

# Titanát nanoszálak dielektromos folyamatainak azonosítása

HASPEL Henrik,<sup>a,\*</sup> KÓNYA Zoltán<sup>a,b</sup> és KUKOVECZ Ákos<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, Rerrich Béla tér 1, 6720 Szeged, Magyarország

<sup>b</sup>Magyar Tudományos Akadémia, Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoport, Rerrich Béla tér 1, 6720 Szeged, Magyarország

<sup>c</sup>Magyar Tudományos Akadémia, "Lendület" Pórusos Nanokompozitok Kutatócsoport, Rerrich Béla tér 1, 6720 Szeged, Magyarország

## 1. Bevezetés

Egy adszorbens felületén megkötődő molekula az adszorbens fizikai-kémiai tulajdonságait gyökeresen megváltoztathatja. Ez különösen igaz az adott anyag dielektromos sajátságaira, amelyek a töltésátviteli és relaxációs folyamatok felületi jellegénél fogva igen érzékenyen reagálnak az egyes adszorbátumok jelenlétére. Leggyakrabban a vízadszorpció hidrophil adszorbensekre gyakorolt hatásáról beszélhetünk, amelynek egyes tudományos mérések és technikai megoldások esetén döntő jelentősége lehet. Elég csak a szenzorokra, egyes heterogén katalitikus folyamatokra, a papíralapú elektronikai eszközökre, a hidrophil élelmiszer- és gyógyszeripari alapanyagokra vagy éppen a biomolekulákra (szénhidrátok, fehérjék, nukleinsavak, stb.) gondolnunk. Azt váránk, hogy egy közel másfél évszázada ismert, kiemelkedő tudományos és technikai jelentőséggel bíró jelenség részletes leírása tankönyvi anyagnak számít. Ám ez távolról sincs így! Az adszorbenseken lejátszódó dielektromos folyamatok ellentmondásmentes, mikroszkopikus mechanizmusát a mai napig sem sikerült feltárni.

A dielektromos relaxációs spektroszkópia (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS) egy olyan, méltatlanul kevésbé ismert spektroszkópiai módszer, amely az anyagokban lejátszódó polarizációs és töltésátviteli folyamatokról szolgáltat információt. Az elektromágneses spektrum 1  $\mu$ Hz és 1 THz közötti tartományának vizsgálatával az elektromos dipólusok és mobilis töltéshordozók nemkvantált átmeneteibe nyerhetünk bepillantást.<sup>1,2</sup> Az általunk is vizsgált szélessávú frekvenciatartományban (1 mHz-1 MHz) a mintát egy kondenzátor dielektrikumaként mérjük: A mintára adott frekvenciájú harmonikus gerjesztőfeszültséggel hatunk és az átfolyó áramból az Ohm-törvény segítségével számítjuk a rendszer komplex impedanciáját. Ebből a minta geometriájának ismeretében számítható a dielektromos tulajdonságok leírására leggyakrabban használt, frekvenciától, hőmérséklettől, nyomástól és anyagi minőségtől függő komplex permittivitás:<sup>2</sup>

$$e^*(\omega) = e'(\omega) - ie''(\omega), \quad (1)$$

ahol  $e'(\omega)$  és  $e''(\omega)$  a permittivitás valós és képzetes része,  $\omega$  a mérési körfrekvencia. A valós vagy a képzetes rész, illetve maga a komplex függvény ugyanazt az információt hordozza, így elég csak az egyik ábrázolásban vett adatsort kiértékelni. A gyakorlatban ez legtöbbször a képzetes, ún. veszteségi spektrumot jelenti.<sup>2</sup> A függvény alakja a fellépő dielektromos folyamatok típusától függ. A nem nulla elektromos dipólmomentummal rendelkező molekulák/

molekularészletek orientációs polarizációja, illetve a mobilis töltéshordozók felhalmozódása a minta határfelületein veszteségi csúcst hoz létre, amelynek maximuma szimmetrikus függvényalak esetén a relaxációs időnek megfelelő karakterisztikus frekvenciánál ( $\omega = 1/\tau$ ) található. Az elektromos vezetés a csökkenő frekvenciával monoton emelkedő függvényértéket ad, így hatása az alacsony frekvenciák tartományában jelentős. A széles relatív páratartalom- (RH), és hőmérséklet-tartományon rögzített spektrumok vizsgálatával a hidrophil adszorbensekben vízadszorpció során lejátszódó dielektromos folyamatok részleteit tárhatjuk fel.

