

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Баснукаєвої Разет Магомедівни**
«Особливості кінетики низькотемпературної сорбції газів вуглецевими наноструктурами», подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур

Дисертаційну роботу Баснукаєвої Р.М. присвячено експериментальному дослідженню кінетики низькотемпературної сорбції і десорбції газів в вуглецевих наноструктурах (мікропорошках фулеритів, джгутах вуглецевих нанотрубок, оксиді графену, нанопористому вугіллі).

Актуальність теми дисертації.

Починаючи з відкриття в 1985 році молекул фулерену дослідження фізичних властивостей вуглецевих наноструктур знаходяться в топі актуальних і модних тематик. За цей час були створені такі нові класи матеріалів, як фулеріти, вуглецеві нанотрубки і графен. Відкриття фулерену і графену були відмічені нобелівськими преміями з хімії (1996) і фізики (2010). Перелік нових алотропних модифікацій вуглецю постійно збільшується. Крім того, відкриття графену стимулювало появу нового напрямку досліджень - фізики і матеріалознавства двовімерних кристалів, до яких, зокрема, відносяться, сіліцен, германен, графіни, халькогеніди переходних металів і багато інших.

Інтерес до вуглецевих наноструктур зумовлений з одного боку, їх унікальними фізичними властивостями, дослідження яких має фундаментальне значення. З іншого боку, такі наноструктури і матеріали мають значні перспективи широкого практичного застосування в різних високотехнологічних галузях, починаючи від квантових комп'ютерів і закінчуючи медициною і фармакологією.

При використанні вуглецевих наноструктур в електроніці важливим є контролювати склад і концентрацію домішок в таких структурах. Знання механізмів сорбції є важливим при застосуванні вуглецевих наноматеріалів в якості наноконтейнерів для ліків, сорбентів, фільтрів, акумуляторів палива тощо.

Таким чином, тема дисертаційної роботи Баснукаєвої Р.М. є актуальною і своєчасною.

Дослідження, які лягли в основу роботи Баснукаєвої Р.М., виконані в рамках тематичного плану ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України за відомчими тематиками «Молекулярні тверді тіла і наноструктури при низьких температурах» (номер державної реєстрації 0107U0094, термін виконання 2007–2011 рр.), «Елементарні збудження і фазові стани простих молекулярних твердих тіл і наноструктур» (номер державної реєстрації 0112U002639, термін виконання 2012–2016 рр.), проекту науково-дослідних робіт молодих вчених НАН України «Квантові та розмірні ефекти в сорбційних властивостях і

електропровідності оксида графена» (номер державної реєстрації 0113U005495, термін виконання 2013–2014 рр.), а також наукової програми НАН України "Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій", проект «Квантові явища в наносистемах і наноматеріалах при низьких температурах» (номер державної реєстрації 0110U00685, термін виконання 2010–2014 рр.), що додатково підтверджує актуальність теми дисертації.

Предметом досліджень дисертаційної роботи Баснукаєвої Р.М. є квантові ефекти в кінетиці низькотемпературної сорбції газів в фулеритах, джгутах вуглецевих нанотрубок, оксиді графену і нанопористому вугіллі. Дифузія домішок в таких системах суттєвим чином залежить від кристалічної структури матеріалів, їх морфології, а також змінюється під впливом радіаційного опромінення. Для визначення фізичних механізмів, що впливають на характер дифузії в вуглецевих наноструктурах, потрібні дослідження явища сорбції (десорбції) при низьких температурах, які і було проведено в дисертації Баснукаєвої Р.М. Дисертація **повністю відповідає спеціальності 01.04.09 – фізика низьких температур.**

Мету роботи – встановлення впливу квантових ефектів і дефектів структури на сорбційні властивості і кінетику насичення вуглецевих наноструктур атомарними і молекулярними домішками вважаю досягнутою в межах поставлених автором задач.

Дисертація Р.М. Баснукаєвої складається з шести розділів. У першому розділі проведено огляд літератури за темою дисертації. Проаналізовані літературні дані про сорбційні характеристики вуглецевих наноструктур. Проведено порівняння результатів теоретичних і експериментальних досліджень сорбційних властивостей вуглецевих наноматеріалів.

