

Termodielektrický jev a možnosti jeho měření

MARTIN TOMÁŠ – PAVEL NOVOTNÝ

Nové technologie – výzkumné centrum, Západočeská univerzita, Plzeň

Úvod

Fyzika pevných látek nás neustále přesvědčuje, jak pozoruhodné mohou být vlastnosti materiálů v našem bezprostředním okolí. Rychlý rozvoj tohoto odvětví fyziky je doprovázen objevy často nečekaných zákonitostí. Některé tyto objevy se téměř okamžitě uplatňují v průmyslové výrobě, jiné se dočkají své aplikace až po mnoha letech. Jedním z téměř zapomenutých jevů je jev termodielektrický. Cílem tohoto článku je popis termodielektrického jevu, popis možností měření tohoto jevu a možnost využití tohoto jevu ve výuce.

Současné poznatky o termodielektrickém jevu

Termodielektrický jev souvisí s chováním dielektrik během fázového přechodu. Výzkum těchto vlastností můžeme sledovat až do druhé poloviny 19. století, kdy *Heaviside* publikoval práci o teoretické existenci permanentně polarizovaných dielektrik [1]. Protože se jedná o elektrostatickou analogii permanentních magnetů, jsou tato dielektrika nazvána *elektrety*. Experimentální důkaz existence těchto materiálů přináší až výzkumy *Eguchiho*, který vytvořil první elektret ze směsi běžně dostupných vosků [2]. Nejstarší způsob přípravy elektretů spočívá v tuhnutí kapalného vosku v silném elektrickém poli. Roztavený vosk je vložen mezi dvě elektrody, na které je přivedeno vysoké napětí. Po ztuhnutí vosku můžeme po dlouhou dobu pozorovat vázaný elektrický náboj na povrchu materiálu. Takto polarizované dielektrikum (*termoelektret*) pochopitelně interaguje s ionty v okolním vzduchu, a proto se postupně materiál depolarizuje. Tento proces je však možné částečně eliminovat například uložením elektretu do hliníkové fólie.

Existují i další možné způsoby přípravy elektretů. Některé souvisejí s pouhým vložením dielektrika do silného elektrického pole, jiné zvyšují

koncentraci volných nosičů elektrického náboje uvnitř dielektrika působením ionizujícího záření. Elektrety našly své uplatnění v mikrofonech a dalších elektrotechnických zařízeních. Jejich výzkumu se dále věnovali badatelé po celém světě a jedním z nich byl *Costa Ribeiro*, který působil ve 40. letech v Brazílii.

Costa Ribeiro se snažil připravovat termoelektrety z některých druhů vosků a během tohoto výzkumu si povšimnul, že v dielektriku, které právě prodělává fázový přechod, dochází k zvláštní separaci elektrického náboje [3]. Pokud byly elektrody zcela vyplněny dielektrikem a toto dielektrikum tálo či tuhlo, bylo možné měřit elektrické napětí vznikající jako důsledek fázového přechodu. Costa Ribeiro dále měřil tento jev u materiálů, jako je parafin, naftalen či karnaubská pryskyřice. Společně se svými spolupracovníky se pokusil o teoretické vysvětlení termodielektrického jevu [4]. Nezávisle na Costa Ribeirovi tentýž jev objevili i *Workman* a *Reynolds* během fázového přechodu vody [5]. Protože byl termodielektrický jev pozorován u tuhnutí vody, bývá někdy vznikající elektrické napětí označováno jako *zamrzlý potenciál* (freezing potential) [6].

