

PACSnumbers: 61.48.De, 61.72.Nh, 72.80.Tm, 78.70.Bj, 81.05.Rm, 81.07.De, 82.35.Np

## **Позитронна спектроскопія композитів політетрафторетилен–вуглецеві нанотрубки**

М. М. Нищенко, Є. А. Цапко, В. Ю. Кода, В. С. Михаленков,  
Г. П. Приходько\*, Ю. І. Семенцов\*, Р. В. Мазуренко\*, С. М. Махно\*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*  
*\*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйко НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна*

Методом позитронної спектроскопії вивчено особливості електронних властивостей політетрафторетилену (ПТФЕ), багат шарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та композитів на їх основі в інтервалі концентрацій від 0 до 25% мас. ВНТ в ПТФЕ. Аналіз результатів показав, що в досліджених композитах переважна більшість позитронів анігілює поблизу ВНТ або на їх поверхні, а електронні властивості ПТФЕ істотно змінюються в присутності нанотрубок.

Методом позитронної спектроскопії изучены особенности электронных свойств политетрафторэтилена (ПТФЭ), многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) и композитов на их основе в интервале концентраций от 0 до 25% масс. УНТ в ПТФЭ. Анализ результатов показал, что в исследуемых композитах большая часть позитронов аннигилирует вблизи УНТ или на их поверхности, а электронные свойства ПТФЭ существенно изменяются в присутствии нанотрубок.

Electronic properties of polytetrafluoroethylene (PTFE), multi-walled carbon nanotubes (CNT), and PTFE–CNT composites within the concentration interval from 0 to 25% wt. CNT in PTFE are studied by the positron spectroscopy method. The analysis of these results shows that, in the composites under investigations, the most part of positrons annihilates near or on CNT surface, and electronic properties of PTFE are essentially modified because of the presence of nanotubes.

**Ключові слова:** композиційні матеріали, багат шарові вуглецеві нанотрубки, позитроній, нанопори.

*(Отримано 12 липня 2013 р.)*

## 1. ВСТУП

Фундаментальний інтерес до вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та розмаїття областей їх використання зумовлено унікальним поєднанням таких властивостей як малі розміри, велика питома поверхня, хімічна та термічна стабільність і, в той же час, здатність до різноманітних хімічних перетворень, висока міцність, електропровідність, тощо [1, 2]. Теоретичні та експериментальні дослідження властивостей ВНТ розширюють сфери застосування матеріалів на їх основі в наноелектроніці, оптиці, мікро-, нано- та електромеханіці, медицині, біології, матеріалознавстві [3, 4]. Широкий діапазон властивостей ВНТ обумовлений різноманітністю їх типів, які характеризуються кількістю шарів, геометричними розмірами та хіральністю. Саме від орієнтації графенової ґратниці відносно осі трубки залежить електропровідність ВНТ, яка може мати або напівпровідниковий або металічний характер [3].

Одним з основних факторів, що визначає властивості композитів, є міжфазна взаємодія макромолекул полімеру з наповнювачем [5]. Найважливішою умовою бажаного поєднання властивостей нанотрубок і полімерів є максимально однорідний розподіл частинок наповнювача в полімерній матриці. Однак схильність ВНТ до агрегації внаслідок високої поверхневої енергії і великого аспектного співвідношення ускладнює задачу створення однорідного стану.

Ефективним методом дослідження структурних особливостей нанокомпозитів є позитронна спектроскопія. Завдяки можливості захоплення позитронів дефектами твердого тіла, цей метод використовується для аналізу структури на межі поділу наповнювача і матриці. Крім того, частина позитронів може бути захоплена нанопорами і вільними об'ємами, що надає можливість вивчати структуру дефектів ВНТ [6].