В другому розділі описані експериментальні установки та методики приготування зразків і проведення вимірів. Зокрема, описано методику аналізу малих кількостей газів, що базується на оригінальному десорбційному газоаналізаторі.

Третій розділ дисертаційної роботи присвячено результатам досліджень кінетики сорбції і десорбції аргону в мікрогранулах фулериту C_{60} . В цьому розділі, на основі аналізу результатів досліджень кінетики десорбції, визначено температурну залежність коефіцієнту дифузії аргону. Знайдено, що при зниженні температури при $T \approx 100$ К має місце десятикратного зменшення енергії активації дифузії. Температура, при якій змінюються кількісні характеристики дифузії, співпадає з характерною температурою орієнтаційного склування фулериту.

В четвертому розділі викладено результати експериментальних досліджень кінетики сорбції ізоотопів гелію, ізоотопів водню, неону і азоту зразками джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок, і впливу на сорбцію опромінення гамма-квантами. Знайдено, що температурна залежність коефіцієнту дифузії має мінімум при температурі порядку 50 К. Це

свідчить про те, що характер дифузії визначається конкуренцією тунельного і термоактиваційного механізмів. Встановлено, що нагрівання структур у вакуумі, а також опромінення γ -квантами викликає суттєве збільшення коефіцієнтів дифузії в діапазоні температур, де домінує термоактиваційний механізм, але практично не впливає на коефіцієнти дифузії в діапазоні, де домінує тунельний механізм дифузії.

В п'ятому розділі досліджено сорбцію і десорбцію газових домішок ^4He , H_2 , Ne , N_2 , CH_4 і Kr порошками оксиду графену, а також хімічно і термічно відновленого оксиду графену. Встановлено, що видалення кисневмісних груп при відновленні оксиду графену суттєво підвищує його сорбційну ємність.

В шостому розділі наведено результати досліджень процесів сорбції-десорбції водню синтетичним сорбентом сферичний карбоніл насичений (СКН), а також досліджено вплив опромінення γ -квантами на сорбційні властивості СКН. В цьому розділі автором роботи зроблено зіставлення сорбційних характеристик зразків СКН (вихідного і опроміненого), закритих на кінцях одностінних вуглецевих нанотрубок (вихідних і опромінених в середовищі водню) і відновленого гідразином оксиду графену. Найбільш ефективним з точки зору кількості сорбованого водню при однакових умовах насичення виявився опромінений в середовищі водню сорбент СКН.

Найбільш важливими **новими результатами** дисертації є наступні:

1. Виявлено, що ефект орієнтаційного склування приводить до суттєвого (до 10 разів) зменшення енергії активації при дифузії важкої домішки в фулериті.

2. Встановлено, що характер дифузії легких домішок в джгутах одностінних вуглецевих нанотрубок в діапазоні температур $T < 100$ К визначається конкуренцією тунельного і термоактиваційного механізмів.

3. Виявлено, що сорбція газів вуглецевими нанотрубками значно прискорюється після опромінення гамма-квантами в середовищі водню, що зумовлено появою в нанотрубках, внаслідок опромінення, дефектів, через які молекули (атоми) газів проникають всередину джгутів і нанотрубок.

4. Експериментально показано, що відновлення гідразином оксиду графену значно (в декілька разів) підвищує його сорбційну ємність.

Всі положення та результати, як вони сформульовані автором в пункті «наукова новизна», є новими, вперше отриманими та описаними автором.

Результати досліджень, що викладені в дисертації, є **обґрунтованими та достовірними**, оскільки вони базуються на експериментах, які були виконані з використанням надійних сучасних високоточних установок й методик, добре узгоджуються між собою та з відповідними літературними даними теоретичних й експериментальних робіт.

Матеріали дисертації Р.М. Баснукаєвої **повністю висвітлено** в 5 статях, вони доповідались та обговорювались на багатьох міжнародних конференціях та семінарах, опубліковані в збірниках праць міжнародних та вітчизняних наукових конференцій і відомі спеціалістам в галузі фізики низьких температур.

