исследована роль прослоек HF в процессе зарядообмена. То, что эта роль может быть крайне важной, легко понять, мысленно заменив лед в схеме, использованной в [1], например, металлом. При этом получится сэндвич электрод—HF—металл—HF—электрод и нетрудно видеть, что протекание тока и в такой системе также должно сопровождаться выделением водорода. Учитывая к тому же, что HF представляла собой водный раствор (контакт со льдом), количество выделяющегося газа могло соответствовать ожидаемому.

Убежденности исследователей в протонном характере проводимости льда способствовали также косвенные свидетельства, главными из которых являются изотопная зависимость электрических свойств льда

(H → D) [6] и успех теории Жаккара [7], объясняющей электропроводность льда в терминах четырех протонных носителей заряда: ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , дефектов связи  $D$  и  $L$ . Однако выдвинутая в [2, 3] гипотеза об эстафетной электропроводности согласуется с изотопной зависимостью электрических свойств льда и не противоречит экспериментальным следствиям теории Жаккара. В этой гипотезе предполагается, что электропроводность льда обусловлена электронно-протонными носителями заряда: «старыми» (ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  и т. д.) и «новыми» — заряженными радикалами  $\text{H}_3\text{O}^-$  и  $\text{OH}^+$ . Такой набор не противоречит имеющимся экспериментальным данным, но способен к зарядообмену с электронными проводниками без газовой выделения. В этой модели ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ , например, подходит к катоду, принимает электрон, меняет знак, превращаясь в радикал  $\text{H}_3\text{O}^-$ , затем движется к аноду, отдает там электрон, превращаясь в  $\text{H}_3\text{O}^+$ , возвращается к катоду и т. д. Аналогично ведет себя  $\text{OH}^-$  (см. также [4]). Изменение знака заряда носителя при получении — отдаче электрона объясняется тем, что заряд ионов меньше единицы [7, 8].

Таким образом, вопрос о природе носителей заряда в льду оказался открытым и возникла необходимость в новых экспе-

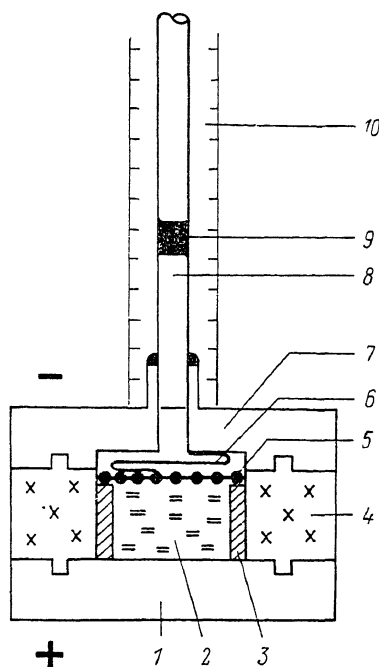


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки.

1 — анод (нижняя крышка ячейки); 2 — лед; 3, 4 — тefлоновые прокладки; 5 — сетчатый катод; 6 — контактная пружина (соединяет катод с 7); 7 — верхняя крышка ячейки; 8 — капилляр; 9 — капля подкрашенного спирта; 10 — линейка с делениями.

риментах, которым и посвящена данная работа. Обнаруженная в последнее время возможность весьма эффективного зарядообмена на границе лед—электронный проводник [2-4] стимулировала наш интерес к этому вопросу, а также дала электроды, необходимые для таких экспериментов.

## 1. Методика экспериментов

Для прямого ответа на поставленный вопрос мы, как и авторы работы [1], использовали измерение объема газов, выделяющихся при пропускании через лед постоянного тока, но при температурах ниже  $-30^\circ\text{C}$ . Электроды готовились по методике, описанной в [4] (замораживание электродов в воде под напряжением в несколько вольт). В процессе приготовления таких электродов мы пропускали через воду заряд  $q \ll 0.1$  Кл, что было существенно меньше заряда, пропускавшегося затем через лед. Это делалось для того, чтобы исключить влияние газов, выделившихся на этой стадии эксперимента.