У роботах [7, 8] за допомогою позитронної спектроскопії було показано, що при зміні концентрації багат шарових ВНТ у нанокомпозитах поліпропілену суттєво змінюються електронні властивості як нанотрубок, так і полімерної матриці. У цій роботі зазначений метод застосовано для композитів, що складаються з політетрафторетилену (ПТФЕ) та ВНТ різної концентрації.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Для одержання нанокомпозитів використовували багат шарові ВНТ, синтезовані методом CVD [9]. Як каталізатор використовували суміш оксидів  $Al_2O_3$ – $MnO_3$ – $Fe_2O_3$ . Джерелом вуглецю слугував пропілен, який одержували дегідратацією ізопропілового спирту.

Систему ПТФЕ–ВНТ з вмістом багат шарових вуглецевих нано-

трубок від 0 до 25% мас. готували шляхом змішування водної емульсії ПТФЕ (марки Ф-4Д) та водної дисперсії ВНТ, яку одержували гомогенізацією в пристрої потужністю 4–7 кВт. Висушені порошки пресували при температурі 653 К під тиском 5 МПа.

Спектри кутової кореляції анігіляційного випромінення (ККАВ) вимірювались в інтервалі кутів 0–25 мрад за допомогою стандартного анігіляційного спектрометра з довгощільною геометрією, кутовим розподілом 1,07 мрад і відношенням інтенсивності фону до інтенсивності піка до 5%. Джерелом позитронів слугував радіоактивний ізотоп  $^{22}\text{Na}$ . Виміряні ККАВ  $I(\Theta)$  апроксимували методом найменших квадратів сумою параболічного внеску (ПВ) та двох Гаусових розподілів — широкого (ШГ) і вузького (ВГ) з дисперсіями  $\sigma_b$  та  $\sigma_i$  відповідно:

$$I(\Theta) = I_p(\Theta) + \sum_{j=1}^2 I_G^j(\Theta), \quad (1)$$

де  $\Theta$  — відмінність кута розлітання анігіляційних квантів від  $\pi$ . Параболічний внесок  $I_p(\Theta)$  описується формулою:

$$I_p(\Theta) = I_{op} \left[ \frac{\Theta_F^2 - \Theta^2}{2} + A_B T \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\Theta^2 - \Theta_F^2}{2A_B T} \right) \right] \right]. \quad (2)$$

Тут  $I_{op}$  і  $A_B$  — амплітудні коефіцієнти,  $\Theta_F$  — кут, що відповідає імпульсу Фермі,  $T$  — температура зразка,  $I_G^j(\Theta)$  — Гаусові внески в ККАВ:

$$I_G^j(\Theta) = \frac{I_{OG}^j}{\sigma_j \sqrt{2\pi}} \exp(-\Theta^2 / 2\sigma_j^2), \quad (3)$$

де  $\sigma_j$  — дисперсії ВГ і ШГ,  $I_{OG}^j$  — амплітудні константи.

Дисперсії  $\sigma_j$  пов'язані з віддалю  $r_{mj}$  від центра комірки Вігнера–Зейтца, на якій перекриття хвильових функцій позитрона і електрона, що анігілюють, є максимальним, і описується формулою [10]:

$$r_{mj} = (3/2)^{1/2} \hbar (mc\sigma_j)^{-1}, \quad (4)$$

де  $m$  — маса спокою електрона,  $c$  — швидкість світла,  $\hbar$  — зведена стала Планка.

Радіус нанопор  $R$ , в яких відбувається анігіляція термалізованих позитронів, визначали із співвідношення [11]:

$$R = 0,706/\sigma_n - 0,166, \quad (5)$$

де  $\sigma_n$  — дисперсія ШГ.

Параболічний внесок у ККАВ, обумовлений анігіляцією позит-

ронів з вільними електронами, характеризується параметром  $\Theta_F$ , який пов'язаний з імпульсом Фермі  $p_F$  формулою:

$$p_F = mc\Theta_F. \quad (6)$$

Розкладаючи спектри ККАВ, визначали ймовірності анігіляції позитронів з вільними електронами ( $P(\Theta_F)$ ) і локалізованими на аніонах фтору ( $P(r_m)$ ) та в порах ( $P(R)$ ).

