

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б. І. Веркіна**

БАСНУКАЄВА Разет Магомедівна

УДК 539.219.3; 539.2/.6:539./.04

**ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ СОРБЦІЇ ГАЗІВ
ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ**

01.04.09 – фізика низьких температур

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, м. Харків.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
Долбин Олександр Вітольдович,
Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б. І. Веркіна НАН України,
провідний науковий співробітник відділу
теплових властивостей молекулярних кристалів.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Вовк Руслан Володимирович,
Харківський національний університет
ім. В.Н. Каразіна, декан фізичного факультету;

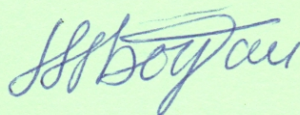
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Філь Дмитро В'ячеславович,
Інститут монокристалів НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу теорії конденсованого стану речовини.

Захист відбудеться «14» червня 2016 року о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розісланий «13» травня 2016 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02,
доктор фізико-математичних наук



Богдан М.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. За останні два десятиліття нанотехнології склали новий стратегічний напрям науково-технічного прогресу. Відбулися суттєві зміни у поглядах на матеріалознавство, які пов'язані з відкриттям наноструктурних форм речовин, зокрема, нових алотропних модифікацій вуглецю: фулерену, вуглецевих нанотрубок, графену. Такі нові вуглецеві матеріали є зараз одними з найбільш інтенсивно досліджуваних фізичних об'єктів. Це пояснюється широким спектром їх можливого промислового застосування, що обумовлено унікальною сукупністю корисних властивостей цих матеріалів: високою механічною міцністю, електропровідністю, хімічною стійкістю, стійкістю до стирання, сорбційною ємністю.

Однак, при практичному застосуванні наносистем необхідно враховувати, що вуглецеві наноструктури досить легко сорбують атоми і молекули. Введення домішкових частинок істотно впливає на фізичні властивості вуглецевих наноструктур і виробів на їх основі. Кінетика фізичної сорбції та рівень насичення вуглецевих наноструктур гелієм, воднем, неоном, азотом, аргоном, ксеноном і іншими газами в залежності від температури і тиску відносно добре вивчені в температурному інтервалі від кімнатної температури і вище. При низьких температурах, де властивості наносистем значною мірою обумовлені квантовими і розмірними ефектами, кінетика насичення вуглецевих наноструктур різними газами та вплив радіаційного опромінення і дефектів на кінетику сорбції раніше практично не досліджувалися.

З іншого боку на теперішній час актуальною залишається проблема підвищення ефективності вуглецевих сорбентів, а також створення селективних сорбентів для подальшого використання в медицині, розділенні газових сумішей і водних розчинів. Регулювання адсорбційної активності сорбенту досі проводилося переважно шляхом зміни пористості його поверхні, тобто за допомогою геометричної модифікації вуглецевої структури. Однак цей шлях призводить до зменшення механічної міцності сорбенту, що небажано при його застосуванні в біологічних середовищах і всередині організму. Альтернативний шлях регулювання адсорбційних властивостей сорбентів полягає в зміні хімічного складу поверхні сорбентів, створенні на поверхні сорбенту хімічно зв'язаних функціональних груп, які здатні до сорбції різних речовин. Попередні експериментальні дослідження підтвердили, що така обробка істотно змінює фізико-хімічні властивості наноматеріалів і сприяє поліпшенню їх сорбційних характеристик більш ніж на порядок. Такий підхід до керування властивостями сорбентів шляхом опромінення в певних газових середовищах досі систематично не розглядався. У даній роботі запропоновано цілеспрямовану модифікацію поверхні і структури наноматеріалів шляхом радіаційної обробки в певному газовому середовищі.

Таким чином, **актуальність** теми дисертації визначається важливістю вище згаданих проблем, пов'язаних з низькотемпературними сорбційними

властивостями і кінетикою сорбції газів вуглецевими наноструктурами, дослідженню яких присвячена дана робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дослідження, які складали дисертаційну роботу, виконано у відділі теплових властивостей молекулярних кристалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчих тем: «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.), а також були підтримані в рамках наукових проектів: «Квантові явища в наносистемах і наноматеріалах при низьких температурах» в рамках наукової програми НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» (номер державної реєстрації 0110U00685, термін виконання 2010–2014 рр.) та «Квантові та розмірні ефекти в сорбційних властивостях і електропровідності оксида графена» (номер державної реєстрації 0113U005495, термін виконання 2013–2014 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є експериментальне встановлення впливу квантових ефектів і дефектів структури на сорбційні властивості і кінетику насичення вуглецевих наноструктур атомарними і молекулярними домішками.