Termodielektrický jev probíhající ve vodě během fázového přechodu může úzce souviset se vznikem různých elektrických jevů v atmosféře. Je se tedy dostal do popředí zájmu mnoha badatelů [7]. Teoretický popis termodielektrického jevu však dodnes zůstává pouze částečným. Teoretický koncept, který publikoval Gross, je vhodný pouze pro určité materiály [4]. Termodielektrický jev tak není dodnes zcela vysvětlen. Grossova teorie je založena na ztotožnění fázového rozhraní mezi kapalnou a pevnou fází dielektrika s dvojitou potenciálovou bariérou. Přes tuto bariéru prostupují jednotlivé druhy nosičů elektrického náboje v rozdílném množství. Výška bariéry je pro různé nosiče elektrického náboje odlišná. Fázové rozhraní putující materiálem separuje nosiče elektrického náboje do rozdílných oblastí a mezi těmito oblastmi vzniká elektrické napětí.

Dlouhou dobu se diskutovalo o povaze nosičů elektrického náboje [8]. Předpokládá se, že dielektrikum obsahuje pouze velice malé množství volných nábojů. Je tedy možné, že ionty a další typy nosičů vznikají až během fázového přechodu. Tuto myšlenku podpořil svým experimentem *Dias Tavares*, který sledoval desublimaci naftalenu. Dias Tavares měřil průběh termodielektrického jevu u zrna naftalenu, na které dosedají naftalenové páry. Aparaturu rozšířil o další dvě elektrody, na které bylo přivedeno vysoké elektrické napětí. Naftalenové páry tak k zrnu dospěly až po průchodu mezi těmito elektrodami. Účinnost této modifikace vyzkoušel při sledování

ionizace vzduchu působením ionizujícího záření z tablety oxidu uranu. Namísto naftalenového zrna použil nabitě těleso a elektrometrem zjišťoval postupné vybíjení tělesa působením vzdušných iontů. Zjistil, že při přivedení napětí na elektrody jsou působením elektrického pole ze vzduchu odstraněny prakticky všechny ionty a vybíjení tělesa ustává. Poté měřil termodielektrický jev a sledoval vliv přivedeného elektrického napětí na průběh tohoto jevu. Stejný průběh termodielektrického jevu bylo možné naměřit i v případě, že na elektrody bylo přivedeno elektrické napětí. Nosiče náboje je tedy nutné hledat až v místě fázového přechodu.

Costa Ribeiro během svého studia termodielektrického jevu určil dva základní zákony, kterými je termodielektrický jev popsán [3]. První z nich zní, že elektrický proud vznikající mezi oběma fázemi dielektrika je přímo úměrný rychlosti, s jakou se pohybuje fázové rozhraní mezi těmito dvěma fázemi. Druhý zákon říká, že velikost elektrického proudu je přímo úměrná množství materiálu, který prodělává fázový přechod. Z prvního zákona je zřejmé, že jev nenastává u rovnovážných situací. Pro průběh termodielektrického jevu je zásadní pohyb fázového rozhraní. Druhý zákon vyjadřuje skutečnost, že v případě fázového přechodu dielektrika musíme brát v úvahu i množství dielektrika, které se děje účastní.

V současnosti je termodielektrický jev využíván i v technické praxi [8]. Při výrobě plastů se využívá procesů polymerace a polyadice. Tyto procesy jsou doprovázeny vznikem termodielektrického napětí, které může podat důležité informace. Maximální naměřené elektrické napětí během termodielektrického jevu totiž odpovídá konci procesu polymerace či polyadice. Díky tomuto měření je možné zlepšit efektivitu výrobního procesu. Dalším využitím termodielektrického jevu je možnost určení čistoty některých látek. Průběh termodielektrického jevu je silně závislý na množství nečistot v daném dielektriku. V případě naftalenu je možné pomocí termodielektrického jevu určit čistotu látky s lepší rozlišovací schopností, než je tomu u standardních metod (měření elektrické vodivosti).

