

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 наведено на рис. 1.

Термо-ерс  $E_T$  вимірювали потенціометром 1 з вхідним опором 20 Ом і ціною поділки шкали  $10^{-8}$  В. Еталонна 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. Еталон 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 еталону 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-

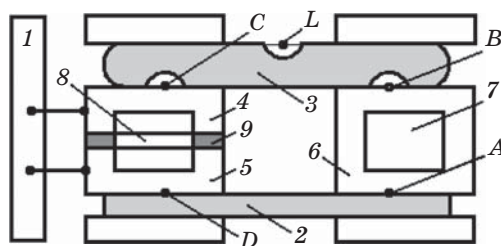


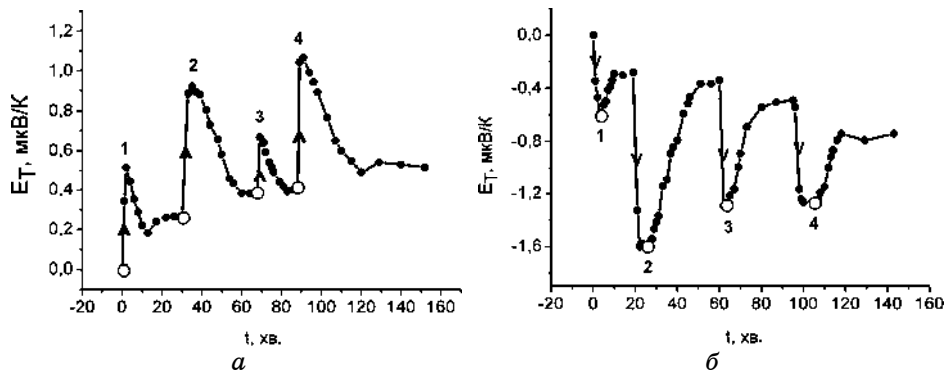
Рис. 1. Схема пристрою для мірювання впливу адсорбції на термо-ерс

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/см<sup>3</sup>. 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/см<sup>3</sup>. 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  $600^\circ\text{C}$  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.

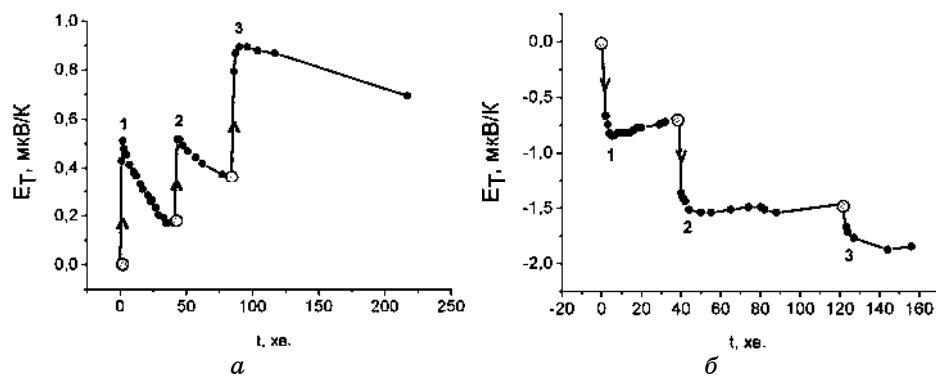


Рис. 3.  $E_T(t)$ , обумовлена адсорбцією уайт-спіриту порошком НР (а) та графітовим порошком (б). Максимуми і мінімуми 1, 2, 3 — адсорбція 2, 4, 4% об. рідини, відповідно.

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.

