

PACS numbers: 62.23.Pq, 72.20.Pa, 72.80.Rj, 72.80.Tm, 81.05.ub, 81.07.Wx, 85.85.+j

Термоелектричний адсорбційний ефект в порошку вуглецевих нанорурок

В. С. Копань, Н. В. Хуторянська, Ю. В. Копань

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64,
01601 Київ, Україна*

В інтервалі 293–333 К виміряно різницю E_T між термо-ерс сухого порошку з вуглецевих нанорурок (ПВНР) і термо-ерс ПВНР після адсорбції рідин. E_T зменшується в серії рідин: алкоголь, уайт-спірит, вода. $E_T > 0$ в ПВНР, $E_T < 0$ в графітовому порошку. E_T виникає завдяки адсорбції і тунелюванню зарядів через щілини між частинками порошку.

The difference E_T between the thermoelectric power (TEP) of dry carbon nanotubes powder (CNTP) and TEP of CNTP after liquids adsorption is measured within the temperature range from 293 K to 333 K. The E_T is decreasing in the series of liquids: alcohol, white spirit, water. The $E_T > 0$ in CNTP, and $E_T < 0$ in graphite powder. The E_T arises owing to adsorption and tunnelling of charges across gaps between the powder particles.

В интервале 293–333 К измерена разность E_T между термо-эдс сухого порошка из углеродных нанотрубок (ПУНТ) и термо-эдс ПУНТ после адсорбции жидкостей. E_T уменьшается в серии жидкостей: алкоголь, уайт-спирит, вода. $E_T > 0$ в ПУНТ, $E_T < 0$ в графитовом порошке. E_T возникает благодаря адсорбции и туннелированию зарядов через щели между частицами порошка.

Ключові слова: термоелектрорушійна сила, вуглецеві нанорурки, порошок, адсорбція.

(Отримано 22 березня 2010 р.)

1. ВСТУП

В адсорбційних аналізаторах газів і рідин використовують плівки, мікродропи, волокна та інші об'єкти з великою питомою поверхнею [1]. Адсорбція газів і рідин змінює електроопір, наприклад. За його

величиною визначають наявність домішок у середовищі, що аналізується. Порошки використовують для цих цілей у спеченому пористому стані. Насипні порошки мало придатні, бо їх електроопір змінюється не лише за рахунок адсорбції, а й від дії вібрацій (звуку, наприклад). Не відомі літературні джерела, в яких би повідомлялось про вплив адсорбції на термо-ерс насипних порошоків [2]. Дослідження цього явища цікаве з точки зору фізики і корисне для практичного використання в аналізаторах рідин на домішки, бо термо-ерс чутлива до домішок, як і опір, але мало чутлива до вібрацій.

Мета роботи – дослідження впливу адсорбції на термо-ерс насипного порошку з вуглецевих нанорурок.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Схему пристрою для вимірювання впливу адсорбції на термо-ерс наведені на рис. 1.

Термо-ерс E_T вимірювали потенціометром 1 з вхідним опором 20 Ом і ціною поділки шкали 10^{-8} В. Еталюнна гілка термопари — це циліндр 2 діаметром 5 мм і довжиною 30 мм, виготовлений з полікристалічного графіту чистотою 99,994%. Зразок 3 — це пустотілий циліндр з еластичної пластмаси («кембрик» для електротехніки), наповнений порошком з нанорурок, або з графіту. Еталюон 2 і зразок 3 затиснуті в парі холодних мідних клем 4 і 5 та в гарячій 6. $BC \approx AD = 23-25$ мм. В порожнині 7 клеми 6 циркулює вода з температурою $T_r = 64 \pm 0,05^\circ\text{C}$; в порожнині 8 між холодними клемми, що розділені ізолятором 9, — трансформаторне мастило з температурою $T_x = 20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Завдяки циркуляції цих рідин різниця температур точок А і В та С і D попарно не перевищує $\Delta T = 0,0001^\circ\text{C}$. Цим виключаються паразитні термо-ерс, що виникають внаслідок контакту зразка 3 і еталюону 2 з мідними клемми [3]. Кінці оболонки зразка 3 заварені для того, щоб порошок не висипався. Внизу оболонки навколо точок В і С є отвори, через які порошок контактує з мідними клемми. Вгорі оболонки є отвір навколо точки L, через який в порошок закачують потрібну кількість рідини, адсорб-

