



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.133:547.581:631.432.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9853>

Влияние влажности бензойной кислоты на электропроводность ее расплавов

В. И. Кичигин¹, И. В. Петухов^{1✉}, А. Р. Корнилицын¹, С. С. Мушинский²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Российская Федерация

²Пермская научно-производственная приборостроительная компания,
ул. 25 Октября, 106, Пермь 614990, Российская Федерация

Аннотация

Целью данной работы являлось изучение влияния влажности бензойной кислоты на электропроводность ее расплавов.

Измерения проводились методом импедансной спектроскопии при температурах расплавов 160–200 °С в герметичной металлической ячейке. Использовалась бензойная кислота с различным содержанием влаги – в состоянии поставки, после сушки над прокаленным хлоридом кальция и после выдержки в условиях влажности воздуха 100 %.

Установлено, что при увеличении содержания влаги в бензойной кислоте значения электропроводности закономерно увеличиваются (различие проводимости наиболее влажного и наиболее сухого образцов составляет примерно 2.5 раза).

Полученные результаты важны для понимания механизма процессов протонного обмена на кристаллах ниобата лития в расплаве бензойной кислоты и имеют практическое значение для формирования протонообменных волноводов со стабильными характеристиками.

Ключевые слова: электропроводность, бензойная кислота, расплав, влажность, протонный обмен

Источник финансирования: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-42-596001.

Для цитирования: Кичигин В. И., Петухов И. В., Корнилицын А. Р., Мушинский С. С. Влияние влажности бензойной кислоты на электропроводность ее расплавов. 2022;24(3): 315–320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9853>

For citation: Kichigin V. I., Petukhov I. V., Kornilitsyn A. R., Mushinsky S. S. The effect of the moisture content in benzoic acid on the electrical conductivity of its melts. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 315–320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9853>

✉ Петухов Игорь Валентинович, e-mail: petukhov-309@yandex.ru

© Кичигин В. И., Петухов И. В., Корнилицын А. Р., Мушинский С. С., 2022



1. Введение

Бензойная кислота (БК) широко используется в качестве источника протонов при проведении протонного обмена (ПО) на кристаллах ниобата лития (НЛ) LiNbO_3 для создания различных интегрально-оптических устройств. При проведении ПО кристалл ниобата лития выдерживается в расплаве БК с температурой 170–200 °С. За время выдержки в расплаве часть ионов лития в поверхностном слое кристалла LiNbO_3 обменивается на протоны: $\text{LiNbO}_3 + x\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3 + x\text{Li}^+$.

В ходе ПО ионы лития в кристалле НЛ замещаются ионами водорода (протонами) с образованием твердого раствора $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, в результате чего показатель преломления поверхностного слоя кристалла увеличивается [1–4]. За счет повышения показателя преломления и эффекта полного внутреннего отражения свет распространяется в волноводе.

В ряде публикаций считается, что интенсивность процесса протонного обмена можно регулировать, снижая кислотность расплава бензойной кислоты посредством добавления бензоата лития [5]. Следует отметить, что известно крайне мало публикаций, посвященных исследованию состояния бензойной кислоты в расплаве. Например, в работе [6] установлено, что концентрация свободных протонов в расплавленной БК весьма мала, и необходимые для проведения ПО протоны, вероятно, появляются в результате диссоциативной адсорбции молекул БК на поверхности LiNbO_3 . Исследование ИК-спектров расплавов бензойной кислоты показало, что молекулы бензойной кислоты находятся в расплаве преимущественно в виде димеров [6]. В дальнейшем было установлено [7, 8], что добавление небольших количеств (0.5 масс. %) воды к БК приводит к интенсификации протонного обмена. Можно было предположить, что это обусловлено усилением диссоциации БК и увеличением концентрации протонов в расплавленной БК. В то же время лишь в отдельных работах уделяется достаточное внимание влиянию воды в бензойной кислоте на результат протонного обмена [9, 10]. В частности, было выявлено весьма существенное влияние примесей воды в расплаве, состоящем из смеси бензойной кислоты и бензоата лития, на характеристики формируемых в ниобате лития волноводов [10].

Цель работы – изучить влияние содержания влаги в бензойной кислоте на концентрацию свободных протонов в расплаве БК в условиях, имитирующих условия протонного об-

мена на ниобате лития. Для этого были проведены измерения электропроводности расплавов бензойной кислоты, подготовленной различными способами и содержащей различное количество воды.