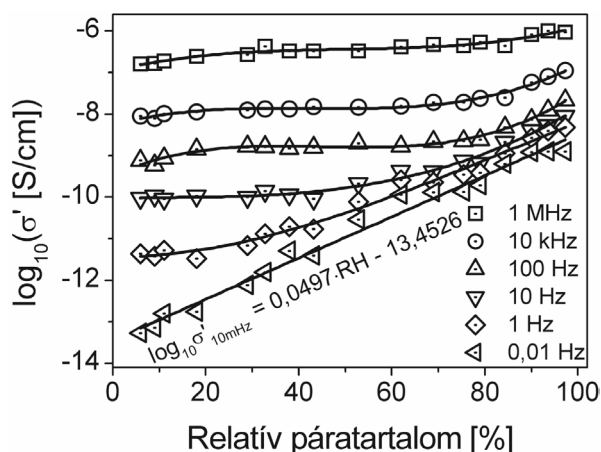
Munkánk célja a hidrophil adszorbensek dielektromos tulajdonságaiban vízadszorpció során bekövetkező változások vizsgálata volt. Ehhez egy egyéb tulajdonságait tekintve igen jól ismert modellrendszert választottunk. Az elmúlt bő egy évtizedben az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén kiterjedt kutatások folynak egydimenziós titanát nanoszerkezetek előállítására, jellemzésére, és tulajdonságainak módosítására.<sup>3,4</sup> A hidrotermálisan előállított, trititanát szerkezetű, hidrophil, ionos oxid nanoszálak ((Na,H)Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) kiváló rendszernek bizonyultak a fenti kérdéskör részletes vizsgálatára.

## 2. Eredmények és értékelésük

A kereskedelmi forgalomban kapható páratartalom szenzorok egyes típusaiban az elektromos tulajdonságok (vezetőképesség, kapacitás) változását mérik a relatív páratartalom megváltozása – gyakorlatilag, a vízadszorpciója-deszorpciója – során. A szenzoros szakirodalomban elterjedt módszer a minta vezetőképességét jellemző valamely fizikai mennyiség értékének néhány kiválasztott mérési frekvencián való meghatározása a páratartalom függvényében. Az 1. ábrán a titanát nanoszálakat tartalmazó mintatartó szobahőmérsékletű fajlagos vezetőképességének páratartalom-függése látható logaritmikus ábrázolásban, hat különböző frekvencián mérve.

Az eredmények nagyban hasonlítanak egy sor hidrophil adszorbens (pl., BaTiO<sub>3</sub>,<sup>5</sup> Li-dotált SBA-16<sup>6</sup>) esetén korábban publikált karakterisztikákhoz. Fontos hangsúlyozni, hogy az ábrázolt vezetőképesség nem pusztán a nanoszálakat jellemzi. Egy porminta az adszorbensből, az annak felületén megkötött és létrejött spéciesszekből, valamint a pórusokban található levegőből áll.<sup>7</sup>

\* Tel.: 62/544-620; fax: 62/544-619; e-mail: haspel@chem.u-szeged.hu



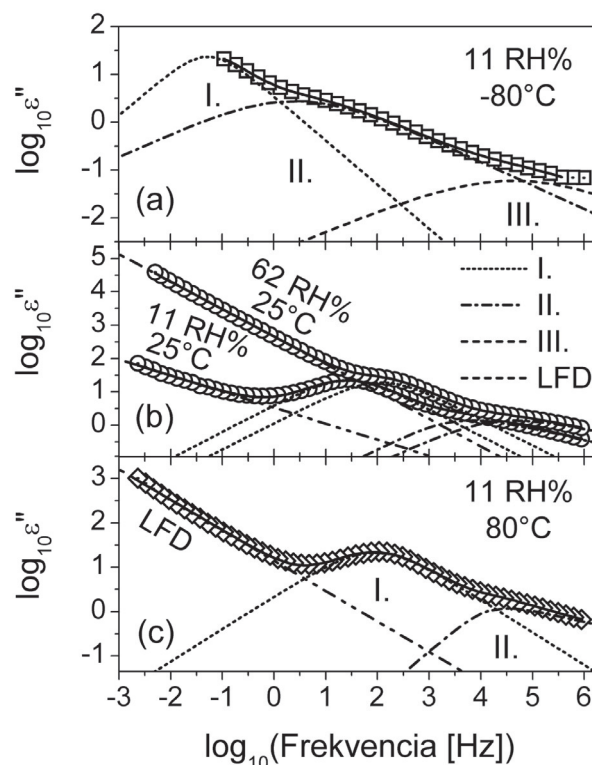
1. Ábra. A titanát nanoszálak vezetőképességének változása a relatív páratartalommal. 10 MHz mérési frekvencián exponenciális függést kapunk.