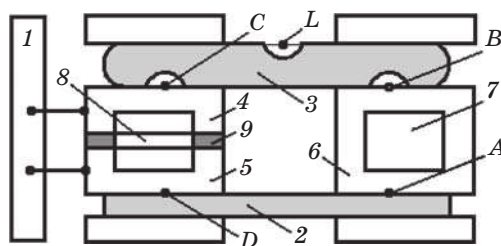


Рис. 1. Схема пристрою для мірювання впливу адсорбції на термо-ерс

цію якої вивчають. Спочатку вимірюють термо-ерс E_C сухого порошку відносно графітового еталюну. Потім, після закапування рідини, вимірюють $E_{Ti}(t)$, що змінюється з часом адсорбції. Визначають різницю $E_T = E_{Ti}(t) - E_C$, обумовлену адсорбцією.

3. ЕСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вуглецеві нанорурки (ВНР), адсорбцію яких вивчали, мали діаметер $h \approx 53$ нм. Їх засипали в рурку з еластика, трамбуючи сірником, щоб густина досягала значення $0,02$ г/см³. Термо-ерс сухого зразка 3 (рис. 1) відносно полікристалічного графітового еталюну 2 була $E_C = 3,3$ мкВ/К. Термо-ерс графітового еталюну відносно олива $E_T = 4,6$ мкВ/К. Вивчалась також адсорбція графітового порошку (ГП) з діаметром частинок $h = 15-20$ мкм, одержаного розмелюванням (розтиранням) у графітовому тиглі уламків графіту, з якого був виготовлений еталюн 2 (рис. 1). Порошок був просіяний через сита, засипаний в еластичну рурку до густини $0,01$ г/см³. В 1959 р. було вперше знайдено, що термо-ерс металів змінюється при їх деформації [4]. Графітові матеріали не є виключенням [5]. Тому графітовий порошок для зняття залишкових напруг був відпалений при 600°C протягом 2 годин у вакуумі 10^{-4} мм рт. ст. Його термо-ерс відносно графітового еталюну $E_C = 22$ мкВ/К. На рисунках 2-4 наведено залежності $E_T = E_{Ti}(t) - E_C$ від часу t , тобто приріст термо-ерс, обумовлений адсорбцією обраної рідини. Діаметер (2 мм) отвору А підібраний так, щоб адсорбція-десорбція відбувались повільно і їх можна було поміряти інерційним приладом. Маємо наступні закономірності.

Адсорбція етанолу, води, уайт-спіриту порошком НР супроводжу-

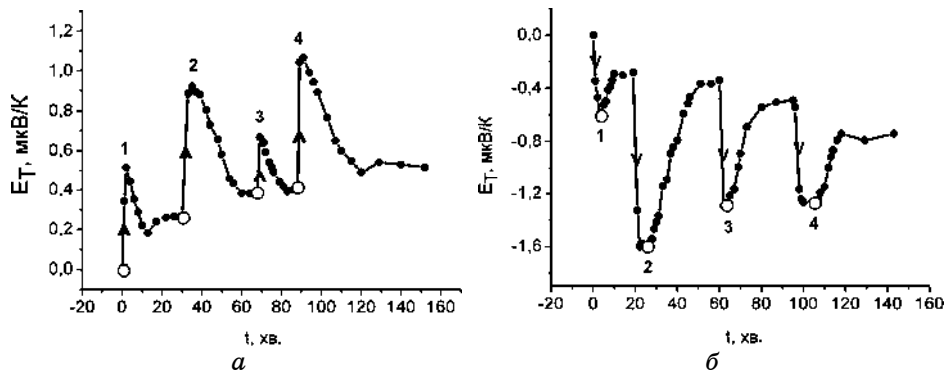


Рис. 2. Залежність від часу приросту (внаслідок адсорбції етилового спирту) термо-ерс E_T порошку НР (а) та графітового порошку (б). Максимуми і мінімуми 1, 2, 3, 4 E_T обумовлені адсорбцією 2, 4, 4, 4% об., відповідно. Стрілками показано початок чергового циклу адсорбції.

