

POSITRON ANNIHILATION IN NANOSTRUCTURED THERMALLY EXFOLIATED GRAPHITE

Likhtorovich S.P., Nishchenko M.M., Prikhod'ko G.P.⁽¹⁾, Sementsov Yu.I.⁽¹⁾, Polshin E.V., Koda V.Yu.* , Fomenko I.Ye.

Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Vernadsky blvd., Kiev 03142, Ukraine

(1) Institute for Surface Chemistry, N.A.S.U., 17 Generala Naumova str., Kiev 03142, Ukraine

Introduction

Intercalated graphite compounds subjected to the fast thermal heating (thermally shocked) exhibit substantial extension of the graphite particles. The final product, consisting of nanosized worm-like particles (“black snow”) is usually dubbed “thermograhite” in Russian, and “thermally exfoliated graphite” (TEG) in English literature [1].

Results and discussion

We have studied, using the positron annihilation (angular correlation technique) the size of positronium atoms (Ps) localization sites in as-received and compressed TEG, as well as in the compressed TEG doped with 28 at.% ⁵⁷Fe. Mossbauer transmission spectroscopy was also applied to elucidate the iron state in TEG.

The Angular Correlation of Annihilation Photons (ACAP) was measured with a conventional long-slit spectrometer using a ²²Na radioactive positron source of about 1 mCi activity. The angular resolution function estimated from positronium narrow-component width in single-crystalline silica was $\sigma_{\text{ang}} = 0.39$ mrad, the value used in calculation of Ps momentum dispersion, σ_{Ps}^2 , caused by the positronium movement within the void:

$$\sigma_{\text{res}}^2 = \sigma_{\text{p}}^2 + \sigma_{\text{ang}}^2,$$

Here σ_{res}^2 is the dispersion of an effective angular resolution function that is found during deconvolution of ADAP spectra into the sum of three Gaussian components:

$$N(\theta) = \sum A_i \exp(-\theta^2/2\sigma_i^2)$$

Then, using a relation given in [2] we can calculate the nanovoid radius, R:

$$R = 1.66/\sigma_1 - 0.166 \text{ [nm]}$$

where \hbar is the Planck constant, σ_1 is standard deviation of the narrow component (in mrad).

Measured positronium fractions (relative intensity of the narrow Gaussian of ACAP

spectrum) and the nanovoid sizes for the different state and orientation of the TEG samples are listed in the Table.

The results indicate that there is about 1 volume per cent of nanovoids in all TEG samples studied, except Fe-doped compressed TEG. In the latter case Ps annihilation is not detected because the iron-oxide particles may partially fill the nanovoids, substantially reducing free-volume acceptable for the formation of hydrogen-like Ps atoms (see Mossbauer-effect data below).

The measurements of ACAP spectra for differently oriented compressed TEG sample demonstrate that its nanovoids have anisotropic shape with the long axis oriented along compression direction (normal to the ribbon plane). Estimated aspect (long-to-short axis) ratio is not less than 3.

It is worthwhile to note that analogous anisotropy of the nanovoid structure (with aspect ratio of 1.9) has also been observed in PEEK polymer (polyaryl-ether-ether-ketone) using positron annihilation technique [3]. The PEEK samples have been elastically stretched and initially spherical nanovoids acquired an elongated (along the stretch direction) shape.

Table. Positronium fraction I_{Ps} and the nanovoid dimension R along different directions (anisotropy) for the TEG ribbon, as-received and ⁵⁷Fe-doped (isotropic) TEG powders

Orientation or state	R, nm	I_{Ps} , %
⊥ to the ribbon plane	> 4	0.6
to the ribbon plane	1.4	0.6
As-received (powder)	0.7	0.6
Doped with 28 at. % ⁵⁷ Fe	–	–