Látható, hogy a vezetőképesség páratartalom-függése a különböző mérési frekvenciákon egészen eltérő. A legalacsonyabb mérési frekvencián a vezetés ~4 nagyságrenden keresztül exponenciálisan nő a teljes páratartalom-tartományban. A vezetés nagy páratartalom-, és frekvenciafüggése a különböző időállandójú, azaz a különböző frekvenciatartományokhoz hozzájáruló, dielektromos folyamatoknak köszönhető. A kisfrekvenciás tartományban töltésviteli és felhalmozódási, míg magasabb frekvenciákon (szobahőmérsékleten jellemzően a mikrohullámú tartományban) a dipólusmolekulák orientációs relaxációjára lehet számítani. A titanát nanoszálak esetén azt várhatjuk, hogy nagymértékű vezetésváltozáshoz tartozó töltéstranszportot, illetve a minta heterogén szerkezetéből adódó töltésakkumulációhoz kapcsolódó folyamatokat találunk az általunk vizsgált < 1 MHz tartományon.

A kérdés tisztázásához szélessávú (1 mHz–10 MHz) dielektromos spektroszkópiás méréseket végeztünk a -100°C – +80°C hőmérséklet-, és 0 – 100% RH-tartományon.<sup>8,9</sup> A jóval a tömbe víz fagyáspontja alatt (< ~ -20°C) történő mérések eredményére mint alacsony, míg a 0°C feletti spektrumokra mint magas hőmérsékletű mérésekre hivatkozunk a szövegben. A tapasztalat szerint a kémiailag különböző, hidratált, hidrophil adszorbensek hasonló dielektromos spektrumot szolgáltatnak. A szakirodalomban az 1950-es évektől található erre vonatkozó méréseket, és az elmúlt bő 60 évben egy sor oxid-hidroxid<sup>10</sup> (főként szilika<sup>11</sup> és alumina<sup>12</sup>), agyagásvány,<sup>13,14</sup> zeolit,<sup>15</sup> homok,<sup>16</sup> és biopolimer<sup>17</sup> esetén vált nyilvánvalóvá a hasonlóság. A 2. ábrán a titanát nanoszálak dielektromos spektruma látható.

A képzetes spektrumokban magas hőmérsékleteken ( $T > 0^\circ\text{C}$ ) legalább két veszteségi csúcs látható a közepes-magas frekvenciákon (I., II.), míg az alacsony hőmérsékleteken mért spektrumokban egy további nagyfrekvenciás relaxációs csúcsot (III.) találunk (a). A magasabb hőmérsékleteken csökkenő frekvenciával erősen növekvő dielektromos veszteséget tapasztalunk (b)-(c). Ez a kisfrekvenciás diszperzió (Low-frequency dispersion, LFD) jelensége. Felbukkanása az alacsony mobilitású töltéshordozókat nagy koncentrációban tartalmazó rendszerek esetén várható, például különböző hidratált hidrophil anyagok (zeolit,<sup>15</sup> homok,<sup>16</sup> agyagásványok,<sup>18</sup> stb.) esetében. Mivel

szigorúan véve nem egyezik meg az ideális egyenáramú (dc) vezetéssel, ezért kvázi-dc vezetésnek (quasi-dc conductivity) is nevezik.<sup>19</sup> A páratartalom emelésével, azaz a vízádszorpció előrehaladtával a folyamatok relaxációs ideje csökken, a vezetés pedig nő: a veszteségi csúcsok a nagyobb frekvenciák felé tolódnak el, míg a kisfrekvenciás diszperzió értéke meredeken nő. A változó víztartalomnak tehát a hőmérséklethez hasonló hatása van. Ez az úgynevezett Time-Humidity Superposition Principle (THSP), amit az 1980-as évek közepe után először,<sup>20</sup> nemrégiben pedig 'újra felfedezték'.<sup>21</sup>



2. Ábra. A titanát nanoszálak dielektromos veszteségi spektruma az egyes folyamatok (I., II., III., LFD) jelölésével -80°C (a), 25°C (b), és 80°C-on (c) 11% relatív páratartalom mellett mérve. A páratartalom spektrumra gyakorolt hatása is látható izotermális (25°C) körülmények között (c).