На рис. 1 показана схема использовавшейся ячейки. Она представляла собой герметичную систему, внутри которой располагался лед с электродами из нержавеющей стали (верхний электрод (катод) сетчатый). Диаметр электродов  $10^{-2}$  м, толщина образца льда  $10^{-3}$  м. Ячейка охлаждалась парами азота с использованием системы терморегуляции. Впаянный стеклянный капилляр ( $\phi = 1$  мм) с капелькой подкрашенного спирта использовался для измерения объема выделившихся газов. Капилляр находился при комнатной температуре. В экспериментах использовалась вода, очищенная (деионизированная) до удельного сопротивления  $\rho = 1.3 \cdot 10^5$  Ом·м в установке AQUAPUR. Измерения газовой выделения проводились при температурах от комнатной (вода) до  $-42^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 показана дисперсионная зависимость проводимости льда, замороженного при различных напряжениях на электродах (методика работы [4]). Интересен тот факт, что существует пороговое напряжение  $U_0 \sim 1.5$  В, ниже которого влияние разности потенциалов, при которой замораживается вода, на электропроводность льда отсутствует. Стоит также отметить, что в этих экспериментах влияние электрического напряжения на свойства льда было обратимым: если образец, замороженный при  $U > U_0$ , расплавить и вновь заморозить при  $U=0$ , то зависимость проводимости ляжет на кривую 1, соответствующую  $U=0$ .

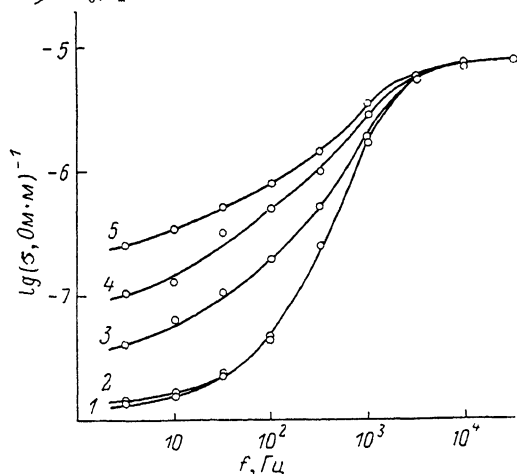


Рис. 3 показывает температурную зависимость высокочастотной и низкочастотной проводимостей льда, замороженного при  $U > U_0$ .

На рис. 4 представлена вольт-амперная характеристика

Рис. 2. Зависимость проводимости  $\sigma$  от частоты  $f$  генератора для образцов льда, выращенных при различных напряжениях  $U$  на электродах.

$U$ , В: 1 — 0, 2 — 1.0, 3 — 1.5, 4 — 2.0, 5 — 4.0.

стика (ВАХ) такого образца. Для этой зависимости также характерно наличие порогового напряжения  $U \sim U_0$ . Следует также отметить близость низкочастотной проводимости к проводимости на постоянном токе.

На рис. 5 показан результат измерения объема выделившихся газов от заряда, протекшего через образец льда при  $T = -42$  °С. Вначале была снята зависимость (светлые кружки), затем на этом же образце — вторая (темные кружки). Такие же зависимости были получены во всем температурном диапазоне измерений ( $+20 \div -42$  °С); для воды полученная зависимость не имела излома и полностью совпадала с теоретической ( $H_2 + O_2$ ).

### 3. Обсуждение результатов

Существование на ВАХ (рис. 4) порогового напряжения, близкого к потенциалу разложения  $H_2O$  на водород и кислород (1.23 В [9]) является свидетельством в пользу протонного характера проводимости льда, хотя, конечно, и не является доказательством.

Прежде чем перейти к результатам эксперимента по газовыделению (рис. 5), необходимо понять, как меняются свойства льда при замораживании его под напряжением. То, что такие изменения происходят, показывает рис. 2. Из него видно, что при изготовлении электродов по методике работы [4] в льде замораживаются дополнительные носители заряда. Известно, что носители, существующие в чистом льде, характеризуются следующими свойствами: а) носители типа I обуславливают высокочастотную электропроводность льда, которая термоактивируется с энергией  $\Delta = 0.59$  эВ; б) носители типа II связаны главным образом с низкочастотной проводимостью, подвижность этих носителей не зависит от температуры, активация этой проводимости определяется лишь изменением концентрации носителей [10].