Teoretický popis termodielektrického jevu

Pro popis termodielektrického jevu Gross ztotožnil fázové rozhraní s dvojitou potenciálovou bariérou (viz [3]). Další možností je popis termodielektrického jevu pomocí distribučních koeficientů a difúzních konstant iontů v blízkosti fázového rozhraní. Tento způsob naznačil ve své práci *LeFebvre* [9]. Podobný přístup pak zvolili i *Bronshiteyn* a *Chernov* [10]. Jedním z cílů tohoto článku je ukázat využití termodynamiky k vyšetření termodielektrického jevu.

Při popisu termodielektrického jevu se soustředíme na situaci při tuhnutí dielektrika. Během fázového přechodu můžeme uvažovat rovnost elektrochemických potenciálů jednotlivých fází (kapalná fáze l a pevná fáze s)

$$\mu_l \rightleftharpoons \mu_s. \quad (1)$$

Rozdíl elektrochemických potenciálů udává chemickou afinitu

$$A = \mu_l - \mu_s, \quad (2)$$

která je hnací silou fázového přechodu. Pro komponentu α lze specifický elektrochemický potenciál obecně zapsat ve tvaru

$$\mu_\alpha = u_\alpha + pv_\alpha - Ts_\alpha + \varphi_\alpha, \quad (3)$$

přičemž uvažujeme komponentu α v pevné a kapalná fázi [11]. Ve vztahu (3) symbol u_α značí specifickou vnitřní energii komponenty α , p je tlak, v_α je specifický objem komponenty α , T je termodynamická teplota, s_α je specifická entropie a φ_α je elektrický potenciál komponenty α . Pro φ_α rovněž platí

$$\varphi_\alpha = \frac{z_\alpha F}{M_\alpha} \Phi, \quad (4)$$

kde z_α je počet elementárních nábojů v komponentě α , F je Faradayova konstanta ($F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), M_α je molární hmotnost a Φ je celkový měřený elektrický potenciál na fázovém rozhraní.

Vyšetříme nyní situaci, kdy se látka nachází současně v pevné i kapalná fázi [11]. Podle (3) pak platí

$$\mu_l - \mu_s = u_l - u_s + p(v_l + v_s) - T(s_l - s_s) + (\varphi_l - \varphi_s). \quad (5)$$

Změna velikosti elektrochemických potenciálů je příčinou elektrického toku. Můžeme tedy zapsat

$$j_{e\alpha} \sim \frac{z_\alpha F}{M_\alpha T} \nabla \Phi. \quad (6)$$

U fázového přechodu jsou teplota a tlak v obou fázích stejné a platí vztah

$$A = 0 = \mu_l - \mu_s \quad (7)$$

Rovnost elektrochemických potenciálů obou fází

$$\mu_l = \mu_s. \quad (8)$$

vede s využitím rovnice (5) ke vztahu pro velikost indukovaného elektrického potenciálu

$$\Delta\Phi = -\frac{M}{zF}[u_1 - u_s + p(v_1 - v_s) - T(s_1 - s_s)]. \quad (9)$$

Pro zjednodušení můžeme předpokládat, že specifická vnitřní energie kapaliny a pevné látky je téměř shodná. Totéž budeme předpokládat i pro specifický objem kapaliny a pevné látky. Elektrický potenciál tak vyjádříme pomocí tepla tuhnutí

$$h_{1s} = -T(s_1 - s_s) \quad (10)$$

a zapíšeme ve tvaru

$$\Delta\Phi = \frac{MT(s_1 - s_s)}{zF} = \frac{Mh_{1s}}{zF}. \quad (11)$$

Z rovnice (11) plyne pro teplo fázového přechodu

$$h_{1s} = \frac{zF\Delta\Phi}{M}. \quad (12)$$

Dále můžeme rozepsat

$$\Delta\Phi = \int_0^{t_{\text{eq}}} \frac{i}{C} dt, \quad h_{1s} = \int_0^{t_{\text{eq}}} W dt = \frac{zF\Delta\Phi}{M}, \quad (13)$$