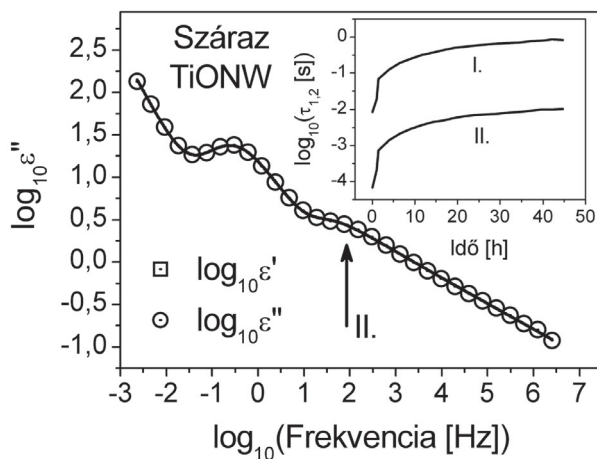
Mivel a dielektromos spektroszkópia nem abszolút mérési módszer, pusztán a spektrumok vizsgálatából nem határozható meg az egyes veszteségi folyamatok eredete. Minden esetben kiegészítő mérések szükségesek (pl. NMR, neutronszórásos technikák, stb.), és az egyes relaxációs és vezetési folyamatok azonosítása csak a vizsgált anyag alapos ismerete mellett végezhető el. A vízádszorpció során mérhető spektrumok kialakításában szerepet játszó folyamatok sem ismertek pontosan, a szakirodalomban több különböző, egymásnak ellentmondó elmélettel találkozhatunk. A közepes frekvenciákon megjelenő veszteségi csúcsok okaként leggyakrabban a felület hatására lelassult vízmolekulák dipoláris relaxációját<sup>8,10,11,14</sup> vagy a minta határfelületein felhalmozódó mobilis töltéshordozókat (Maxwell-Wagner-Sillars process, MWS)<sup>9,12</sup> azonosítják. Zeolitokban, a tipikusan 1 Hz - 1 MHz frekvenciatartományban megjelenő csúcsokat az üregekben található ionok diffúziós relaxációjával magyarázzák.<sup>13</sup> Továbbá, a fentiekhez hasonló spektrumokat mértek alkáliföldfémekkel szennyezett alkálifém-halid mintákban is,<sup>22</sup> melyeket az eltérő vegyértékű

szennyezőatomok beépülése során kialakuló hibahelyekhez kapcsolódó relaxációs folyamatok hoztak létre. Ionos adszorbensek esetén tehát mindig meg kell fontolni a hibahelyek által létrehozott veszteségi folyamatokat is.

A kvantitatív tárgyaláshoz a spektrumokat megfelelően felépített relaxációs függvénnyel kell megilleszteni. A 2. ábra alapján három Havriliak-Negami (HN) tagot (I.-III.), valamint egy, a kisfrekvenciás diszperziót leíró vezetési tagot vettünk figyelembe:<sup>2</sup>

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta\varepsilon_i}{(1 + (i\omega\tau_i)^\alpha)^\beta} - ia \left( \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega^S} \right) \quad (2)$$