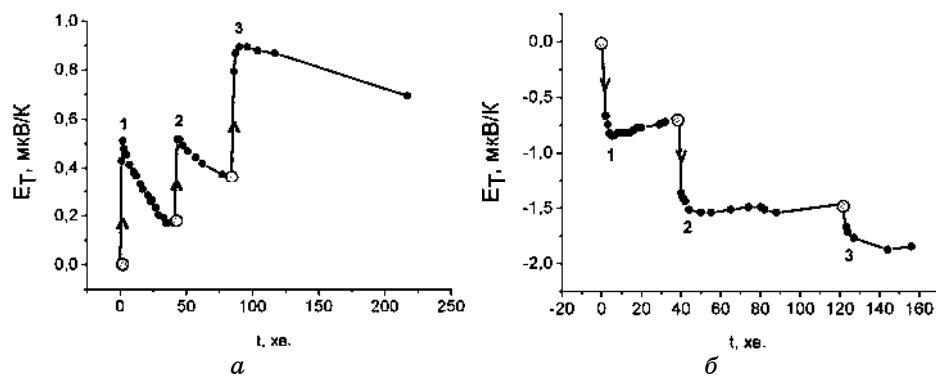


Рис. 3. $E_T(t)$, обумовлена адсорбцією уайт-спіриту порошком НР (а) та графітовим порошком (б). Максимуми і мінімуми 1, 2, 3 — адсорбція 2, 4, 4% об. рідини, відповідно.

ється зміною термо-ерс. Поперечне стискання зразка 3 (рис. 1), «пружність» якого забезпечується пружністю пластмасової оболонки, заповненої сухим порошком НР, обумовлює зменшення термо-ерс E_C (рис. 5). Це можна пояснити наступним чином.

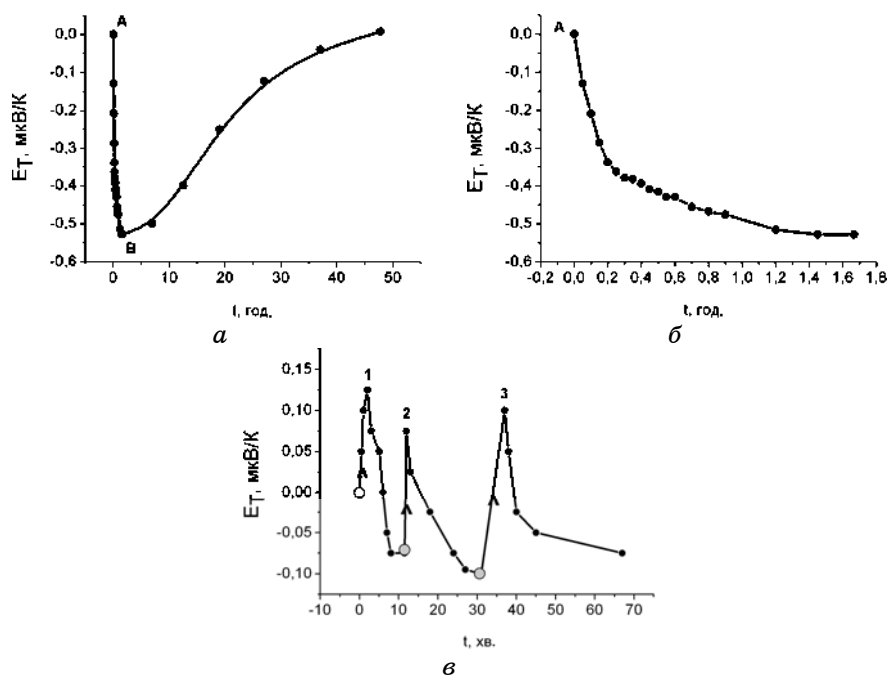


Рис. 4. $E_T(t)$, обумовлена адсорбцією води графітовим порошком (а, б) та порошком НР (в). Максимуми 1, 2, 3 — адсорбція 4, 4, 4% об. води.

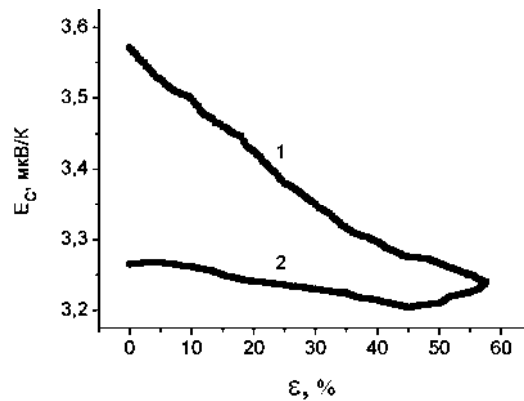


Рис. 5. Залежність термо-ерс E_C від деформації стискування ϵ порошку вуглецевих нанорурок: 1 — гілка стискування; 2 — розвантаження.