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

На рисунку 1 наведено спектри ККАВ та їх розклад для ПТФЕ, ВНТ і композита ПТФЕ–ВНТ. Спектр ПТФЕ характеризує розподіл електронів за імпульсами і добре апроксимується двома Гаусовими розподілами: широким (ШГ) та вузьким (ВГ). ШГ обумовлений наявністю областей локалізації з радіусами: 0,104 нм для ПТФЕ (що відповідає радіусу аніона фтору в полімері 0,14 нм), 0,08–0,09 нм — для композита в діапазоні концентрацій ВНТ 0,02–0,25% ваг. і 0,13 нм для чистих ВНТ. У ПТФЕ внесок у ШГ дають електрони заповнених оболонок аніонів фтору в макромолекулах полімеру, а в композитах аніони взаємодіють з дефектами зовнішнього шару ВНТ, внаслідок чого  $r_m$  зменшується до середнього значення 0,09 нм і майже не залежить від концентрації ВНТ у полімері (рис. 1, з). У той же час ймовірність анігіляції позитронів з  $\pi$ -електронами ВНТ у полімері спадає із зростанням концентрації ВНТ понад 15% ваг. і наближується до значень, що одержані для чистих вуглецевих нанотрубок. Так, у чистих вуглецевих нанотрубках значення  $r_m$  дорівнює 0,13 нм, що відповідає приблизно половині віддалі між стінками багатошарових ВНТ [11].

Площа під ШГ для ПТФЕ (78%) в композиті в усьому діапазоні концентрацій ВНТ (70%) більша за відповідну площу для ВНТ (60%), що вказує на ефективніше захоплення позитронів аніонами фтору в присутності нанотрубок в полімері, внаслідок акцепторних властивостей ВНТ, які вони виявляють навіть у полімерній матриці.

На рисунку 1, д, е показано параметри вузької компоненти, обумовленої анігіляцією позитрона з електроном із зв'язаного стану ( $e^+e^-$ ) з утворенням воднеподібного атома позитронію. Останній спостерігається не тільки в чистому ПТФЕ, але й в композитах з ВНТ. Ймовірність анігіляції із стану позитронію варіюється в межах 8–11%, а радіус нанопор, в яких він утворюється, становить 0,3–0,15 нм. Позитрони, локалізовані в порах, настільки знижують і викривлюють потенціальний бар'єр, що зумовлюють тунелювання локалізованих на аніонах електронів ПТФЕ з утворенням в нанопорі позитронію, який дає внесок у ВГ. Оскільки відносна швидкість електрона і позитрона на момент анігіляції дорівнює нулю, і кванти