Для досягнення мети ставилися та вирішувалися такі *задачі*:

- експериментально дослідити низькотемпературні сорбційні характеристики вуглецевих наноструктур, таких як фулерит C_{60} , джгути одностінних вуглецевих нанотрубок, оксид графену, нанопористе вугілля;
- дослідити вплив склування фулерита C_{60} на дифузію атомарних і молекулярних домішок;
- дослідити кінетику низькотемпературної сорбції легких і важких домішок вуглецевими наноструктурами;
- експериментально встановити вплив процесу гамма-опромінення на сорбційні властивості вуглецевих наноструктур при низьких температурах.

Об'єктом дослідження є кінетика низькотемпературної сорбції та десорбції атомарних і молекулярних домішок вуглецевими наноструктурами.

Предметом дослідження є квантові ефекти в кінетиці низькотемпературної сорбції, які обумовлені як структурою і геометрією вуглецевих наноструктур, так і дефектами, що виникають при впливі радіаційного опромінення на дані системи.

Методи дослідження. Основним експериментальним методом досліджень є термопрограмована десорбція, оскільки цей метод дуже чутливий до прояву квантових ефектів в низькотемпературній кінетиці сорбції та десорбції наносистемами малих кількостей газів. Він використовувався як

високоєфективний інструмент визначення малих концентрацій домішкових частинок у вуглецевих наноструктурах у широкому температурному інтервалі. Аналіз експериментальних даних щодо кінетики сорбції та десорбції домішок вуглецевими наноструктурами проводився за оригінальною комп'ютерною методикою.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше виявлено, що ефект склування фулериту C_{60} приводить до десятикратного зменшення енергії активації при дифузії важкої домішки аргону у фулериті. Встановлено, що зменшення енергії активації пояснюється виникненням в результаті склування напрямків, у яких суттєво знижені потенційні бар'єри, що розділяють міжвузлові порожнини ґратки фулериту.
2. Вперше встановлено, що температурні залежності характерних часів сорбції і десорбції зразками джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок легких домішок, а саме: ^3He , ^4He , H_2 , D_2 і Ne , мають максимум. Виявлено, що його поява зумовлена наявністю двох механізмів дифузії домішок, які відповідають за зменшення характерних часів сорбції: термоактиваційного, який домінує при температурах вище температури максимуму, і тунельного, який переважає при низьких температурах. Показано, що значення температури максимуму зменшуються зі зростанням молекулярної ваги домішок та зі зростанням енергії їх взаємодії з нанотрубками.
3. Виявлено значний вплив кисневмісних груп на сорбційні властивості оксиду графена. Встановлено, що їх видалення при відновленні гідразином оксиду графену підвищує вшестеро його сорбційну ємність. Цей ефект посилюється при проникненні домішок у міжшаровий простір оксиду графену крізь дефекти поверхні, що виникають при видаленні кисневмісних груп.
4. Виявлено, що сорбція газів вуглецевими нанотрубками істотно прискорюється після опромінення гамма-квантами в середовищі водню, що зумовлено появою в нанотрубках, внаслідок опромінення, дефектів структури, через які молекули або атоми домішок проникають всередину джгутів і нанотрубок.

Практичне значення отриманих результатів. Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, мають фундаментальне значення, оскільки поглиблюють знання про низькотемпературні особливості кінетики домішкових частинок в нових вуглецевих наноструктурах, таких як фулерит, вуглецеві нанотрубки і оксид графену. З прикладної точки зору, отримані результати важливі, оскільки інформація про низькотемпературну сорбцію газів наноматеріалами може бути використана при розробці пристроїв газового зберігання, що функціонують при низьких температурах, в тому числі, в умовах космосу. Крім цього, інформація про вплив дефектів на сорбційні властивості наноструктур може бути використана для створення високоселективних молекулярних фільтрів для розділення газових, зокрема ізотопних, сумішей.

Особистий внесок здобувача. Всі результати досліджень, які виконані у співавторстві, отримані та узагальнені в дисертаційній роботі при безпосередній участі автора. Дисертант приймала активну участь на всіх етапах наукового дослідження, а саме: у постановці завдання, підготовці експериментального обладнання й проведенні експерименту, інтерпретації отриманих результатів, формулюванні висновків і написанні статей та оприлюдненні їх на семінарах та конференціях. Здобувачем особисто були отримані всі експериментальні залежності коефіцієнтів дифузії від температури для досліджених вуглецевих наноструктур. Дисертантом самостійно виконано обробку й аналіз основних експериментальних даних та проведено порівняльний аналіз температурних залежностей коефіцієнтів дифузії досліджених речовин. Автором особисто виконана оцінка енергії активації домішок в джгутах вуглецевих нанотрубок. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати досліджень, які викладені в дисертації, обговорювалися на таких вітчизняних та міжнародних наукових конференціях і симпозіумах:

- International Conference for Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics (HEUREKA-2013, Lviv, Ukraine, May 15–17, 2013);
- IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”(ICYS-LTP-2013, Kharkiv, Ukraine, June 3–7, 2013);
- 36th International Spring Seminar on Electronics Technology (Alba Iulia, Romania, June 4 – 6, 2013);
- International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2013, Bukovel, Ukraine, August 25 – September 1, 2013);
- International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (Crimea, Alushta Ukraine, September 21–26, 2013);
- Physics Boat Workshops “Atomic structure of nanosystems from first-principles simulations and microscopy experiments” (AS-SIMEX 2013, Helsinki, Finland – Stockholm, Sweden, June 4–6, 2013);
- IV Міжнародна наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» ("НАНСИС – 2013", Київ, Україна, 19 – 21 листопада, 2013);
- XI Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 3–6 грудня, 2013);
- Студентська наукова конференція “Фізика та науково-технічний прогрес” (Харків, Україна, 22 квітня, 2014);
- International Conference for Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics (HEUREKA – 2014, Lviv, Ukraine, May 15–17, 2014);
- IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2014, Kharkiv, Ukraine, June 2–5, 2014);
- X Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (Almaty, Republic of Kazakhstan, August 31–September 7, 2014);

- V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2015, Kharkiv, Ukraine, June 1–5, 2015);
- International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF – 2015, Dnipropetrovsk, Ukraine, September 10 – October 2, 2015);
- V Ukrainian–German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Kyiv, Ukraine, September 21–25, 2015).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 20 наукових працях: 5 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах [1–5] та 15 тез доповідей у збірниках праць міжнародних та вітчизняних наукових конференцій [6–20].

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, оглядового розділу, розділу з методикою експериментальних досліджень, чотирьох оригінальних розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації 128 сторінок, вона містить 39 рисунків, 9 таблиць та список використаних джерел з 127 найменувань на 15 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** наведена коротка характеристика напрямку досліджень, розкрито суть і стан наукової проблеми, обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету і завдання досліджень та методи їх проведення, сформульовані основні результати роботи, їх наукова новизна і практична значимість, наведено дані про особистий внесок дисертанта, представлені відомості про публікації здобувача, апробацію роботи та описано структуру дисертації.

Перший розділ «Сорбційні властивості вуглецевих наноструктур (огляд)» містить стислий огляд наявної наукової літератури щодо структури і сорбційних властивостей вуглецевих наноструктур: фулериту C_{60} , вуглецевих нанотрубок, оксиду графену і нанопористого вугілля. Розділ складається з чотирьох підрозділів.

У **підрозділі 1.1** наведено короткий огляд сорбційних властивостей фулериту C_{60} , а також розглянуто вплив домішок на його структуру.

У **підрозділі 1.2** коротко надано огляд структури джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок, наведена характеристика можливих місць сорбції домішкових частинок, а також розглянуто вплив радіаційного опромінення на сорбційні властивості нанотрубок. Проведено порівняння результатів теоретичних і експериментальних досліджень сорбційних властивостей вуглецевих наноструктур.

Підрозділ 1.3 присвячений короткому огляду структурних характеристик оксиду графена, а також основних експериментальних та теоретичних робіт, у яких вивчені сорбційні властивості цього вуглецевого матеріалу.

У **підрозділі 1.4** розглянуто властивості нового матеріалу – синтетичного нанопористого вуглецевого сорбенту СКН (сферичний карбонід насичений),

наведені та проаналізовані літературні дані щодо сорбційної спроможності СКН. Зазначено, що попередні дослідження сорбційних властивостей СКН інших авторів через низку методичних труднощів були нечисленними і проводилися в іншій області температур.

У **другому розділі** «Методика проведення експерименту» міститься опис експериментальної установки і методики дослідження сорбційних властивостей вуглецевих наноструктур при низьких температурах. Наведено загальну інформацію про вимірювальний комплекс – низькотемпературний десорбційний газоаналізатор, який використовувався для вирішення завдань дисертації.

Третій розділ «Вплив склування фулериту C_{60} на дифузію домішки аргону» присвячений результатам досліджень кінетики сорбції та подальшої десорбції газоподібного аргону порошком фулериту C_{60} в інтервалі температур 58–290 К.

У **підрозділі 3.1** викладено методику підготовки зразків фулериту C_{60} та наведено результати експериментальних досліджень низькотемпературної кінетики сорбції-десорбції аргону фулеритом C_{60} . Насичення фулериту аргonom проводилося безпосередньо у вимірювальній комірці установки, методика насичення і проведення подальших досліджень докладно описані в розділі 2. В якості допantu була обрана домішка аргону, оскільки очікувалось, що для цієї класичної важкої домішки є незначним прояв квантових явищ у кінетиці насичення фулерита.