Термо-ерс вуглецевих матеріалів при $T > 100$ К обумовлена в кристалітах дифузією носіїв зарядів з гарячої області в холодну (як в металах) і їх дифузією по стрибковому механізму зі змінною довжиною стрибка в аморфних ділянках [5]. При адсорбції етанолу, уайт-спіриту, води, їх молекули не проникають у середину кристалітів, а зосереджуються на поверхнях, в порах тощо. Це не впливає на дифузійну складову термо-ерс ні за механізмами, що характерні для металевих кристалів, ні за стрибковим механізмом. Насипні порошки, які ми досліджували, мають додаткові потенціальні бар'єри для дифузії зарядів, що знаходяться в точках електроконтактів частинок порошку. Проходження електроструму через структуру метал-діелектрик-метал вперше розглянуто в роботі [6] за допомогою моделю тунелювання зарядів через діелектрик. Розглянемо, чи придатний модель тунелювання для пояснення наших результатів у спрощеному варіанті теорії [7].

Нехай електрон, що має кінетичну енергію $E = k_B T = k_B \cdot 293$ К = 0,02 еВ (температура мірювання E_T , нагадуємо, 293–333 К), потенціальну енергію $U = 0$ і масу m з першої частинки порошку налітає на потенціальний бар'єр $U_2 > E$ (проміжок шириною ω між частинками). Ймовірність його появи в сусідній частинці, де потенціальна енергія $U_3 \sim U$, знайдемо, розв'язавши стаціонарне рівняння Шредингера. Тоді:

$$\frac{J_3}{J_1} = \frac{16K_1K_3\gamma^2}{(K_1^2 + \gamma^2)(K_3^2 + \gamma^2)} \exp(-2\gamma\omega), \quad (1)$$

$$K_1 = (2mE)^{1/2} / \hbar, \quad (2)$$

$$K_3 = \frac{1}{\hbar} [2m(E - U_3)]^{1/2}, \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{1}{\hbar} \left[2m(U_2 - E) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

J_1 і J_3 — густини потоку електронів, що налітають на бар'єр ω і тих, які проходять, тунелюючи, в сусідню частинку, відповідно.

До сьогодення справедливою є формула Мотта (5), що зв'язує електропровідність $\sigma(E)$ з дифузійною частиною термо-ерс E_T [5, 8]:

$$E_T = \frac{T^2 k_B T}{3e} \left[\frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right]_{E=E_\Phi}, \quad (5)$$

де E_Φ — Фермієва енергія. Формула (5) пояснює механізм генерування термо-ерс при дифузії зарядів і їх розсіянні на точкових дефектах, дислокаціях, порах, границях зерен та ін., що в своїх областях змінюють $\sigma(E)$, енергію E , і навіть, E_Φ [8]. Ширина потенціального бар'єру ω входить в експоненту (1), а його висота U_2 — в передекспоненційний множник і експоненту (через γ). Змінюючи ω і U_2 адсорбцією та деформацією порошку, змінюємо J_3/J_1 , тобто змінюємо і $\sigma(E)$. Тоді, як впливає з (5), змінюватиметься і E_T . Це і спостерігаємо на досліді (рис. 2–5).

Експоненційний спад $E_C(\epsilon)$ (рис. 5) обумовлений тим, що ω зменшується при збільшенні деформації стискання ϵ , зростає при цьому експоненційно J_3/J_1 в (1), тобто, зростає термострум у порошковій гілці термопари, наближаючись до величини термоструму у графітовому еталлоні. Тому зменшується E_C . Коли термоструми, що течуть від гарячого спаю до холодних кінців термопари, в обох гілках однакові, $E_C = 0$. Деформація порошку здійснюється за рахунок зменшення порожняки між частинками, бо їх в порошок НР понад 95% об. (густина графіту 2,1 г/см³, порошку — 0,02 г/см³). Адсорбційна E_T графітового порошку від'ємна, а НР — додатна. Це можливо, згідно (1) і (4), коли при адсорбції спадає висота потенціального бар'єру U_2 в графітовому порошок, а в порошок нанорурок — зростає.