2. Экспериментальная часть

Для измерений использовалась бензойная кислота, приготовленная различным образом:

1) бензойная кислота марки «ч.д.а.» в состоянии поставки, хранившаяся примерно 10 месяцев в закрытой таре в условиях лаборатории (температура хранения 22–24 °С, влажность воздуха не более 60 %), в дальнейшем этот образец называется БК с «естественным» содержанием влаги;

2) та же БК после сушки в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция в течение 7 суток (высушенная БК); убыль массы 0.02 %;

3) та же БК после выдержки в эксикаторе в условиях относительной влажности воздуха 100 % в течение 5–7 суток; увеличение массы 0.02 %.

Методика эксперимента в основном такая же, как в [6]. Использовалась герметичная ячейка из алюминия (рис. 1). В ячейке имеются два одинаковых металлических электрода, впрессованных во фторопласт. Диаметр электродов 5 мм, расстояние между электродами ~ 2 мм, электроды параллельны друг другу. Для электродов использовался титан как в [6], или алюминий. Перед опытом поверхность электродов шлифовалась на тонкой шкурке и очищалась этанолом. В крышке ячейки имеется гнездо для термодатчика. Ячейка была герметичной для того, чтобы исключить выход паров бензойной кислоты и воды из ячейки во время измерений. Интервал рабочих температур T – от 160 до 200 °С. Точность поддержания рабочей температуры расплава ± 1 °С. Калибровка ячейки была проведена по 0.01 и 0.02 М растворам хлорида калия.

Предварительные испытания показали, что титан и алюминий при временах выдержки в расплаве БК, измеряемых несколькими часами, вполне устойчивы, и какие-либо продукты коррозии, способные заметно повлиять на электропроводность расплава, в объеме расплава не попадают. Однако следует учитывать, что в изученном интервале температур на поверхности Ti и Al в расплаве БК образуются тонкие оксидные пленки.

Для определения проводимости расплавов БК измеряли частотные зависимости импе-

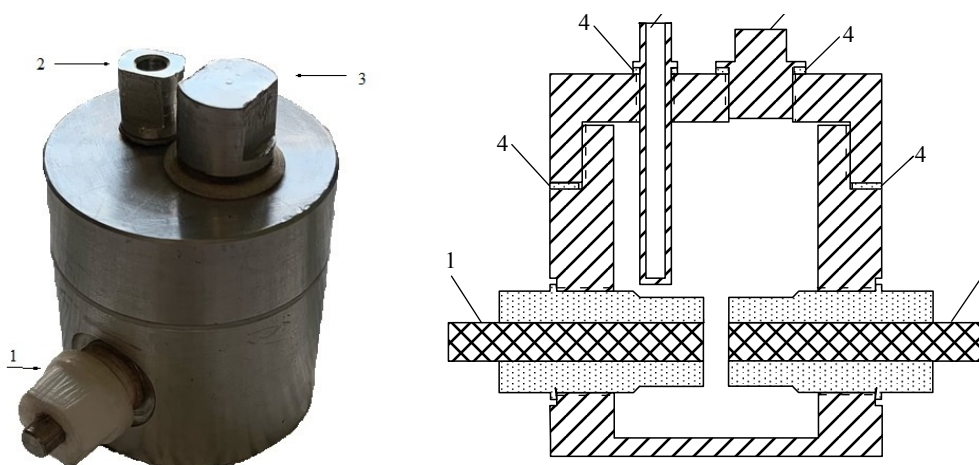


Рис. 1. Внешний вид и поперечный разрез ячейки для измерения электропроводности: 1 – электроды из титана или алюминия, впрессованные во фторопласт; 2 – отверстие для термопары; 3 – пробка; 4 – уплотнительное кольцо (фторопласт)

данса ячейки на установке Solartron 1287/1255 (Solartron Analytical). Амплитуда сигнала составляла до 2 В. Значительные амплитуды переменного напряжения использовали в связи с большими величинами импеданса (до $\sim 5 \times 10^7$ Ом). Сопротивление расплава проявляет линейную вольтамперную характеристику, поэтому для уменьшения шумов в импедансном отклике можно использовать большую амплитуду сигнала [11, стр. 134].

3. Результаты и обсуждение

Экспериментальные графики импеданса на комплексной плоскости представляют собой почти правильную емкостную полуокружность большого диаметра с незначительным смещением центра полуокружности с оси абсцисс (рис. 2). Эта полуокружность определяется электрическим сопротивлением расплава между электродами и геометрической емкостью измерительной ячейки (а не емкостью двойного слоя на границах электрод-расплав). Обоснование этого дано в [6]. Искомое сопротивление расплава определяется диаметром емкостной полуокружности (рис. 2), а не отрезком, отсекаемым емкостной дугой на оси абсцисс при высоких частотах f (когда проявляется влияние геометрической емкости, отрезок на действительной оси при $f \rightarrow \infty$ практически равен нулю).