У **підрозділі 3.2** на підставі вимірюваних характеристичних часів заповнення октаедричних порожнин фулерита C_{60} атомами аргону, була визначена температурна залежність коефіцієнтів дифузії домішки аргону в фулериті. Ці експериментальні дані наведені на рис. 1, де для порівняння показані отримані раніше температурні залежності коефіцієнтів дифузії ^4He , ^3He , H_2 і Ne . На відміну від домішок ізотопів гелію, водню і неону, коефіцієнти дифузії аргону зменшуються при зниженні температури у всьому дослідженому температурному інтервалі, що відповідає термоактиваційному процесу дифузії атомів Ar в фулериті. Така температурна залежність коефіцієнтів дифузії, очевидно, пояснюється великою порівняно з воднем, гелієм і неоном, масою і ефективним діаметром атомів аргону, внаслідок чого квантові ефекти на кінетику насичення фулерита аргonom впливають слабо.

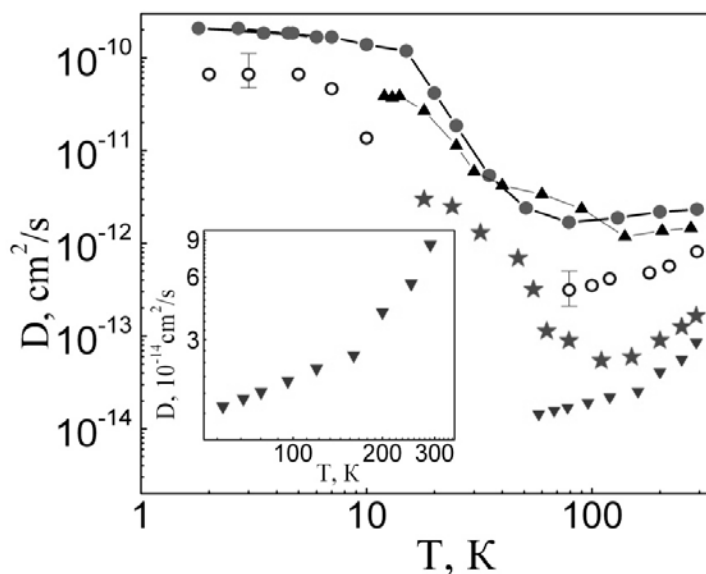


Рис. 1. Температурна залежність коефіцієнта дифузії Ar ($\blacktriangledown$), ^4He ($\circ$), ^3He ($\bullet$), H_2 ($\blacktriangle$) і Ne ($\star$) в октаедричній підсистемі порожнин фулерита C_{60} .

Була зроблена оцінка енергій активації дифузії домішок аргону, гелію, водню і неону в фулериті. Показано, що температурна залежність коефіцієнтів дифузії домішки аргону в фулериті в координатах $Y = \ln(D)$, $X = 1/T$ (рис. 2) має дві лінійні ділянки. Область зміни кута нахилу лінії приблизно відповідає температурному інтервалу склування фулерита.

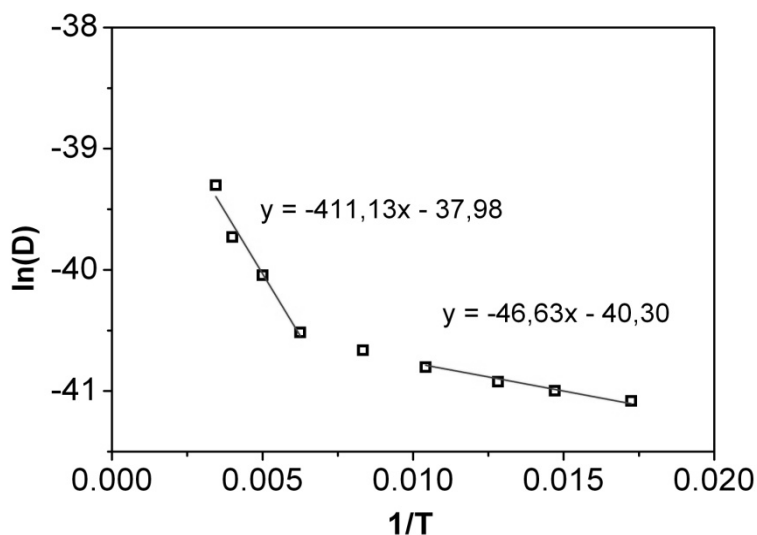


Рис. 2. Коефіцієнти дифузії аргону в фулериті ($\ln(D)$ від $1/T$).