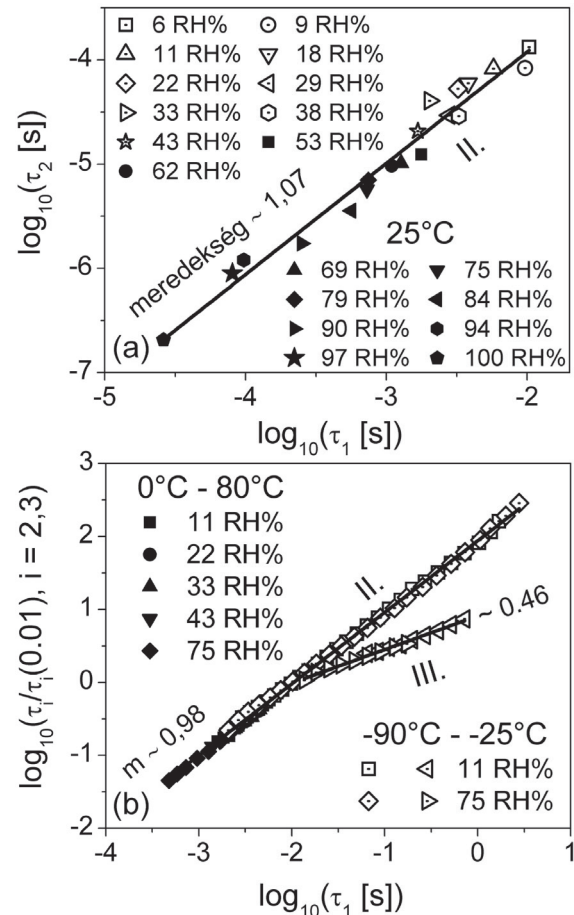
ahol  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$  a relaxáció intenzitása (dielectric strength),  $\tau$  a karakterisztikus idő,  $\varepsilon_s$  és  $\varepsilon_\infty$  a minta valós permittivitása kis-, és nagyfrekvenciás határesetben,  $i$  az imaginárius egység,  $0 \leq \alpha \leq 1$  a szimmetrikus, míg  $0 \leq \beta \leq 1$  az aszimmetrikus csúcscsízésedést jellemző paraméter,  $S$  az LFD meredeksége kettős logaritmikus ábrázolásban, az a faktor dimenziója pedig (rad Hz) $S$ /(Hz). A Havriliak-Negami függvény a dielektromos spektroszkópia legelterjedtebben használt empirikus relaxációs függvénye, segítségével az anyagok széles körének dielektromos válasza leírható. A (2) modellfüggvény a titanát spektrumának kielégítő leírását adta minden páratartalom, és az összes vizsgált hőmérséklet esetén.



3. Ábra. A titanát nanoszálak dielektromos spektruma száraz atmoszférában 24 óra deszorpciós idő után (a). A beszűrt ábra az I. és II. folyamatok relaxációs ideje logaritmusának változását szemlélteti a deszorpció előrehaladtával.

A 100 Hz környékén feltűnő, tehát a magas hőmérséklet ellenére (25°C) is lassú, nagyintenzitású I. folyamat egy heterogén mintában (TiONW/TiONW, TiONW/víz, TiONW/levegő, víz/levegő határfelületek) minden bizonnyal határfelületi polarizáció eredménye. A nagyobb frekvenciáknál található II. veszteségi folyamat ugyanakkor eredhet az adszorbens felületének erőterében lelassult dinamikájú adszorbeált vízmolekulák orientációs relaxációjától, a minta határfelületein felhalmozódott töltésektől, vagy mobilis ionok diffúziós relaxációjából. A dipoláris eredet bizonyítékeként  $Y_2O_3$ ,<sup>23</sup>  $Cr_2O_3$ ,<sup>24</sup> és  $Nd_2O_3$ ,<sup>25</sup> adszorbenseken a veszteségi csúcs teljes deszorpció esetén való eltűnését tekintették. A titanát nanoszálakkal ugyanakkor kísérletileg nehéz reprodukálni a 0 relatív borítottság állapotát: intenzív szárítás során a

nanoszál szerkezeti vizet veszít, szerkezete zsugorodik, majd összeesik.<sup>7</sup> Alacsony hőmérsékletű vákuumkezelés ugyanakkor a kemiszorbeált és szerkezeti vizet nem távolítja el. Ezért a titanát nanoszálakat aktivált zeolittal szárítottuk, és a fiziszorbeált vízrétegek deszorpciója során rögzítettük a minta dielektromos spektrumát. A 3. ábra a 24 óra elteltével mért dielektromos spektrumot mutatja.



4. Ábra. A titanát nanoszálak veszteségi folyamatainak kapcsolata (II., III. – I.) különböző páratartalmakon 25°C-on (a), illetve széles hőmérséklet-tartományon mérve (b).