* E-mail: pozit@imp.kiev.ua

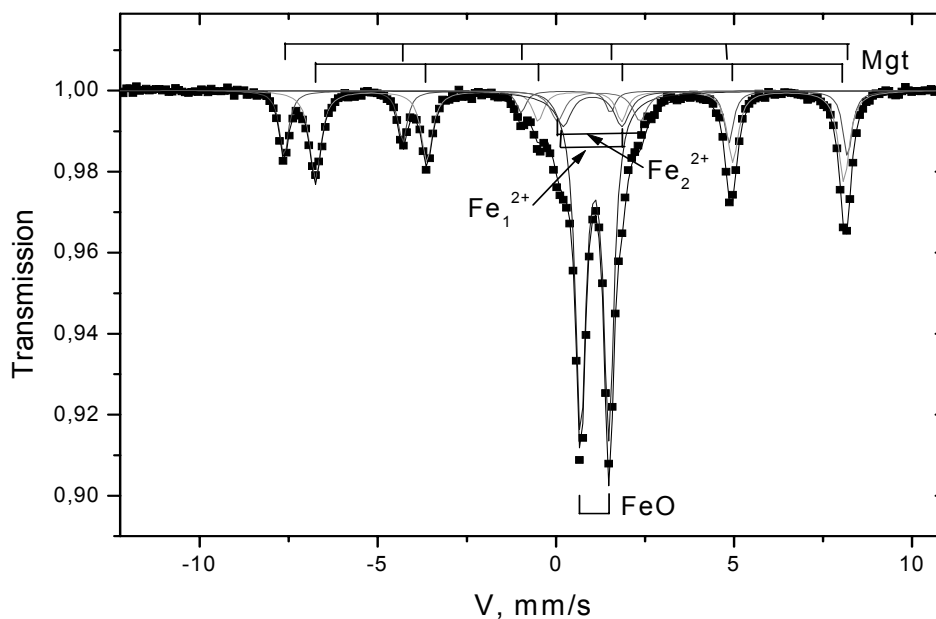


Fig. 1. Mossbauer spectrum of thermally exfoliated graphite with 28 at. % ^{57}Fe (Mgt – magnetite).

Mossbauer spectrum of the TEG doped with 28 at. % ^{57}Fe , shown in Fig. 1, is a superposition of magnetite (Fe_3O_4) and wurtzite (FeO) spectra. The former consists of two close sextets, which almost coincide at positive velocities and split at negative ones. The latter spectrum is a doublet.

Conclusions

1. Compressed thermally exfoliated graphite contains about 1 volume per cent of anisotropic nanovoids with an aspect ratio of more than 3, whose long axis is oriented along compression direction.

2. Particles of iron oxides located inside the nanovoids suppress annihilation of positronium atoms there.

References

1. Chernysh. I. G, Karpov I. I., Prikhod'ko G. P, Shai V. M.. *Physical and Chemical Properties of Graphite and its Compounds*. Kiev: Naukova Dumka, 1990 (in Russian).
2. Schrader D. M. and Y. C. Jean. *Positronium and Positronium Chemistry*. Amsterdam, Elsevier, 1988.
3. Jean Y. C., Rhee Y., Lou Y., Yen H. L., Cao H., Cheong K., Gu Y. *Anisotropy of hole structures in polymers probed by two-dimensional angular correlation of annihilation radiation*. Phys. Rev. B. 1996; 54 (3): 1785 – 1790.

ПОЗИТРОННАЯ АННИГИЛЯЦИЯ В НАНОСТРУКТУРНОМ ТЕРМИЧЕСКИ РАСШИРЕННОМ ГРАФИТЕ

Лихторович С.П., Нищенко М.М., Приходько Г.П.⁽¹⁾, Семенцов Ю.И.⁽¹⁾,
Польшин Э. В., Кода В. Ю., Фоменко И.Е.*

Институт металлофизики НАНУ, бульв. Академика Вернадского, 36, Киев - 03142, Украина

⁽¹⁾ Институт химии поверхности НАНУ, ул. Генерала Наумова, 17, Киев-142, Украина

Введение

Интеркалированные соединения графита, подвергнутые быстрому нагреванию (термическому удару), обнаруживают существенное “распухание” частиц графита. Получаемый продукт, состоящий из наноразмерных червеобразных частиц (“черный снег”), называется “термически расширенным графитом”(ТРГ) в русскоязычной или TEG (“thermally exfoliated graphite”) в англоязычной литературе [1].

Результаты и обсуждение

Методом позитронной аннигиляции (угловая корреляция аннигиляционных фотонов, УКАФ) исследовались центры аннигиляции водородоподобных атомов позитрония (Ps) в свежеприготовленных (порошкообразных), спрессованных, а также легированных 28 at.% ⁵⁷Fe. образцах ТРГ (в виде ленты). Для выяснения состояния железа в ТРГ использовался метод мессбауэровской спектроскопии.

Угловая корреляция аннигиляционных фотонов (УКАФ) измерялась в стандартной геометрии длинно-щелевого спектрометра с использованием радиоактивного изотопа ²²Na (активностью около 1 мКи) в качестве источника позитронов. Полуширина функции углового разрешения спектрометра, измеренная для узкой компонент в спектре УКАФ, связанной с собственной аннигиляцией делокализованного Ps в монокристаллическом кварце, составила $\sigma_{ang} = 0,39$ мрад, и использовалась при определении дисперсии, σ_{Ps}^2 , импульса Ps внутри нанопор [2]:

$$\sigma_1^2 = \sigma_{Ps}^2 + \sigma_{ang}^2$$

Здесь σ_1^2 есть дисперсия наиболее узкой компоненты спектра УКАФ, определяемая при его разложении на сумму трех гауссиан:

$$N(\theta) = \sum A_i \cdot \exp(-\theta^2/2\sigma_i^2)$$

Затем, используя соотношение [2], можно определить размер нанопор R:

$$R = 1.66/\sigma_1 - 0.166 \text{ [nm]},$$

где σ_1 измеряется в мрад.