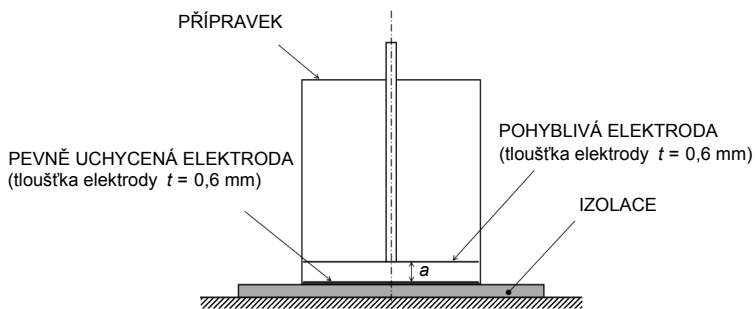
kde C označuje elektrickou kapacitu, W je tepelný výkon uvolněný během termodielektrického jevu a t_{eq} je doba trvání termodielektrického jevu. Rozdíl potenciálů a teplo fázového přechodu lze porovnat, protože můžeme zapsat $1 \text{ V} = \text{J} \cdot \text{C}^{-1} \wedge 1 \text{ eV} = 96\,485 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pro elementární náboj platí totiž vztah ve tvaru $eN_A = F$, což představuje náboj jednoho molu elektronů. Pokud tuto známou relaci vynásobíme rozdílem potenciálů 1 V , získáme výše uvedenou hodnotu energie platnou pro 1 eV . Je tedy zřejmý vztah mezi veličinami elektrické napětí a energie.

Vztah (12) lze potvrdit měřením rozdílu elektrických potenciálů $\Delta\Phi$ voltmetrem a tepla fázového přechodu h_{1s} kalorimetrem.

Měření termodielektrického jevu

Pro vlastní měření termodielektrického jevu je nutné zhotovit vhodný přípravek, ve kterém bude jev probíhat. Do přípravku je potřeba umístit

kovové elektrody, mezi kterými bude měřený materiál měnit své skupenství (obr. 1). Jako měřený materiál je možné použít například karnaubskou pryskyřici, včelí vosk či parafín. Námi prezentované výsledky byly získány sledováním tuhnoucího parafínu.

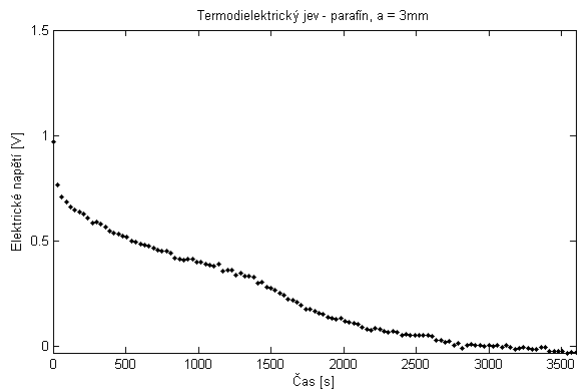


Obr. 1 Schéma přípravku pro měření termodielektrického jevu

V případě naší měřicí aparatury byly vývody od kruhových měděných elektrod připojeny k citlivému voltmetru Solartron 1287A Potentiostat/Galvanostat. K měření je ale možno využít jakýkoliv voltmetr s dostatečně vysokým vstupním odporem (od $R_i = 10^{14} \Omega$). Před měřením byl přípravek s parafínem ponořen do vodní lázně a zahříván. Teplota tání parafínu je nižší, než je teplota varu vody. Během zahřívání tak došlo ke zkapalnění parafínu. Přípravek samotný dosahoval podobné teploty jako kapalný parafín. Po vyjmutí přípravku z vodní lázně byly vývody elektrod připojeny k voltmetru. Přípravek byl následně tepelně izolován od okolí, pouze vrchní část přípravku byla ve volném styku s okolním vzduchem. Fázové rozhraní tak vznikalo u hladiny kapalného parafínu a postupně se šířilo směrem ke spodní elektrodě. Pomocí tepelné izolace byl tedy určen směr pohybu fázového rozhraní. Vzdálenost kruhových elektrod a byla nastavena na $a = 3$ mm a množství parafínu mezi elektrodami bylo vypočteno ze známých rozměrů elektrod, které byly vyrobeny z mědi o tloušťce $t = 0,6$ mm a průměru $d = 100$ mm. Hmotnost parafínu tedy byla určena jako $m = 18,31$ g při hustotě $\rho = 0,777$ g · cm⁻³ [12].