A II. folyamat nyíllal jelöl veszteségi csúcsa egyértelműen kivehető, tehát a relaxáció – ellentétben a korábban publikált eredményekkel – nem tűnik el a legalacsonyabb víztartalmak esetén sem. A beszűrt ábrán az I. és II. folyamat relaxációs idejének változása látható a deszorpciós idő előrehaladtával, logaritmikus ábrázolásban. A relaxációk egyértelműen függenek a titanáton fiziszorbeálódott víztől, és a deszorpció egész időtartama alatt monoton lassulnak. A két folyamat relaxációs ideje párhuzamosan változik, ami a két relaxáció kapcsolatára utal. Az I. folyamat határfelületi jellege és a két folyamat hasonló viselkedése következtében a II. folyamat dipoláris eredetét ki lehet zárni. Úgy gondoljuk, utóbbi megjelenése határfelületi relaxációs folyamatokkal magyarázható. A III. veszteségi folyamat intenzitása több mint egy nagyságrenddel kisebb az I. és II. intenzitásánál és szobahőmérséklet környezetében a mikrohullámú tartományban mérhető. Hasonló relaxációt adszorbensek széles körében (pl.  $Nd_2O_3$ ) találtak az 1 MHz feletti frekvenciatartományban, melyet a felületen kötött vízmolekulák orientációs polarizációja hozott létre. Ezért a

titanát minták III. folyamata valószínűleg valamilyen poláris kémiai csoport vagy molekula dipoláris relaxációjának eredménye.

Az I. és II. folyamat, valamint a vezetés között korábban egyértelmű kapcsolatot találtunk,<sup>8</sup> egymáshoz való viszonyukat azonban nem tárgyaltuk. A 4. ábrán a különböző páratartalmakon, 25°C-on mért II. folyamat relaxációs idejének változását szemlélteti az I. folyamat relaxációs idejének (a) függvényében, illetve a különböző páratartalmakon széles hőmérséklet-tartományban mért II. és III. folyamat relaxációs idejének változása látható az I. folyamat relaxációs idejével (b), kettős logaritmikusan ábrázolásban. A II. veszteségi folyamat az I.-vel párhuzamosan változik, az  $m \sim 1$  meredekség pedig azonos eredetet is sejtet. A III. folyamat jól kivehetően különbözik az előző kettőtől, ami megerősíti a spektrumok tárgyalásakor már feltételezett eltérő – valószínűleg – dipoláris eredetet. A II. és I. folyamat közötti erős korreláció, továbbá, mind a páratartalom, mind a hőmérséklet teljes vizsgált tartományában fenn áll. Ez a korábban említett THSP újabb bizonyítéka.

A szakirodalomban sajnos nem mindig kerül sor a spektrumokban fellelhető egyes dielektromos folyamatok egymással való korrelációjának vizsgálatára. A 4. ábra azonban jól mutatja, hogy az egyes veszteségi folyamatok tárgyalásakor különös óvatossággal kell eljárunk. Könnyen előfordulhat ugyanis, hogy ugyanazt a jelenséget szemléljük, csak más-más nézőpontból.

### 3. Összefoglalás

A szilárdtestek dielektromos tulajdonságai nagymértékben függenek a felületükön megkötődött, illetve kialakult kémiai spéciésektől. Bár a jelenség régóta ismert és nagy tudományos-technológiai jelentőséggel bír, a vezetési és relaxációs folyamatok mikroszkopikus mechanizmusa a mai napig nem áll rendelkezésünkre. A dielektromos spektroszkópia ezen folyamatok vizsgálatának egyik legfontosabb eszköze, azonban a spektrumok értelmezése sokszor nagy nehézségekbe ütközik. Munkánk során a titanát nanoszálakon vízadszorpció során bekövetkező dielektromos változásokat követtük. Széles páratartalom-, és hőmérséklet-tartományon rögzítettük a modellrendszer szélessávú dielektromos spektrumait, majd az irodalmi eredmények kritikus értelmezésével azonosítottuk a fellépő veszteségi folyamatokat. Egy újonnan bevezetett ábrázolásmóddal az azonosítás során elkövethető további hibára irányítottuk rá a figyelmet.

### 4. Kísérleti rész

A méréseket egy Novocontrol Alpha-A FRA-rendszerrel végeztük a  $10^{-3}$ - $10^6$  Hz frekvenciatartományban 50 mV (RMS) gerjesztő feszültség használatával. A nanoszálakat egy koaxiális hengerkondenzátorban mértük, ezzel kerülve el a pasztillák nyomásakor fellépő vezetésváltozást. Az alacsony hőmérsékletű méréseket egy cseppfolyós nitrogénnel hűtött rendszerben végeztük, míg a  $T > 0^\circ\text{C}$  spektrumokat egy Julabo F12 termosztát segítségével rögzítettük.

