

# Транспорт протонов в аморфном гидрогенизированном углероде

© В.И. Иванов-Омский<sup>¶</sup>, С.Г. Ястребов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 декабря 2004 г. Принята к печати 12 января 2005 г.)

В аморфном углероде, модифицированном медью, выявлено влияние меди на уширение полосы поглощения инфракрасного излучения в области растяжения водородных связей ОН...О ( $\sim 3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ ). Показано, что уширение полосы поглощения, сопровождающееся ее сдвигом в низкочастотную область спектра, происходит благодаря транспорту протонов между соседними гидроксильными группами в линейных цепочках ОН...О. Определена функция распределения таких цепочек по длинам.

## 1. Введение

В рамках поиска решений задачи построения компактных топливных элементов, способных интегрироваться в электронные схемы на основе кремния, выполнены исследования по поиску новых материалов на основе аморфного углерода, обладающих протонной проводимостью. В данном сообщении приводятся результаты исследования протонного транспорта в аморфном гидрогенизированном углероде, модифицированном медью. С этой целью использовалась инфракрасная (ИК) спектроскопия материала в области характерных частот колебаний сжатия–растяжения О–Н-групп, охваченных водородными связями ( $\sim 3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ ).

## 2. Экспериментальные детали

Слои аморфного гидрогенизированного углерода ( $a\text{-C:H}$ ) осаждались на подложки монокристаллического кремния методами магнетронного распыления графитовой мишени в плазме водорода и инертного газа Ar. С целью модификации гидрогенизированного углерода нанокластерами металлов производилось совместное распыление мишеней графита и соответствующего металла [1]. Использовалась медь в качестве активатора протонного транспорта и перспективного катализатора преобразования водород–протон. Концентрация меди составила величину  $\sim 30\text{ ат}\%$ . Исследование оптического поглощения производилось с помощью двухлучевого ИК спектрометра Specord 75IR с разрешением  $\sim 2\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения, обусловленная колебаниями сжатия–растяжения гидроксила в пленках  $a\text{-C:H}$  и  $a\text{-C:H(Cu)}$ , представлена на рис. 1. Видно, что структура полосы выражена слабо, но обращает на себя внимание асимметричное уширение и существенный сдвиг по сравнению с гидроксильной полосой паров воды. Эти обстоятельства свидетельствуют об образовании водородных связей между соседними гидроксильными группами, внедренными в матрицу аморфного углерода, [2] или с другими водородсодержащими фрагментами структуры.

<sup>¶</sup> E-mail: ivanov.ivom@mail.ioffe.ru

## 3. Обсуждение результатов

При рассмотрении механизма уширения колебательных полос гидроксильной группы в аморфном углероде ограничимся учетом взаимодействия между гидроксильными группами, охваченными водородной связью. Известно, что такое взаимодействие происходит за счет транспорта протона, другими словами, его делокализации по механизму прыжков протона от одной гидроксильной группы к прилегающему отрицательно заряженному атому кислорода другой, соседней с ней.

Гидроксильные группы, охваченные обменом протонами, могут являться фрагментами разветвленных сетей. Рассмотрим в качестве примера такой сети цепочечную структуру. Простейшей из таких структур является линейная цепочка. В приближении гармонических осцилляторов спектр частот собственных колебаний линейной цепочки гидроксильных групп описывается выражением

$$\omega = \omega_0 \left| \cos \frac{qa}{4} \right|, \quad (1)$$

где  $\omega_0 = 3756\text{ см}^{-1}$  [3] — частота колебаний изолированной гидроксильной группы,  $\pi/L \leq q \leq \pi/a$  — волновой вектор колебаний цепочки размера  $L$ ,  $a = 0.276\text{ нм}$  [4] — расстояние между ионами кислорода в соседних группах, охваченных водородной связью (т.е. длина водородной связи). Спектр частот  $\omega$  ограничивается условием

$$\frac{\omega_0}{\sqrt{2}} \leq \omega \leq \omega_0. \quad (2)$$

Вид функции, связывающей размер цепочки и собственную частоту ее колебаний, представлен на рис. 2. Используя данные рис. 2, полученные с помощью соотношения (1) и рис. 1, можно оценить размеры цепочек. Как видно на рис. 2, для частоты  $\omega^*$ , соответствующей максимуму полосы поглощения гидроксильной группой в случае  $a\text{-C:H(Cu)}$  (см. рис. 1), размер цепочки гидроксильных групп, охваченных обменом протонами, оказывается  $L^* \sim 1\text{ нм}$ . Считая величину поглощения (рис. 1) пропорциональной плотности цепочек, можно таким образом восстановить функцию распределения цепочек по размерам. Соответствующий результат представлен на рис. 3. Участок кривой слева от максимума носит интерполяционный характер, отражая малую

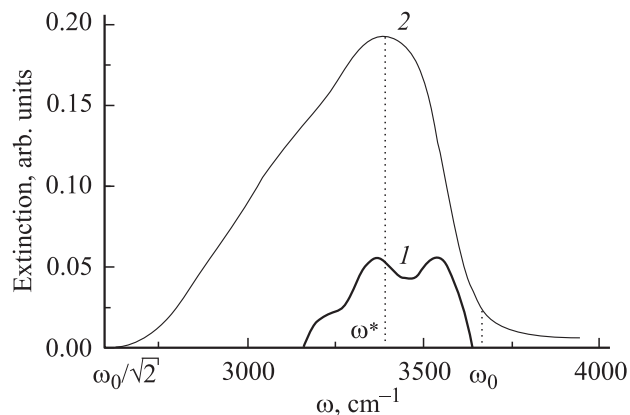


Рис. 1. Спектральная полоса колебаний растяжения связи О-Н: 1 —  $a\text{-C:H}$ , 2 —  $a\text{-C:H(Cu)}$ .