Měření termodielektrického jevu probíhalo po dobu jedné hodiny. Interval odečtu hodnoty elektrického napětí byl stanoven na jednu sekundu.

Získaná závislost tak tvořila rozsáhlý soubor dat, který bylo nutné zanalyzovat. Vlastní analýza získaných dat sestávala z výpočtu střední hodnoty ze tří provedených měření. Takto získaný průběh střední hodnoty byl stále velmi jemný, a proto byl proveden výpočet střední hodnoty v definovaném intervalu dat. Vždy ze třiceti naměřených hodnot byla určena střední hodnota. Soubor dat se tak zredukoval na 120 hodnot. Výsledky měření jsou znázorněny na obr. 2.



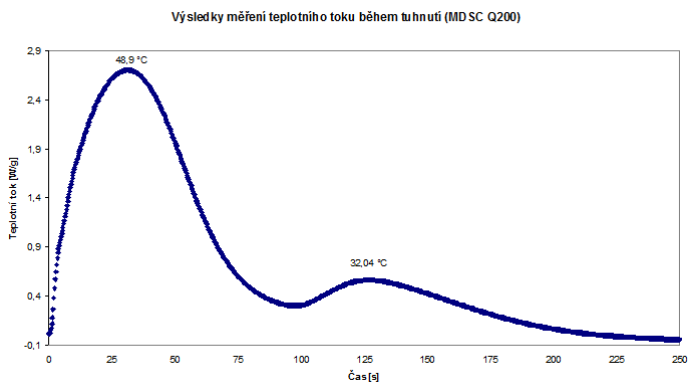
Obr. 2 Elektrické napětí během termodielektrického jevu (parafín, $a = 3$ mm)

Parafín byl následně analyzován kalorimetrem (MDSC Q200, TA Instruments). Výsledkem tohoto měření byla hodnota skupenského tepla tuhnutí. V případě námi měřeného parafínu dosahovala hodnota tepla tuhnutí $h_{1s} = 192,7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, což je ve shodě s publikovanými hodnotami [12].

Rychlost tuhnutí parafínu byla v případě našeho měření nastavena na hodnotu $\Delta t = 10^\circ \text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$. Z výsledků měření (obr. 3) je zřejmé, že parafín je složen z několika komponent. Z hodnoty uvolněného skupenského tepla a teploty, kdy k uvolnění došlo, lze určit, jaké komponenty jsou v daném vzorku dominantně zastoupeny. Obecně platí, že parafín je směsí alkanů s počty uhlíků 20 až 40. Podle způsobu výroby se mohou jednotlivé směsi významně lišit. Podle teploty tuhnutí jednotlivých komponent (obr. 3) můžeme ve vzorku uvažovat přítomnost eikosanu a hexakosanu, jejichž teploty tuhnutí se pohybují v blízkosti naměřených hodnot [12]. Pokud vztah (12) vyjádříme ve tvaru

$$M = \frac{zF\Delta\Phi}{h_{1s}}, \quad (14)$$

můžeme ze znalosti tepla tuhnutí a rozdílu potenciálu mezi elektrodami určit molární hmotnost měřeného parafínu. Z obr. 2 předpokládáme rozdíl potenciálů na počátku termodielektrického jevu $\Delta\Phi = 0,7$ V. Pokud ve výpočtu předpokládáme pouze 1 uvolněný elektron na molekulu účastní se fázového přechodu, dosahuje molární hmotnost hodnoty $M = 350,49$ g·mol⁻¹, což je v souladu s publikovanými hodnotami [12].