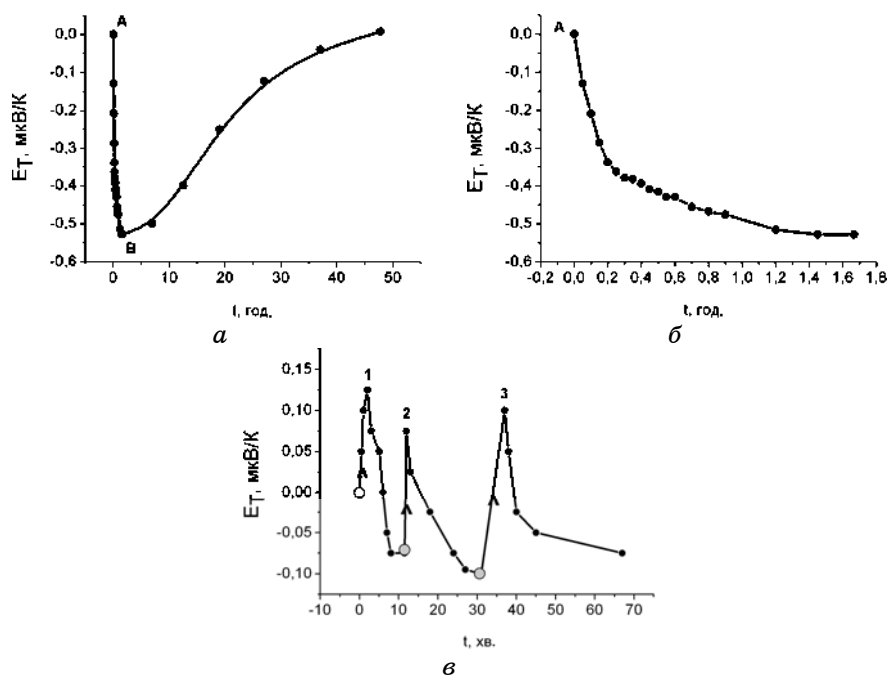


Рис. 4.  $E_T(t)$ , обумовлена адсорбцією води графітовим порошком (а, б) та порошком НР (в). Максимуми 1, 2, 3 — адсорбція 4, 4, 4% об. води.

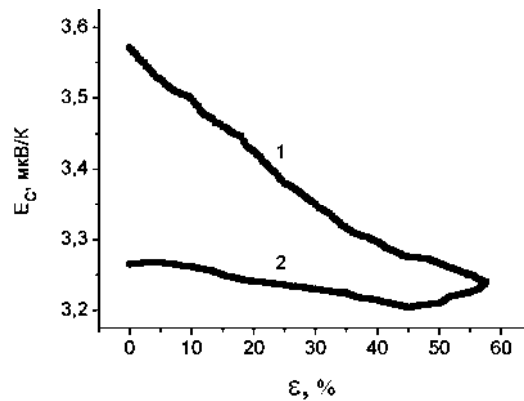


Рис. 5. Залежність термо-ерс  $E_C$  від деформації стискування  $\epsilon$  порошку вуглецевих нанорурок: 1 — гілка стискування; 2 — розвантаження.

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  $\omega$  між частинками). Ймовірність його появи в сусідній частинці, де потенціальна енергія  $U_3 \sim U$ , знайдемо, розв'язавши стаціонарне рівняння Шредингера. Тоді:

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

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

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

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

$J_1$  і  $J_3$  — густини потоку електронів, що налітають на бар'єр  $\omega$  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  $E_\Phi$  — 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,  $E_\Phi$  [8]. Ширина потенціального бар'єру  $\omega$  входить в експоненту (1), а його висота  $U_2$  — в передекспоненційний множник і експоненту (через  $\gamma$ ). Змінюючи  $\omega$  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  $\omega$  зменшується при збільшенні деформації стискання  $\epsilon$ , зростає при цьому експоненційно  $J_3/J_1$  в (1), тобто, зростає термострум у порошковій гілці термопари, наближаючись до величини термоструму у графітовому етальоні. 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/см<sup>3</sup>, порошку — 0,02 г/см<sup>3</sup>). 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 порошку, а в порошку 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 порошку.

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 діаметр (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  $\sim 50$  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 термопари 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 потенціалних 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).