Зроблено висновок про те, що склування фулериту приводить до десятикратного зменшення енергії активації при дифузії важкої домішки аргону у фулериті, що, вірогідно, пояснюється зміною характеру обертального руху молекул C_{60} і потенційної енергії системи при склуванні, а також виникненням в результаті склування напрямів, в яких бар'єри, що розділяють міжвузлові порожнини кристалічної решітки фулерита, істотно знижуються. В свою чергу, це приводить до зростання ймовірності тунелювання і посилення внеску

тунельних процесів в дифузію легких домішок (He , H_2 , Ne). У разі більш важкої домішки – аргону, для якої ймовірність тунелювання є низькою, склування викликає послаблення температурної залежності термічно активованої дифузії.

У **четвертому** розділі «Кінетика низькотемпературної сорбції ^3He , ^4He , H_2 , B_2 , Ne і N_2 джгутами одностінних вуглецевих нанотрубок. Квантові ефекти» описані результати експериментальних досліджень впливу квантових ефектів і опромінення на кінетику сорбції (або десорбції, оскільки характерні часи цих процесів виявилися близькими) ізотопів гелію (^4He , ^3He), ізотопів водню (H_2 , D_2), неону і азоту зразками джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок (ОВНТ). Діаметр трубок $\sim 1,2$ нм, середня довжина трубок в джгуті ~ 20 мкм.

У **підрозділі 4.1** викладено методику підготовки експериментальних зразків вуглецевих нанотрубок та наведено результати досліджень низькотемпературної кінетики сорбції ^4He , ^3He , H_2 , D_2 , Ne і N_2 . Дослідження були виконані для зразка ОВНТ, який було виготовлено з вихідних нанотрубок без попередньої термічної обробки, а також для зразка ОВНТ після попереднього нагрівання до 500°C у вакуумі і зразка ОВНТ, який було опромінено γ -квантами.

У **підрозділі 4.2** розглянуто вплив нагріву та опромінення на сорбційні характеристики одностінних вуглецевих нанотрубок. Прискорення сорбції газів після відпалу зразка джгутів нанотрубок (при нагріванні у вакуумі до 500°C) обумовлено видаленням з вихідного зразка C-O і C-O-N груп, які можуть перешкоджати проникненню домішкових атомів всередину джгутів нанотрубок. Опромінення γ -квантами також викликало прискорення сорбції за рахунок створення дефектів поверхні вуглецевих нанотрубок, крізь які домішки можуть потрапляти до внутрішніх порожнин нанотрубок.

У **підрозділі 4.3** на підставі отриманих часів сорбції (десорбції) була виконана оцінка коефіцієнтів дифузії домішок в джгутах вуглецевих нанотрубок ізотопів гелію, ізотопів водню, неону і азоту (рис. 3).

Як видно з рис. 3, коефіцієнти дифузії легких домішок (^4He , ^3He , H_2 , D_2) в температурному інтервалі $2,5\text{--}16$ К практично не залежать від температури, що відповідає тунелюванню домішкових частинок в джгуті. При підвищенні температури від 20 до 100 К спостерігалось зменшення значень коефіцієнтів, що свідчить про зменшення, з підвищенням температури, внеску в дифузію тунельних процесів. При подальшому підвищенні температури до 290 К переважний вплив на дифузію надають термічно-активовані процеси, що приводить до зростання коефіцієнтів дифузії з підвищенням температури.

Нагрівання у вакуумі до 500°C , а також опромінення γ -квантами викликали збільшення коефіцієнтів дифузії в термоактиваційній області, де поведінка дифузії домішкових частинок у вуглецевих нанотрубках в першу чергу визначається дефектами. З іншого боку, опромінення слабо вплинуло на ділянку, де домінує тунельний механізм, оскільки тунельне переміщення домішок відбувається уздовж вуглецевої поверхні, для якої є малою густина дефектів при використаних в даній роботі дозах опромінення ($\sim 10^7$ Рад.), тобто потенційний рельєф поверхні при зазначеній радіаційній обробці зберігається і зберігається тунельний характер дифузії.