Obr. 3 Časová závislost teplotního toku (parafín)

Ze znalosti molární hmotnosti eikosanu $M_E = 282,5475$ g·mol⁻¹ a hexakosanu $M_H = 366,707$ g·mol⁻¹ lze dále předpokládat i hmotnostní poměr zastoupení jednotlivých komponent. V případě námi měřeného parafínu odpovídá tento hmotnostní poměr hodnotě 1 : 5, přičemž významněji zastoupenou komponentou je hexakosan.

Závěr

Termodielektrický jev je možné využít k velmi zajímavému demonstračnímu experimentu, který rozšíří možnosti výuky. Přestože je nauka o dielektrikách podpořena skutečně výborným teoretickým základem, ve školní výuce je toto téma mírně přehlíženo. Experimenty s dielektriky ne tvoří velkou skupinu demonstračních experimentů. Tyto experimenty jsou spíše okrajovou oblastí výuky a to na základních i středních školách.

Ve spojení s kalorimetrickým měřením lze využít termodielektrický jev k realizaci laboratorní úlohy, která umožní sledovat složení tak složitých

látek, jako je parafín. Dalším rozšířením teorie termodielektrického jevu pak může být popis z hlediska nerovnovážné termodynamiky.

Poděkování

Tento výsledek vznikl v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI.

Literatura

- [1] *Heaviside, O.*: Electrical papers. 2. vyd. American Mathematical Society (United States), 2003, 587 s.
- [2] *Eguchi, M.*: Further Research on Permanently Polarized Dielectric. Proceedings of Phys.-Math. Society of Japan, 1920, roč. 2, č. 7, s. 169-176.
- [3] *Ribeiro, C. J.*: On the thermodielectric effect. Anais da Academia Brasileira de Ciencias. 1950, roč. 3.
- [4] *Gross, B.*: Theory of Thermodielectric effect. Physical Review, 1954, vyd. 94, č. 6, s. 1545-1551.
- [5] *Workman, E.J. – Reynolds, S.E.*: Electrical phenomena occurring during the freezing of dilute aqueous solutions and their possible relationship to thunderstorm electricity. Physical Review, 1950, vyd. 78, s. 254-259.
- [6] *Gross, G.W.*: Freezing Potentials in the System $H_2O-NH_3-CO_2$ at Controlled Concentrations, Journal of the Atmospheric Sciences 1971, vyd. 28, č. 6, s. 1005-1014.
- [7] *Onsager, L.*: The Collected Works of Lars Onsager (with Commentary). Singapore: World Scientific Publishing, 1996, 1075 s. ISBN 978-981-02-2563-6
- [8] *Eyerer, P.*: Electric charge separation and charge storage during phase changes in the absence of external electric fields: thermodielectric effect (Costa Ribeiro effect) and Workman - Reynolds effect. Advances in Colloid and Interface Science, 1972, roč. 3, č. 3, s. 223-273.
- [9] *Lefebre, V.*: The Freezing Potential Effect, Journal of Colloid and Interface Science, 1967, vyd. 25, s. 263-269.
- [10] *Bronshsteyn, V.L. – Chernov, A. A.*: Freezing potentials arising on solidification of dilute aqueous solutions of electrolytes, Journal of Crystal Growth, 1991, vyd. 112, s. 129-145.
- [11] *Maršík, F. Dvořák, I.*: Biotermodynamika. Praha: Academia, 1998, 270 s. ISBN 80-200-0664-8
- [12] *Freund, M. – Csikos, R. – Keszthelyi, S. – Mozes, Gy.*: Paraffin products: properties, technologies, applications. Budapešť: Elsevier, 1982, 335 s. ISBN 0-444-99712-1