В случае легирования льда эта концентрация слабо зависит от температуры, поэтому и проводимость будет слабо активированной. В этом случае

существует некоторая температура  $T_0$ , при которой высокочастотная и низкочастотная проводимости сравниваются. Ниже этой температуры носители как бы меняются местами: тип I отвечает за низкочастотную, а тип II за высокочастотную проводимости.

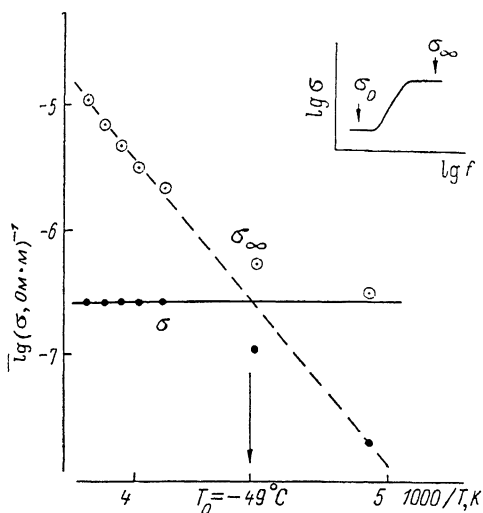


Рис. 3. Температурные зависимости высокочастотной  $\sigma_\infty$  (светлые кружки) и низкочастотной  $\sigma_0$  (темные кружки) проводимостей образца льда.

На вставке — определение  $\sigma_\infty$  и  $\sigma_0$ .

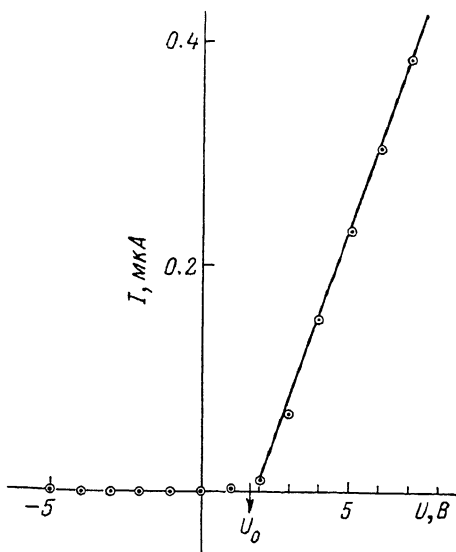


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика образца льда.

Поведение нашей системы (рис. 3) полностью соответствует описанным свойствам. Следовательно, можно считать, что замораживание под напряжением не вносит в лед никаких носителей нового типа (отличных от I и II).

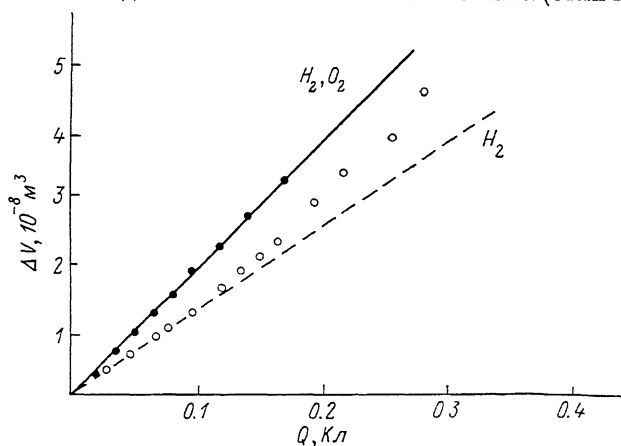


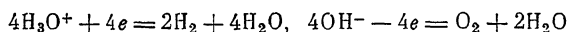
Рис. 5. Зависимость объема выделившихся газов  $\Delta V$  от заряда  $Q$ , протекшего через образец.

Прямые (штриховая и сплошная) показывают расчетные зависимости для выделения водорода ( $H_2$ ) и водорода с кислородом ( $H_2, O_2$ ).