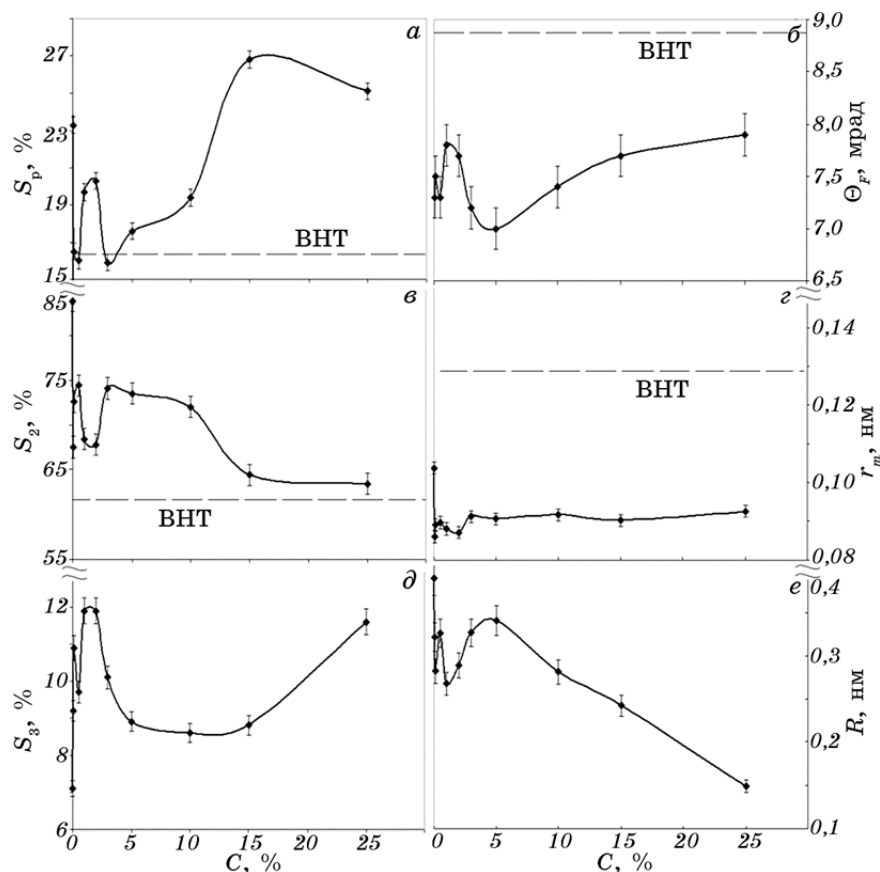


Рис. 1. Залежності параметрів електронної структури системи ВНТ–ПТФЕ від концентрації ( $C$ , % ваг.) багат шарових вуглецевих нанотрубок.

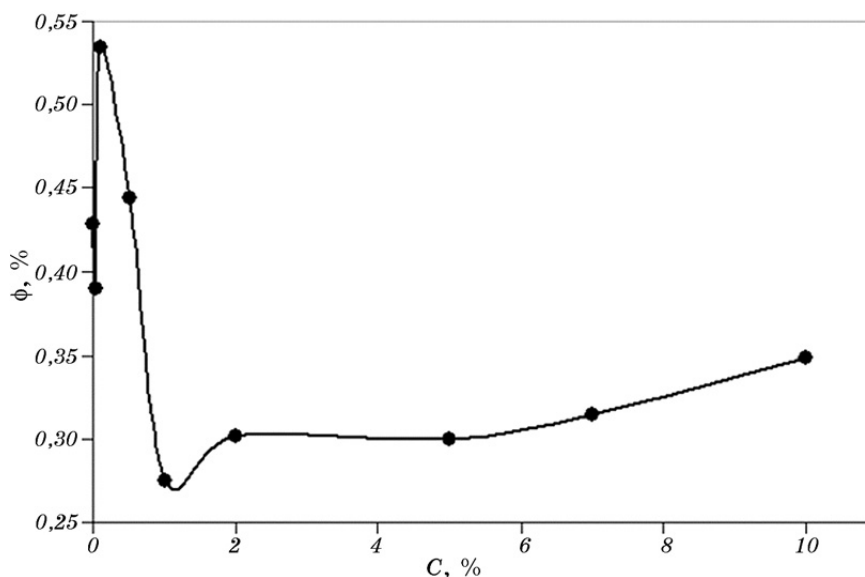
розлітаються під кутом  $\pi$  і з однаковою енергією. З цього випливає, що із зростанням концентрації багат шарових ВНТ радіус нанопор зменшується з 0,3 до 0,15 нм.

У спектрі ВНТ, крім двох Гаусових розподілів, спостерігається параболічний внесок, обумовлений анігіляцією позитронів з вільними або квазівільними електронами. В нанотрубках до таких електронів належать  $\pi$ -електрони, хвильові функції яких перекриваються. Якщо взяти до уваги, що параболічний внесок у ККАВ для ПТФЕ не спостерігається через відсутність електронів провідності, то його наявність у композиті, навіть при незначній (0,05% ваг.) концентрації ВНТ, вказує, що процес анігіляції позитронів відбувається переважно в багат шарових ВНТ. При цьому площа під параболою різко зростає, перевищуючи навіть значення, характерні для чистих ВНТ. Ці результати підтверджують зазначений вище