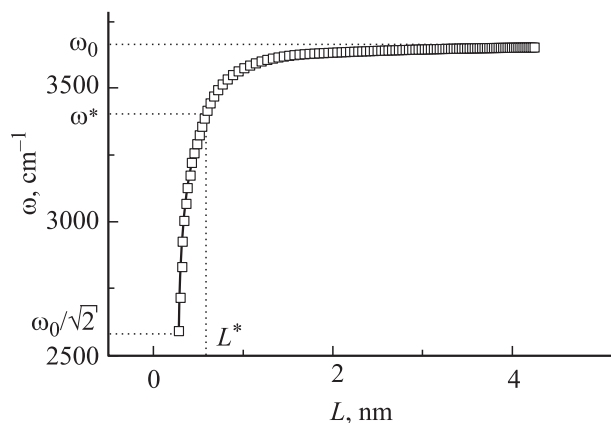


Рис. 2. Зависимость частоты колебаний от размера цепочки гидроксильных групп, связанных обменом протонами.

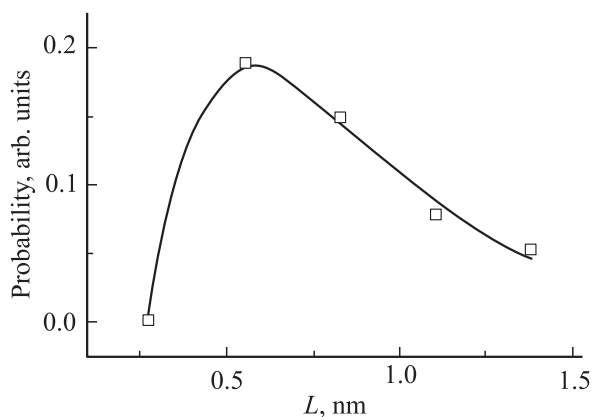


Рис. 3. Функция распределения по длинам цепочек гидроксильных групп, связанных обменом протонами, в  $a\text{-C:H(Cu)}$ .

вероятность образования цепей ОН...О длиной менее двух ковалентных радиусов кислорода. Изображенная на рис. 3 функция показывает, что в  $a\text{-C:H(Cu)}$  возможен транспорт протонов на расстояния  $\sim 1.5$  нм, что делает возможным использование этого материала в качестве материала для протонных мембран.

В заключение отметим, что представления о протонном транспорте в гидроксильных цепочках достаточно широко рассматривались в литературе, например, для объяснения многих явлений в биологических системах [5]. Так, совсем недавно получили развитие экспериментальные и теоретические исследования инкапсуляции воды в одностенные углеродные нанотрубки в качестве синтетических сетей гидроксильных групп [6–10]. Это направление исследований открывает новые перспективы в развитии физики наноструктур.

#### 4. Заключение

Построена модель, позволяющая по сдвигу частот колебаний ОН...О в исследованном материале относительно частоты колебаний изолированной в вакууме гидроксильной группы определить длину цепочки связанных обменом протонами гидроксильных групп. Оказалось возможным определить функцию распределения этих цепочек по длинам водородных связей, реализуемых в гидроксильных цепочках при обмене протонами в  $a\text{-C:H(Cu)}$ . Рассматривая обмен протонами в цепочках как проявление транспорта протонов, можно предположить, что аморфный гидрогенизированный углерод, модифицированный медью, является перспективным материалом для разработки твердотельных электролитов с протонной проводимостью.

Авторы благодарны РФФИ за частичную финансовую поддержку этой работы в рамках гранта № 03-02-16289-а. Авторы благодарят также за финансовую поддержку Программу фундаментальных исследований Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“.

#### Список литературы

- [1] Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, А.В. Нащекин, Л.В. Шаронова. ФТП, **34** (1), 96 (2000).
- [2] В.И. Иванов-Омский. Письма ЖТФ, **26** (12), 51 (2000).
- [3] P.F. Bernath. Phys. Chem. Chem. Phys., **4**, 1501 (2002).
- [4] P.V. Hobbs. *Ice Physics* (Clarendon, Oxford, 1974).
- [5] V.M. Karpan, Y. Zolotaryuk, P.L. Christiansen, A.V. Zolotaryuk. Phys. Rev. E, **70**, 056 602 (2004).
- [6] Y. Gogotsi, J.A. Libera, A. Güvenç-Yazicioglu, C.M. Megaridis. Appl. Phys. Lett., **79**, 1021 (2001).
- [7] G. Hummer, J.C. Rasaiah, J.P. Noworyta. Nature (London), **414**, 188 (2001).
- [8] C. Dellago, M.M. Naor, G. Hummer. Phys. Rev. Lett., **90**, 105 902 (2003).

- [9] D.J. Mann, M.D. Halls. Phys. Rev. Lett., **90**, 195 503 (2003).  
[10] F. Zhu, K. Schulten. Biophys. J., **85**, 236 (2003).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Transport of protons in amorphous hydrogenated carbon**

*V.I. Ivanov-Omskii, S.G. Yastrebov*

loffe Physicotechnical Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Influence of copper on the enhancement of IR absorption band of OH...O stretching modes appearing in ( $\sim 3100\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ ) spectral range is revealed. It was shown that the observed enhancement alongside with a simultaneous shift of the band maximum towards a short spectral range takes place due to the transport of protons between adjacent hydroxides within linear OH...O chains. The size distribution of such chains was obtained from the IR spectra analysis.