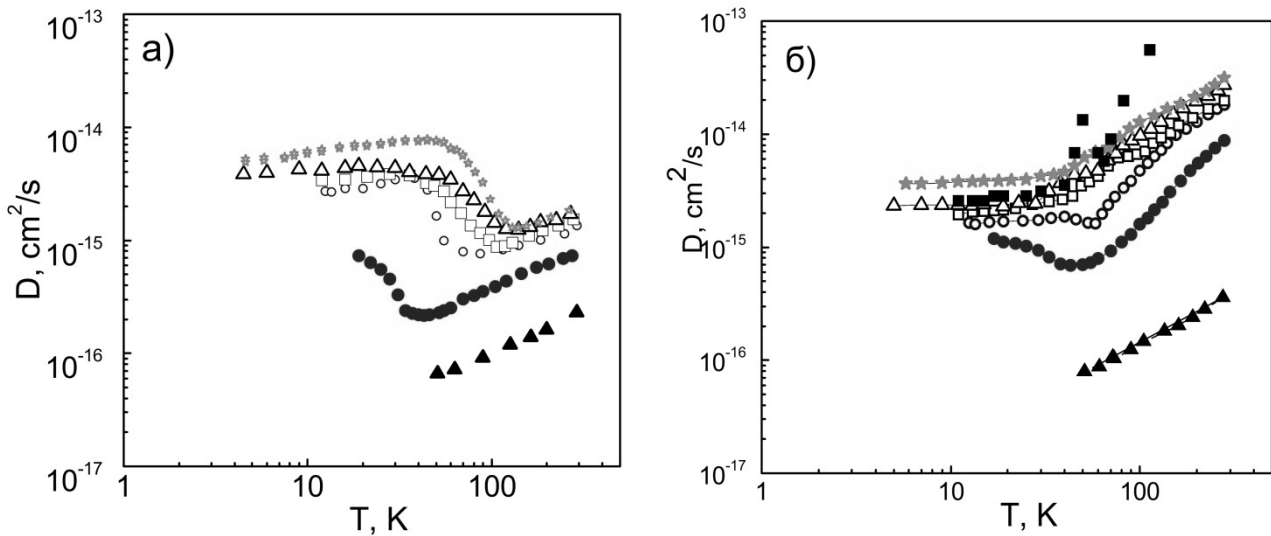


Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнтів дифузії ($\star$ – ^3He , Δ – ^4He , $\square$ – H_2 , $\circ$ – D_2 , $\bullet$ – Ne , $\blacktriangledown$ – N_2): (а) зразок вихідних ОВНТ без попередньої термічної обробки; (б) зразок ОВНТ після нагрівання у вакуумі до 500°C ; (б) $\blacksquare$ – коефіцієнти дифузії водню у опроміненому γ -квантами в середовищі водню зразку ОВНТ.

У термоактиваційній області була виконана оцінка енергії активації E_a домішок ^3He , ^4He , H_2 , D_2 , Ne і N_2 для вихідного, термічно модифікованого і опроміненого γ -квантами зразків вуглецевих нанотрубок. Нагрівання у вакуумі до 500°C викликало збільшення енергії активації газів в ОВНТ (за винятком ізотопів гелію). Це підтверджує, що видалення C-O і C-O-N груп при нагріванні відкрило доступ до ділянок сорбції з більшим потенціалом взаємодії (міжтрубні канали та внутрішні порожнини нанотрубок). Найбільше зростання енергії активації дифузії водню спостерігалось у випадку опромінення джгутів ОВНТ в середовищі водню, оскільки в цьому разі кількість вуглецевих нанотрубок з радіаційними дефектами, що відкривають для сорбції додаткові ділянки, виявляється найбільшим.

У п'ятому розділі «Низькотемпературна сорбція ^4He , H_2 , Ne , N_2 , CH_4 і Kr оксидом графена» наведено результати експериментальних досліджень в інтервалі температур $2\text{--}290\text{ K}$ сорбції та подальшої десорбції газових домішок ^4He , H_2 , Ne , N_2 , CH_4 і Kr порошками оксиду графену (GO), відновленого глюкозою оксиду графену (RGO-Gl) і відновленого гідразином оксиду графену (RGO-Hz).

У підрозділі 5.1 викладено результати досліджень морфології зразків GO, RGO-Hz і RGO-Gl методами оптичної мікроскопії та трансмісійної електронної мікроскопії, з яких видно, що процес відновлення GO супроводжується руйнуванням конгломератів порошку оксиду графена і подальшим формуванням більш дрібних утворень. На підставі такого аналізу були оцінені середня площа, середній периметр і характерний середній розмір зерна зразків ($\sim 150\text{ мкм}$).

У **підрозділі 5.2** проаналізовано результати досліджень сорбційних властивостей зразків GO, RGO-Hz і RGO-Gl. З температурних залежностей відносної кількості домішок, які були десорбовані зі зразків, випливає, що абсолютні значення і температурні інтервали десорбції однієї і тієї ж домішки є різними для зразків GO, RGO-Hz і RGO-Gl (див. рис. 4).