Геометрическая емкость $C_g = \epsilon_0 \epsilon / d$ ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая постоянная среды, заполняющей ячейку, d – расстояние между электродами) включена параллельно последовательной цепочке из межфазного импеданса и сопро-

тивления среды между электродами [12]. Геометрическая емкость имеет весьма малые значения (типично 10^{-11} Ф [12]) и ее импеданс $1/(\omega C_g)$ принимает большие значения, однако если сопротивление среды между электродами и/или межфазный импеданс очень велики, то влияние C_g на измеряемый импеданс ячейки при высоких частотах становится доминирующим. Поэтому

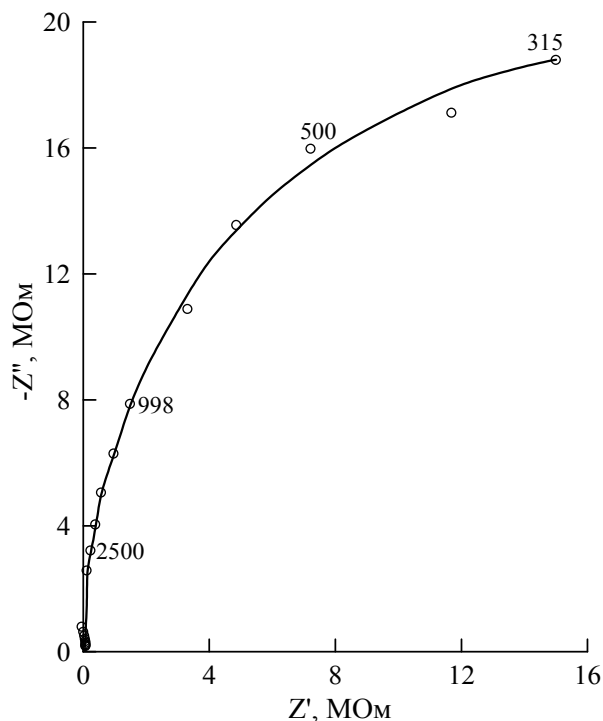


Рис. 2. График импеданса для расплава бензойной кислоты при 190 °С. Бензойная кислота предварительно выдержана при относительной влажности 100 %. Числа у точек – частота в Гц

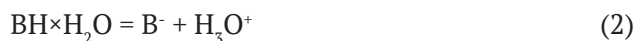
влияние C_g учитывается при изучении различных высокоомных систем [13–16].

После измерений в расплаве БК (последняя точка 200 °С) и очистки электродов от остатков бензойной кислоты в изопропиловом и этиловом спирте измеряли импеданс в водном растворе 0.02 М КСl при той же геометрии ячейки. В данных условиях измеряемый импеданс определяется импедансом оксидных слоев, так как сопротивление раствора между электродами (приблизительно 200 Ом) намного меньше импеданса электрода с оксидной пленкой на поверхности. Было установлено, что диаметр емкостной дуги на графике импеданса ячейки с окисленными электродами в водном растворе при комнатной температуре примерно на два порядка величины меньше диаметра полуокружности на графике импеданса ячейки с расплавом БК даже при наиболее высокой температуре расплава. При повышении температуры водного раствора импеданс ячейки с окисленными электродами уменьшался, то есть можно предполагать, что различие сопротивлений расплава и оксидной пленки на поверхности электродов при температурах 160–200 °С становится еще более значительным (более двух порядков величины). Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что высокий импеданс ячейки с расплавленной БК обусловлен, прежде всего, сопротивлением расплава между электродами, а не оксидной пленкой на электродах. В согласии с этим выводом, полученные значения электрического сопротивления расплавов БК практически не зависели от природы материала электродов (Ti или Al).

Из графика импеданса (рис. 2) можно оценить электрическую емкость ячейки с расплавом БК по соотношению [11] $\omega_m RC = 1$, где $\omega_m = 2\pi f_m$, f_m – характеристическая частота, при которой мнимая составляющая импеданса имеет максимальное значение, R – сопротивление, которое определяется диаметром полуокружности. При $f_m \approx 315$ Гц, $R \approx 35$ МОм (рис. 2) получим $C \approx 1.4 \times 10^{-11}$ Ф, что по порядку величины соответствует геометрической емкости. При измерениях в водном растворе электролита с окисленными электродами (после эксперимента в расплаве БК) значения емкости, полученные из графиков импеданса, составляют от нескольких десятых долей мкФ до нескольких мкФ, то есть резко отличаются от емкости в расплаве.