Дисертація добре написана і оформлена. Текст **автореферату** повністю та вірно викладає зміст дисертації.

Наукова та практична цінність отриманих результатів обумовлена виявленням низки ефектів, що надають інформацію про вплив квантових ефектів на низькотемпературну сорбцію газів наноматеріалами. Практична цінність роботи полягає в тому, що для розвитку технологій, які будуть використовувати ці новітні матеріали, необхідна інформація про фізичні процеси, що відбуваються при їх насиченні домішками. Результати, які були отримані в дисертації, можуть бути корисними при розробці пристроїв газового зберігання, що функціонують при низьких температурах, в тому числі, в умовах космосу, а також для створення високоселективних молекулярних фільтрів. Отримані результати можуть бути використані в наукових організаціях, які проводять експериментальні і теоретичні дослідження фізичних властивостей вуглецевих наноматеріалів, а саме, в Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Інституті фізики НАН України, Інституті теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України, Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Київському національному університеті ім. Т. Г. Шевченка МОН України, Одеському національному університеті ім. І. І. Мечникова МОН України, Харківському національному університеті ім. В. Н. Каразіна МОН України.

Поряд з істотними досягненнями дисертаційна робота Р.М. Баснукаєвої містить деякі **недоліки**, відносно яких можна зробити наступні **зауваження**.

1. В формули, які використовуються для розрахунків коефіцієнту дифузії (рівняння (3.2), (4.1), (5.2)), входить параметр довжини ℓ . Автори ідентифікують його як середній розмір зерен порошку (середня довжина нанотрубок). Залежність характеристичного часу дифузії від розміру зерна (довжини трубки), дійсно, можна описувати вказаними рівняннями, але з поправочним множником. Конкретне значення цього множника дається розв'язком рівняння дифузії з відповідними граничними умовами. Тож абсолютні значенні коефіцієнтів дифузії, що наведено на відповідних рисунках, є вірними лише за порядком величини.

2. В підрозділі 6.1 спостерігалась дwoекспоненціальна залежність тиску від часу при сорбції-десорбції водню порошком нанопористого карбонілу. Це пояснюється наявністю двох типів пор, які відрізняються за розміром і конфігурацією. На мою думку, взагалі, широкий розподіл мікрогранул (нанотрубок, пор) за розміром (не тільки розподіл з двома максимумами) може бути причиною відхилення кінетики сорбції-десорбції від

моноекспоненціальної. Було б доцільно обговорити це питання в дисертації.

3. В розділі 3 було доцільним навести кількісне значення температури, при якій відбувається різке зменшення енергії активації дифузії, і порівняти його зі значенням температури склування, яку одержано незалежним способом.

Зазначені зауваження не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Науковий рівень дисертації є високим, новизна, вірогідність, наукове та практичне значення отриманих результатів не викликає сумнівів.

Дисертація Р.М. Баснукаєвої є **завершеною науковою працею**, в якій отримані **нові наукові обґрунтовані** результати і **вирішено** важливу задачу в області фізики низьких температур, а саме, встановлено вплив квантових ефектів і дефектів структури на сорбційні властивості і кінетику насичення вуглецевих наноструктур атомарними і молекулярними домішками.

На основі викладеного вище вважаю, що дисертаційна робота Р.М. Баснукаєвої **«Особливості кінетики низькотемпературної сорбції газів вуглецевими наноструктурами»** відповідає всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, зокрема пп. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор, Різет Магомедівна Баснукаєва, **безумовно заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук** за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур.

Офіційний опонент,

доктор фізико-математичних наук,

провідний науковий співробітник відділу

теорії конденсованого стану речовини

Інституту монокристалів НАН України



Філь Дмитро Вячеславович

Підпис д.ф.-м.н. Д.В.Філя засвідчую,

учений секретар

Інституту монокристалів НАН України

кандидат фіз.-мат. наук



Кулик Костянтин Миколайович