Этот же вывод можно было сделать на основании работы [11]. Там мы показали, что при пропускании через воду постоянного тока (а это является необходимым элементом методики приготовления электродов, [4]) происходит инжекция ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$ , т. е. собственных для чистой воды носителей заряда. Пороговое напряжение эффекта замораживания носителей (рис. 2)  $U_0 \sim 1.5$  В совпадает с пороговым напряжением инжек-

ции в воде [11], что указывает на связь этих явлений. Поэтому естественно ожидать, что никаких принципиально новых носителей при замораживании в льде не появится.

Таким образом, мы показали правомочность наших измерений газо-выделения для льда со специально приготовленными электродами. Рис. 5 показывает результаты этих измерений. Мы видим хорошее соответствие экспериментальных значений (темные кружки) и величин, рассчитанных в предположении, что зарядообмен на границе лед—металл связан с выделением водорода и кислорода



(отклонение не более 3 %). Так как катод располагался сверху (рис. 4), выделение водорода регистрировалось немедленно (светлые кружки). «Задержка» в выделении кислорода может быть связана с растворением соответствующего количества газа в образце или (и) со временем его диффузии от анода (рис. 1). В случае диффузионной причины оценки коэффициента диффузии дают  $D \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , что примерно на 5 порядков больше коэффициента диффузии молекулярного кислорода внутри монокристалла льда [12]. Эта разница, видимо, связана с тем, что в нашем случае диффузия происходит по границам зерен льда (размер зерна  $\sim 1 \text{ мм}$ ), границам лед—электрод, лед—тефлон. Не исключено, что столь большой коэффициент диффузии связан с тем, что движется не молекулярный, а атомарный кислород (нам не известны данные о подвижности атомарного кислорода в льде). После насыщения объем выделяющихся газов полностью соответствует расчетному (рис. 5, темные кружки). Так как хорошее соответствие экспериментальных и расчетных величин было обнаружено во всем температурном интервале от  $+20$  до  $-42 \text{ }^\circ\text{C}$ , то, следовательно, при всех этих температурах природа носителей одна и та же — протонная.

В заключение мы хотели бы выразить благодарность С. А. Шевченко за помощь в проведении экспериментов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Desroly J. C., Granicher H., Jaccard C. // *Helv. Phys. Acta.* 1957. V. 30. N 6. P. 465—467.
- [2] Чеснаков В. А., Петренко В. Ф., Рыжкин И. А., Зарецкий А. В. // *Препринт ИФТТ АН СССР.* Черноголовка, 1987. 20 с.
- [3] Chesnakov V. A., Petrenko V. F., Ryzhkin I. A., Zaretskii A. V. // *J. de Physique.* 1987. V. 48. N 3. P. 99—103.
- [4] Евтушенко А. А., Мартиросян М. Б., Петренко В. Ф. // *ФТТ.* 1988. Т. 30. № 7. С. 2133—2138.
- [5] Fletcher N. H. // *Phil. Mag.* 1968. V. 18. N 156. P. 1287—1300.
- [6] Bullemer B., Engelhardt H., Riehl N. *Physics of ice.* N. Y., 1969. P. 416—429.
- [7] Jaccard C. // *Helv. Phys. Acta.* 1959. V. 32. N 1. P. 89—128.
- [8] Hubbman M. // *Z. Phys.* 1979. V. B32. N 4. P. 127—140.
- [9] Гамбург Д. Ю. *Справочник. Водород: свойства, получение, хранение, транспортирование, применение.* М., 1989. 672 с.
- [10] Hobbs P. V. *Ice Physics.* Oxford, 1974. 837 p.
- [11] Петренко В. Ф., Чеснаков В. А. // *Препринт ИФТТ АН СССР.* Черноголовка, 1989. 22 с.
- [12] Delibaltas P., Dengel O., Helmreich D., Riehl N., Simon H. // *Phys. Kondens. Materie.* 1966. V. 5. N 3. P. 166—170.

Институт физики твердого тела АН СССР  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
28 февраля 1990 г.