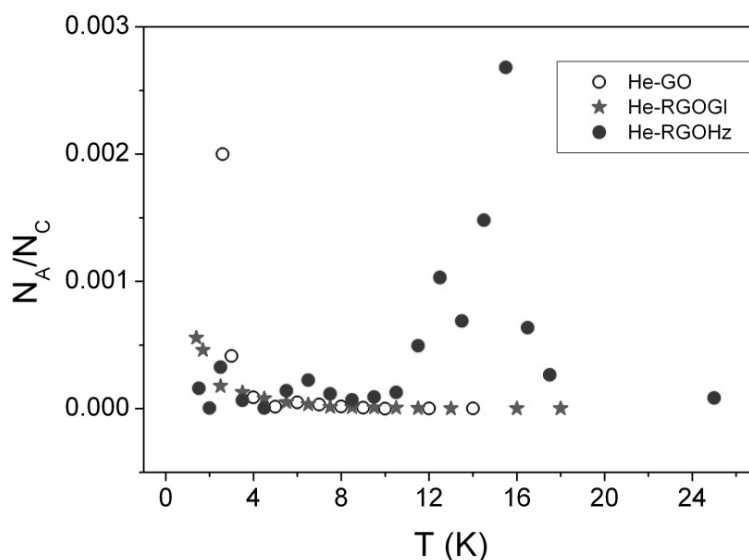


Рис. 4. Температурні залежності відносної кількості гелію, десорбованого зі зразків GO ($\circ$), RGO-Hz ($\bullet$) і RGO-Gl ($\star$).

Це, очевидно, пояснюється особливостями структури цих матеріалів. Було зроблено припущення, що доступ домішкових частинок в міжшаровий простір оксиду графену обмежений оксидними групами, в результаті чого сорбція домішок у вихідному оксиді графену відбувається, переважно, на зовнішніх поверхнях графенових площин. Відновлення оксиду графену за допомогою глюкози слабо вплинуло на характер десорбційних кривих. Імовірно, це обумовлено неповним видаленням відновника (молекул глюкози) з поверхні графенових площин. Відновлення оксиду графену гіdraзином різко змінило характер десорбційних кривих, змістивши основний десорбційний максимум в область більш високих температур для всіх досліджених типів домішок. Зроблено припущення, що відновлення оксиду графену гіdraзином виявилось більш ефективним з точки зору видалення функціональних груп, які перекривають доступ в простір між площинами графену, ніж відновлення за допомогою глюкози. Припущення про доступність для сорбції міжшарового простору зразка RGO-Hz підтверджується більш високою (до 6 разів) сорбційною здатністю даного зразка в порівнянні зі зразками GO і RGO-Gl.

На підставі отриманих характеристичних часів сорбції-десорбції була виконана оцінка коефіцієнтів дифузії домішок в зернах оксиду графену і відновленого оксиду графену (рис. 5).

Привертає увагу декілька особливостей температурних залежностей коефіцієнтів дифузії. При найнижчій температурі досліджень коефіцієнти дифузії

гелію, водню і неону слабо залежать від температури (рис. 5а). Вірогідно, такий характер температурних залежностей коефіцієнтів дифузії легких домішок з малим діаметром молекул пояснюється перевагою при низьких температурах тунельного механізму дифузії над термоактиваційним, який домінує при високих температурах.