Результаты измерений электропроводности в расплавленной БК в интервале температур 160–200 °С приведены на рис. 3. Кривая 2 удовлет-

ворительно согласуется с $\lg \kappa, 1/T$ -зависимостью, полученной в работе [6], в которой использовалась бензойная кислота в состоянии поставки. При увеличении влажности БК значения электропроводности закономерно увеличиваются, а наклон $\lg \kappa, 1/T$ -прямых уменьшается (рис. 3). Таким образом, исходная влажность бензойной кислоты оказывает заметное влияние на электропроводность расплава. Эти изменения, очевидно, связаны с присутствием молекул H_2O в расплаве. Удалению воды из расплава БК могут препятствовать образование комплексов БК- H_2O [17] и последующие превращения этих комплексов:



где $(BH)_2$ – димер бензойной кислоты, $BH \times H_2O$ – комплекс БК- H_2O .

Значения энергии активации E_a процесса переноса ионов в расплаве, рассчитанные из наклонов $\lg \kappa, 1/T$ -прямых по формуле $E_a = -2.303Rb$ (R – газовая постоянная, b – наклон), составили 53.3 ± 6.2 , 39.2 ± 3.1 и 37.6 ± 5.4 кДж·моль⁻¹ для высушенной БК, БК с «естественным» содержа-

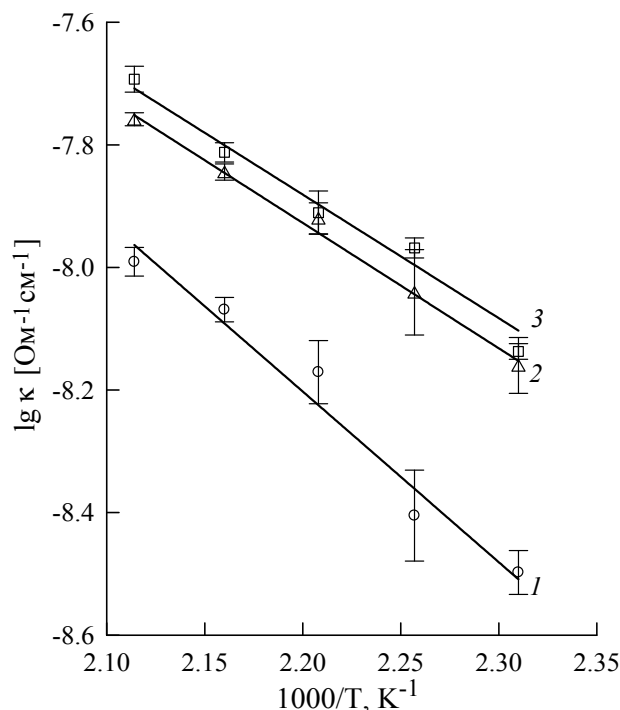


Рис. 3. Температурные зависимости удельной электропроводности расплавов бензойной кислоты: 1 – высушенная БК; 2 – БК с естественным влагосодержанием; 3 – БК, выдержанная в условиях относительной влажности 100 %.

нием влаги и БК, выдержанной в атмосфере с влажностью 100 % соответственно. Видно, что для двух образцов БК, содержащих некоторое количество влаги, величины E_a близки друг к другу, а для высушенной БК величина E_a значительно выше. В бензойной кислоте, содержащей влагу, носители заряда могут образоваться по реакциям (1) и (2). В высушенной бензойной кислоте малое количество ионов, вероятно, образуется по реакции автопротолиза:



Различия в природе и механизме генерации носителей заряда приводят к различным значениям E_a для влажной и высушенной бензойной кислоты.

Таким образом, присутствие малых количеств воды в расплаве бензойной кислоты приводит к некоторому увеличению электропроводности. Увеличение электропроводности может быть связано с увеличением количества ионов в расплаве.

4. Заключение

Полученные данные показывают, что влияние содержания влаги в бензойной кислоте на электропроводность расплавов БК и, соответственно, на концентрацию свободных ионов в расплаве является заметным (различие проводимости наиболее влажного и наиболее сухого образцов составляет примерно 2.5 раза при 160 °С), и его следует учитывать при проведении протонного обмена на ниобате лития.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Коркишко Ю. Н., Федоров В. А. Структурно-фазовая диаграмма протонообменных $H_xLi_{1-x}NbO_3$ -волноводов в кристаллах ниобата лития. *Кристаллография*. 1999;44(2): 271–280.
2. Suchoski P. G., Findakly T. K., Leonberger F. J. Stable low-loss proton-exchanged $LiNbO_3$ waveguide devices with no electro-optic degradation. *Optics Letters*. 1988;13(11): 1050–1052. <https://doi.org/10.1364/OL.13.001050>