факт, що в композиті велика кількість позитронів захоплюється вуглецевими нанотрубками, які навіть у діелектричному оточенні є акцепторами електронів (рис. 1, *a*). Тому площа під параболою зростає від 15 до 20–27% як при мінімальних (0,05% ваг.), так і при значних (15–25% ваг.) концентраціях ВНТ у полімері. При збільшенні вмісту ВНТ у композитах зростає кількість захоплених нанотрубками позитронів і, як наслідок, зменшується кількість позитронів, що анігілюють в полімерній матриці. Максимальна ефективність захоплення позитронів вільними електронами досягається при вмісті ВНТ 15–25% ваг., що свідчить про перенос електронів через межу поділу від полімеру до ВНТ. Порівняння рис. 1, *a* і *b* вказує на кореляцію між площею під параболою, яка збільшується із зростанням концентрації електронів, і рівнем Фермі, який також зростає із збільшенням концентрації електронів.

Як показано методами диференціального термічного та рентгеноструктурного аналізу [12], ПТФЕ характеризується зниженим ступенем кристалічності  $\cong 42\%$  (рис. 2), суттєвою часткою неупорядкованої аморфної фази та наявністю нанопор значного об'єму, які здатні ефективно захоплювати позитрони. Це підтверджується ходом кривих на рис. 1, *e*, *d*. Відомо, що нанорозмірний наповнювач створює ефективні центри кристалізації ПТФЕ, і тому навіть малі концентрації ВНТ пришвидшують кристалізацію полімеру [12].

Зростання вмісту наповнювача настільки збільшує кількість

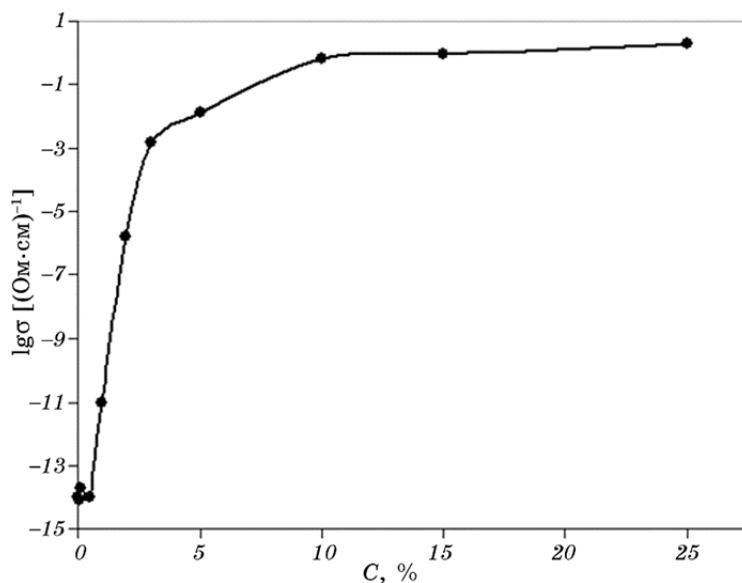


**Рис. 2.** Залежність ступеня кристалічності системи ВНТ–ПТФЕ від вмісту наповнювача.

центрів кристалізації, що вони заважають росту один одному, що призводить до утворення ґлобул і формування неупорядкованої фази ПТФЕ. З подальшим зростанням вмісту ВНТ у системі ВНТ–ПТФЕ ( $1\% < C < 3\%$ ) відбувається зменшення ймовірності анігіляції позитронів (рис. 1, *в*) та подальше зростання концентрації нанопор (рис. 1, *д*), що може бути обумовлено аморфізацією полімерної матриці (рис. 2), оскільки зростає межа поділу між кристалічною та аморфною фазами і, як наслідок, утворюється більш дефектна структура. В роботі [13] показано, що позитроній анігілює в аморфній частині полімеру, а саме, чим вища аморфність полімеру, тим більша ймовірність анігіляції позитронію в «пастках», які знаходяться в неупорядкованих областях речовини.