В багатошарових і волокнистих композиціях з нанорозмірними елементами структури можливе як зменшення, так і збільшення $\sigma(E)$ за рахунок розсіяння вільних носіїв зарядів на границях між шарами (волокнами) і за рахунок зменшення висоти потенціальних бар'єрів U_2 на заокругленнях з малим радіусом кривини [9, 10]. Адсорбція на вістрях (кінці нанорурок) і на западинах та пласких ділянках частинок графітового порошку теж відбувається неоднаково. Крім того, можливе капілярне засмоктування рідини в середину нанорурок. На початковому етапі вивчення термоелектричного адсорбційного ефекту важко вказати конкретну причину зміни U_2 в НР і графітовому порошок.

Порошок можна розглядати як полікристал з широкими грани-

цями у стані великої пластичної деформації, коли дифузійна частина термо-ерс залежить від розсіяння зарядів на дефектах кристалічної будови в кристалітах, визначається стрибковим механізмом (зі змінною довжиною стрибка) в аморфізованих ділянках, тунелюванням зарядів через великі перешкоди на їх шляху.

Етанол добре змочує графітові матеріали, вода — найгірше. Тому, за абсолютною величиною E_T зменшується при адсорбції рідин по ряду: етанол, уайт-спірит, вода.

Зміна E_T при десорбції етанолу здійснюється найшвидше, води — найповільніше. Це обумовлено тим, що $E_T \approx 64^\circ\text{C}$, і близька до точки кипіння етанолу. Десорбція також залежить від діаметра отвору L (рис. 1). Ми підібрали такий діаметер (2 мм), щоб можна було встигати вимірювати $E_T(t)$.

Зміна E_T тим більша, чим більше адсорбовано порошком етанолу чи уайт-спіриту (рис. 2, 3). Адсорбція-десорбція води здійснюється занадто повільно (рис. 4, б), так що один цикл становить ~ 50 годин.

Зі збільшенням кількості циклів адсорбція-десорбція настає насичення адсорбенту з графітового порошку, в результаті чого зменшується амплітуда E_T (рис. 2, б). Насичення можна ліквідувати, витримуючи порошок гілку термопар при підвищеній температурі.

4. ВИСНОВКИ

Внаслідок адсорбції етанолу, уайт-спіриту або води насипним порошком з вуглецевих нанорурок або з графіту змінюється термо-ерс на величину E_T . $E_T > 0$ в порошок НР, і $E_T < 0$ в графітовому порошок.

Генерація E_T насипними порошками в значній мірі обумовлена тунелюванням зарядів через проміжки між частинками.

При поперечному до градієнту температури стисканні сухого насипного порошку НР змінюється термо-ерс E_C за рахунок зміни проміжків (ширини потенціяльних бар'єрів) між нанорурками.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Адамсон, *Физическая химия поверхности* (Москва: Мир: 1979).
2. З. А. Дурягіна, *Фізика та хімія поверхні* (Львів: Львівська політехніка: 2009).
3. В. Д. Борисенко, В. С. Копань, В. Б. Бессонов, *Термоелектрическое устройство для контроля неоднородности материалов* (Авт. св. СССР №750357) (*Бюллетень изобретений*, № 27 (1980)).
4. С. Д. Герцрикен, Н. Н. Новиков, В. С. Копань, *УФЖ*, 4, № 3: 293 (1959).
5. Л. Ю. Мацуй, *Автореферат доктор. дисертації* (Київ: Київський національний університет імені Тараса Шевченка: 2005).
6. Г. Бете, А. Зоммерфельд, *Электронная теория металлов* (Москва-Ленинград:

- ОНТИ: 1938).
7. Л. Солимар, *Туннельный эффект в сверхпроводниках и его применение* (Москва: Мир: 1974).
 8. А. А. Лухвич, *Влияние дефектов на электрические свойства металлов* (Минск: Наука и техника: 1976).
 9. В. С. Копань, А. В. Лысенко, *Физика металлов и металловедение*, **29**, № 5: 1074 (1970).
 10. Л. П. Булат, І. А. Дробкін, Г. І. Пивоваров, В. Б. Освенський, *Термоелектрика*, № 4: 27 (2008).