3. Korkishko Y. N., Fedorov V. A., Feoktistova O. Y. $LiNbO_3$ optical waveguide fabrication by high-temperature proton exchange. *Journal of Lightwave Technology*. 2000;18(4): 562–568. <https://doi.org/10.1109/50.838131>

4. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. Structural phase diagram of $H_xLi_{1-x}NbO_3$ waveguides: the correlation between optical and structural properties. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 1996;2(2): 187–196. <https://doi.org/10.1109/2944.577359>

5. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A., De Micheli M. P., Baldi P. Relationships between structural and optical properties of proton-exchanged waveguides on Z-cut lithium niobate. *Applied Optics*. 1996;35(36): 7056–7060. <https://doi.org/10.1364/AO.35.007056>

6. Кичигин В. И., Петухов И. В., Мушинский С. С., Карманов В. И., Шевцов Д. И. Электрическая проводимость и ИК спектры расплавленной бензойной кислоты. *Журнал прикладной химии*. 2011;84(12): 1976–1980. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43824134>

7. Петухов И. В., Кичигин В. И., Мушинский С. С., Минкин А. М., Шевцов Д. И. Влияние воды, содержащейся в бензойной кислоте, на процесс протонного обмена, структуру и свойства протонообменных волноводов на монокристаллах ниобата лития. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2012;14(1): 119–123. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17711946>

8. Mushinsky S. S., Minkin A. M., Kichigin V. I., Petukhov I. V., Shevtsov D. I., Malinina L. N., Volynsev A. B., Shur V. Ya. Water effect on proton exchange of X-cut lithium niobate in the melt of benzoic acid. *Ferroelectrics*. 2015;476(1): 84–93. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.998530>

9. Rambu A. P., Apetrei A. M., Dautre F., Tronche H., De Micheli M. P., Tascu S. Analysis of high-index contrast lithium niobate waveguides fabricated by high vacuum proton exchange. *Journal of Lightwave Technology*. 2018;36(13): 2675–2684. <https://doi.org/10.1109/JLT.2018.2822317>

10. Rambu A. P., Apetrei A. M., Tascu S. Role of the high vacuum in the precise control of index contrasts and index profiles of $LiNbO_3$ waveguides fabricated by high vacuum proton exchange. *Optics and Laser Technology*. 2019;118: 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.05.005>

11. Orazem M. E., Tribollet B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008. 523 p. <https://doi.org/10.1002/9780470381588>

12. Sluyters-Rehbach M. Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation. Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* IUPAC Standards Online 1994;66(9)

1831–1891. <https://doi.org/10.1351/pac199466091831>

13. Faidi S. E., Scantlebury J. D. The limitations of the electrochemical impedance technique in the study of electrode reactions occurring in low conductivity media. *Journal of The Electrochemical Society*. 1989;136(4): 990–995. <https://doi.org/10.1149/1.2096898>

14. Yezer B. A., Khair A. S., Sides P. J., Prieve D. C. Use of electrochemical impedance spectroscopy to determine double-layer capacitance in doped nonpolar liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015;449: 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.052>

15. SatyanarayanaRaju C. H. S. R. V., Krishnamurthy C. V. Charge migration model for the impedance response of DI water. *AIP Advances*. 2019;9: 035141. <https://doi.org/10.1063/1.5078709>

16. Lensch H., Bastuck M., Baur T., Schütze A., Sauerwald T. Impedance model for a high-temperature ceramic humidity sensor. *Journal of Sensors and Sensor Systems*. 2019;8: 161–169. <https://doi.org/10.5194/jsss-8-161-2019>

17. Schnitzler E. G., Jäger W. The benzoic acid–water complex: a potential atmospheric nucleation precursor studied using microwave spectroscopy and *ab initio* calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014;16(6): 2305–2314. <https://doi.org/10.1039/c3cp54486a>

Информация об авторах

Кичигин Владимир Иванович, к. х. н., с. н. с., с. н. с. кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>
kichigin@psu.ru

Петухов Игорь Валентинович, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3110-668x>
petukhov-309@yandex.ru

Корнилицын Андрей Романович, студент химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8267-0168>

Мушинский Сергей Сергеевич, начальник отдела ПАО Пермской научно-производственной приборостроительной компании (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0567-2933>

Поступила в редакцию 04.03.2022; одобрена после рецензирования 13.04.2022; принята к публикации 15.05.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.