З усіх кривих рисунку 1 видно, що найбільш суттєві зміни параметрів позитронної анігіляції спостерігаються в області концентрацій, що відповідають перколяційному переходу (2–5% ваг.) і стрибкоподібній зміні (0,05–1% ваг. ВНТ) ступеня кристалічності системи ВНТ–ПТФЕ від вмісту наповнювача.

Аналіз залежності електропровідності (рис. 3) від концентрації багатошарових вуглецевих нанотрубок у системі ВНТ–ПТФЕ з позицій теорії перколяції, за якою  $\sigma = \sigma_0(C - C_p)^t$ , де  $\sigma_0$  — електропровідність наповнювача,  $C$  — об'ємний вміст,  $C_p$  — значення концентрації, що відповідає порогу перколяції,  $t$  — критичний індекс, показав, що значення  $C_p$  становить  $2,6 \pm 0,2$  [12].



**Рис. 3.** Залежність логарифма електропровідності системи ВНТ–ПТФЕ від вмісту наповнювача.

#### 4. ВИСНОВКИ

В області порога перколяції (2–5% ваг.) системи ПТФЕ–ВНТ виявлено суттєві зміни параметрів позитронної анігіляції, а також значень ступеня кристалічності (0,05–1% ваг.). Найбільший вміст аморфної фази в полімері призводить до формування максимальної кількості нанопор, в яких утворюється позитроній.

Зменшення параметра  $r_m$  можна пояснити тим, що в системі ПТФЕ–ВНТ локалізація позитронів переважно відбувається на поверхні ВНТ, і в проміжках між нанотрубками та іонами фтору зовнішні електрони притягують позитрони внаслідок їх поляризації в полі іонів зовнішнього шару вуглецевих нанотрубок.

Високі значення ймовірності анігіляції позитронів з квазівільними електронами в композитах ПТФЕ–ВНТ свідчать, що багатошарові ВНТ у полімерній матриці є акцепторами електронів.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Carbon Nanotubes: Science and Applications* (Ed. M. Meyyappan) ( Boca Raton: CRC Press LLC: 2005), p. 253.
2. R. Khare and S. Bose, *J. Miner. Character. Eng.*, **4**, No. 1: 31 (2005).
3. Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова, Я. И. Эстрин, *Успехи химии*, **79**, № 11: 1028 (2010).
4. E. T. Thostenson, Z. Ren, and T. W. Chou, *Comp. Sci. Techn.*, **61**: 1899 (2001).
5. А. С. Бородулин, *Наноматериалы*, № 6: 51 (2012).
6. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Москва: Физматлит: 2005).
7. М. М. Нищенко, Е. А. Цапко, Ю. В. Лисунова, Г. П. Приходько, Н. И. Даниленко, *Перспективные материалы*, № 5: 86 (2010).
8. М. М. Нищенко, В. В. Анікеєв, Е. А. Цапко, Г. П. Приходько, Ю. І. Семенцов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **7**, № 3: 769 (2009).
9. О. М. Гаркуша, С. Н. Махно, Г. П. Приходько, Ю. И. Семенцов, *Химия, физика и технология поверхности*, вып. 14: 140 (2008).
10. А. А. Адаменко, И. Я. Дехтяр, В. С. Михаленков, *Докл. АН СССР*, **181**, № 1: 68 (1968).
11. М. М. Nishchenko, S. P. Likhtorovich, D. V. Schur et al., *Carbon*, **41**, No. 7: 1381 (2003).
12. О. М. Гаркуша, С. М. Махно, Г. П. Приходько, Ю. І. Семенцов, М. Т. Картель, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **1**, № 1: 103 (2010).
13. Н. П. Шапкин, С. В. Старостина, А. С. Скобун, В. В. Баженов, *Иzv. vyssh. учеб. zavedeniy. Химия и химическая технология*, **46**, вып. 5: 77 (2003).