### Köszönetnyilvánítás

A munka az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA NK 106234), és az Európai Unió (TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0047 és TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0060) támogatásával készült.

### Hivatkozások

- Hedvig, P. *Elektromos vezetés és polarizáció műanyagokban* Akadémiai Kiadó: Budapest, 1969.
- Kremer, F.; Schönhal, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy* Springer Verlag: 2003.
- Kukovecz, Á.; Hodos, M.; Horváth, E.; Radnóczy, G.; Kónya, Z.; Kiricsi, I. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 17781-17783.
- Horváth, E.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Kiricsi, I. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 927-931.
- Wang, J.; Wang, X.-h.; Wang, X.-d. *Sens. Actuators B* **2005**, 108, 445-449.
- Tu, J.; Wang, R.; Geng, W.; Lai, X.; Zhang, T.; Li, N.; Yue, N.; Li, X. *Sens. Actuators B* **2009**, 136, 392-398.
- Haspel, H.; Laufer, N.; Bugris, V.; Ambrus, R.; Szabó-Révész, P.; Kukovecz, Á. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 18999-19009.
- Haspel, H.; Bugris, V.; Kukovecz, Á. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 16686-16697.
- Haspel, H.; Bugris, V.; Kukovecz, Á., *Langmuir* **2014**, 30, 1977-1984.
- Nelson, S. M.; Newman, A. C. D.; Tomlinson, T. E.; Sutton, L. E. *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 55, 2186-2202.
- Nair, N. K.; Thorp, J. M. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, 61, 975-989.
- Clement, G.; Knözinger, H.; Stählin, W.; Stübner, B. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83 1280-1285.
- Muir, J. *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 249-254.
- Goldsmith, B. J.; Muir, J. *Trans. Faraday Soc.* **1960**, 56, 1656-1661.
- Haidar, A. R.; Jonscher, A. K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1986**, 82, 3535-3551.
- Anis, M. K.; Jonscher, A. K. *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 3626-3634.
- Tomaselli, V. P.; Shamos, M. H. *Biopolymers* **1973**, 12, 353-366.
- Bano, N.; Jonscher, A. K. *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 1672-1682.
- Jonscher, A. K. *Dielectric Relaxation in Solids* Chelsea Dielectrics Press: London, **1983**.
- Sasaki, N. *Biopolymers* **1984**, 23, 1725-1734.
- Cramer, C.; De, S.; Schönhoff, M. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, 028301.
- Dryden, J. S.; Meakins, R. J. *Discuss. Faraday Soc.* **1957**, 23, 39-49.
- Kuroda, Y.; Hamano, H.; Mori, T.; Yoshikawa, Y.; Nagao, M. *Langmuir* **2000**, 16, 6937-6947.
- Kuroda, Y.; Kittaka, S.; Takahara, S.; Yamaguchi, T.; Bellissent-Funel, M.-C. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 11064-11073.
- Hamano, H.; Kuroda, Y.; Yoshikawa, Y.; Nagao, M. *Langmuir* **2000**, 16, 6961-6967.

### Identification of dielectric processes in titanate nanowires

The dielectric properties of a material depend strongly on the chemical species adsorbed or generated on its surface. Although various possible mechanisms have already been suggested in the past decades, many aspects of moisture-induced dielectric processes in hygroscopic solids are still unknown. Dielectric relaxation spectroscopy (DRS) is a powerful technique to characterize the variation of the dielectric properties of the material as a function of adsorbate content in both the frequency and temperature domains.

During measurements the complex dielectric constant of the system is recorded. Analysis of the real (storage spectrum) and/or the imaginary (loss spectrum) parts of these spectra, combined with detailed knowledge on the structure of the investigated sample helps in gaining deeper insight into the underlying mechanism.