Измеренные интенсивности позитрониевой компоненты (относительные площади узкой компоненты в спектрах АКАФ) и размеры нанопор для различных состояний и ориентаций ТРГ приведены в таблице.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что во всех образцах ТРГ, за исключением легированных железом, примерно 1 % свободного объема представляет собой нанопоры со средним размером около 0,7 нм. В случае образцов, легированных железом, отсутствие узкой компоненты в спектрах УКАФ может быть связано с тем, что достаточно малые частицы окислов железа (см. ниже мессбауэровские данные) частично заполняют нанопоры в терморасширенном графите, существенно снижая долю свободного объема, доступного для образования атомов позитрония.

Таблица. Интенсивность позитрониевой компоненты I_{Ps} и размеры нанопор (R) вдоль различных направлений в спрессованных и легированных образцах ТРГ

Ориентация или состояние	R, nm	I_{Ps} , %
⊥ поверхности	> 4	0.6
поверхности	1.4	0.6
As-received (powder)	0.7	0.6
Doped with 28 at. % ⁵⁷ Fe	–	–

Измерения спектров УКАФ для различных ориентаций спрессованных образцов ТРГ (см.

* E-mail: pozit@imp.kiev.ua

табл.) показывают, что нанопоры в прессованном ТРГ анизотропны, т. е. имеют вытянутую форму с ориентацией длинной оси, перпендикулярной поверхности ленты. Параметр анизотропии (отношение длин длинной и короткой осей) составляет ~ 3 .

Аналогичная структура анизотропных (с отношением осей 1,9) нанопор наблюдалась с помощью метода позитронной аннигиляции в

ПЕЕК полимерах (polyaryl-ether-ether-ketone) [3]. Образцы ПЕЕК подвергались упругому растяжению, при котором сферически симметричные нанопоры приобретали вытянутую (вдоль направления растяжения) форму.

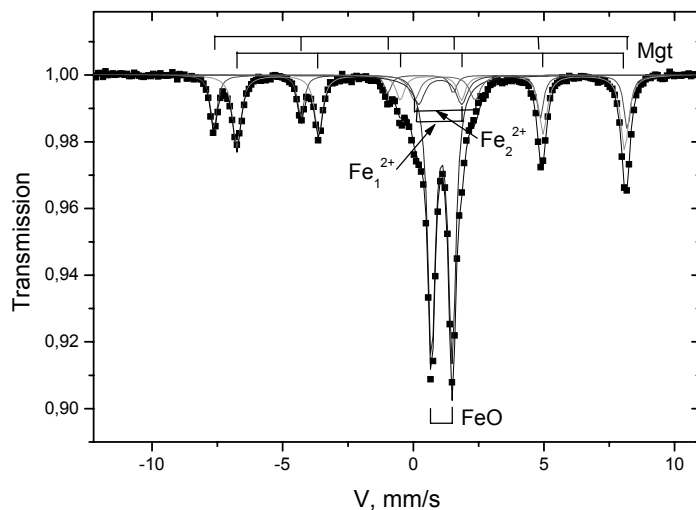


Рис. 1. Мессбауэровский спектр поглощения термически расширенного графита, легированного 28 ат. % ^{57}Fe .

Приведенный на Рис. 1 мессбауэровский спектр образца ТРГ+28 % ^{57}Fe представляет собой суперпозицию спектров магнетита (Fe_3O_4) и вюрцита (FeO). Первый состоит из двух близких секстетов, линии которых в области положительных скоростей практически совмещаются, а в области отрицательных скоростей разделяются на отдельные линии. Спектр вюрцита имеет вид дублета.

Выводы

1. Спрессованные образцы наноструктурного термически расширенного графита содержат около 1 объемного процента анизотропных нанопор (при отношении осей ~ 3).
2. Частицы окислов железа (Fe_3O_4 и FeO), частично заполняют нанопоры

терморасширенного графита, препятствуя тем самым образованию в них атомов позитрония.

Литература

1. Chernysh. I. G, Karpov I. I., Prikhod'ko G. P, Shai V. M.. Physical and Chemical Properties of Graphite and its Compounds. Kiev: Naukova Dumka, 1990 (in Russian).
2. Schrader D. M. and Y. C. Jean. Positronium and Positronium Chemistry. Amsterdam, Elsevier, 1988.
3. Jean Y. C., Rhee Y., Lou Y., Yen H. L., Cao H., Cheong K., Gu Y. Anisotropy of hole structures in polymers probed by two-dimensional angular correlation of annihilation radiation. Phys. Rev. B. 1996; 54 (3): 1785 – 1790.