Here we report our results on the water-induced dielectric phenomena in a nanostructured hydrophilic ionic oxide model system (titanate nanowires, TiONW) investigated via broadband dielectric spectroscopy in the  $-100^{\circ}\text{C}$  –  $80^{\circ}\text{C}$  temperature and 0–100% relative humidity range. The samples were inserted into a concentric cylindrical capacitor and the complex impedance of the cell was recorded using a Novocontrol Alpha-A frequency response analyzer (FRA). In order to avoid density dependent conductivity variation, the sample was measured in powder form without pressing it into a pellet. The response analyzer applies a sinusoidal 50 mV(RMS) voltage with a frequency between 1 mHz and 1 MHz to the sample cell electrodes. The complex permittivity are then calculated from the raw impedance data. The relative humidity (RH) dependence of the dielectric properties was measured in a closed, grounded metal vessel containing saturated salt solutions, which maintained the desired RH levels between 6 and 100 RH%. The samples were allowed to equilibrate to constant electrical response. Low temperature measurements were carried out in a home-built liquid nitrogen cryostat setup during heating from  $-100^{\circ}\text{C}$  to  $25^{\circ}\text{C}$  with an estimated error of  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ . The high temperature ( $T > 0^{\circ}\text{C}$ ) spectra were recorded in a Julabo F12 thermostat with an error of  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . TiONW served as a perfect model system to study. High level of understanding has already been obtained on the surface chemistry of such 1D titanate nanosystems, and the nanotubular or wire-like morphologies provide high specific surface area for adsorption and the related dielectric phenomena, i.e., charge carrier generation, ion migration and dielectric relaxation. The interpretation of dielectric spectra of the wet samples and the critical discussion of the origin of their constituent dielectric processes are presented in the light of a review of the available literature.

It was shown that variation of the logarithm of conductivity of the whole sample cell as a function of RH depends on the measuring frequency. Although it is a well-known phenomenon in sensor research, its origin is often misinterpreted. The strong frequency dependence is caused by different types of dielectric loss processes having different characteristic times (showing up in distinct frequency ranges). A straightforward next step is then the thorough analysis of the dielectric spectra. However, one should bear in mind during the identification of the processes, that the investigated samples consisted of nanowires, structural and adsorbed (physisorbed, chemisorbed, and/or dissociated moisture) water and air. It was, therefore, premised that interfaces have a great effect on the dielectric behavior of the material.

The dielectric spectra of wet titanate nanowires bear a great resemblance to the spectra published in the last 60 years for a wide range of adsorbent-adsorbate systems, e.g. various solid oxides-hydroxides (mainly silica and alumina), zeolites, clay minerals, sand/soil, glasses, and biopolymers. At near ambient conditions these spectra contain at least one dielectric loss in the middle frequency range with a sharp rise at low frequencies in both the storage and loss spectra.

Processes contributing to the damp TiONW dielectric spectra were identified and their origin was critically discussed. There are three relaxations in the medium- and high-frequency regime (denoted as I., II., and III.) and a further dispersive feature (low-frequency dispersion, LFD) towards low frequencies. Although the origin of a relaxation cannot be assigned unambiguously in DRS, it can be presumed from the dielectric strength, shape parameter and typical relaxation time regime of the investigated process. Such an assignment can only be validated by comparing it with results of independent methods, e.g., NMR or neutron scattering. Various and often contradictory assignments of the dielectric processes corresponding to I.-II. can be found in the literature. The origin of the loss peaks in the middle frequency range was suggested to be the dipolar relaxation of water molecules slowed down through interaction with the adsorbent surface, or by accumulation of charges at the interfaces of the heterogeneous sample. The latter is the so-called Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) or interfacial relaxation process observed in many heterogeneous systems of very different nature. In the case of zeolites, the mid-frequency processes are thought to be caused by the relaxation of loosened ionic species.

We argue that the low-frequency feature (LFD) is caused by imperfect charge transport in the sample, while the two loss processes in the middle frequency range (I., II.) were suggested to have an interfacial origin. The high frequency loss (III.), however, has a dielectric strength of more than a magnitude lower than for I. and II. Moreover, its relaxation time seems to be closer to that of strongly bound water molecules showing up well above 1 MHz in dielectric measurements undertaken at around room temperature in Vycor glass, silica-alumina and montmorillonite gel suspensions, timber, humid oxides, zeolites, molecular sieves, alumina and silica particles. Therefore, it is concluded to originate from a real orientational relaxation process of a polar moiety of the surface.

Furthermore, an obvious interrelation between the loss process found in TiONW was proved on the basis of the strong correlation between their relaxation times. We suggest that applying such an analysis to the data already published in the literature could resolve some contradictions among the mechanisms proposed by various research groups.