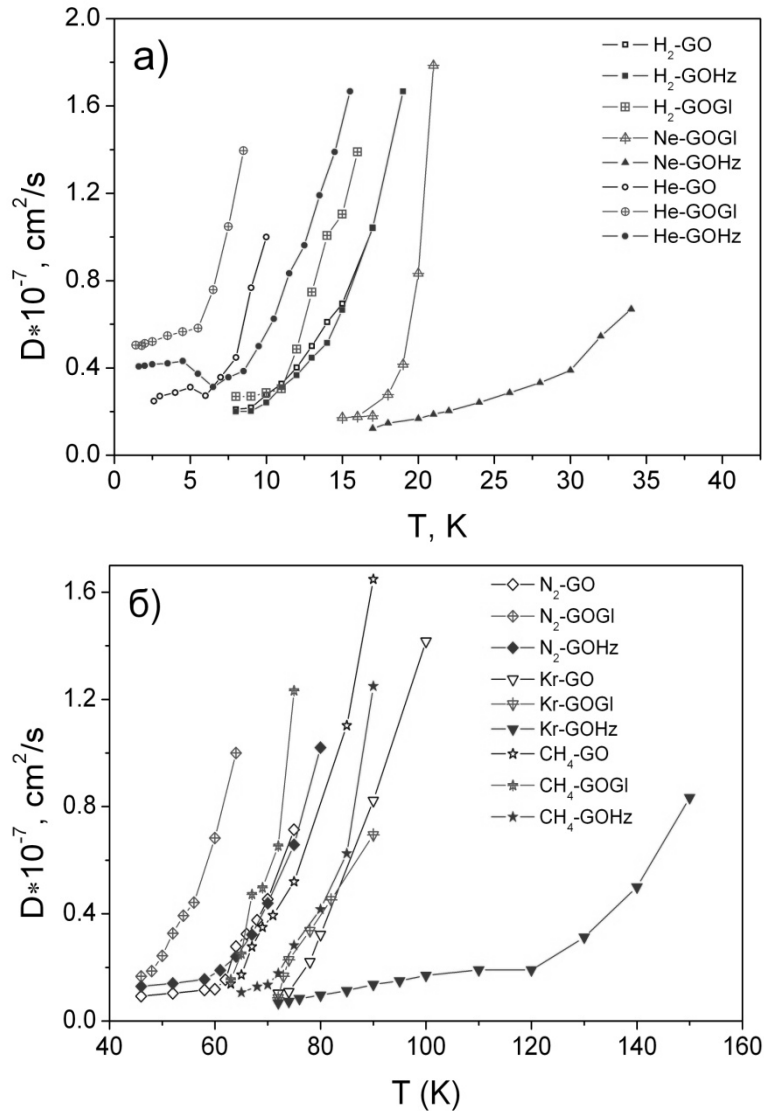


Рис. 5. Температурні залежності коефіцієнтів дифузії домішок ^4He , H_2 , Ne , N_2 , CH_4 і Kr в зразках GO, RGO-Hz і RGO-Gl: а) ^4He , H_2 , Ne , б) N_2 , CH_4 , Kr .

Для більш важких домішок: азоту, метану і криптону, цей ефект проявляється значно слабкіше і приводить до зміни кута нахилу температурної залежності коефіцієнтів дифузії (рис. 5б).

Також виконані оцінки енергій активації (E_a) дифузії домішок гелію, водню, неону, азоту, метану і криптону в зразках GO, RGO-Hz і RGO-Gl. Для оцінки використовувалися значення коефіцієнтів дифузії в температурному інтервалі домінування термоактиваційного механізму для кожної домішки. Найбільші значення E_a для всіх типів домішок були отримані в разі зразка RGO-Hz, що, очевидно, обумовлено можливістю проникнення домішкових частинок в міжшарові проміжки відновленого гідразіном оксиду графену.

У **підрозділі 5.3** розглянуто вплив температури відновлення оксиду графену на низькотемпературну сорбцію водню. Термічне відновлення оксиду графену – це процес термічно активованого багатоетапного видалення інтеркальованих молекул води і оксидних груп, які були залучені до графенових площин під час окиснення і суттєво впливають на сорбційні характеристики оксиду графену. Отримана експериментальна залежність між температурою відновлення зразка і сумарною кількістю сорбованого водню має немонотонний характер з максимальними значеннями сорбованого водню для зразків, відновлених при 300 і 900°C. Збільшення сорбційної здатності зразка при нагріванні до 300°C, вірогідно, пов'язано з розупорядкуванням (або розпушенням) шаруватої структури оксиду графену при випаровуванні інтеркальованої води. Термічна обробка при більш високій температурі (900°C) приводить до видалення кисневмісних груп і сприяє утворенню великої кількості дефектів, що робить доступними для сорбції міжшарові проміжки оксиду графену і збільшує сорбційну ємність зразка.

Шостий розділ «Вплив опромінення γ -квантами на сорбцію водню нанопористими вуглецевими матеріалами» присвячений дослідженню процесів сорбції-десорбції водню синтетичним сорбентом СКН, а також вивченню впливу опромінення γ -квантами на сорбційні властивості СКН.

У **підрозділі 6.1** наведені результати досліджень сорбційних властивостей вихідного і опроміненого в середовищі водню зразків СКН в температурному інтервалі від 12 К до 80 К. Результати були отримані за допомогою методики, яка детально описана в розділі 2. Було зроблено зіставлення (рис. 6) діаграм десорбції для зразків СКН (вихідного і опроміненого), закритих на кінцях одностінних вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) (вихідних і опромінених в середовищі водню, див. розділ 4) і відновленого гідразином оксиду графену (RGO-Hz) (див. розділ 5). Найбільш ефективним з точки зору кількості сорбованого водню при однакових умовах насичення виявився опромінений в середовищі водню сорбент СКН.

З діаграм рис. 6 видно, що абсолютні значення і температурні інтервали максимумів десорбції водню відрізняються для зразків СКН, RGO-Hz і SWNT. Це, очевидно, зумовлено особливостями структури цих речовин. Можна припустити, що в зразку СКН основний десорбційний максимум при $T \approx 45$ К обумовлений десорбцією водню з пор, характерний розмір яких становить менше одного нанометра.

Пори таких малих розмірів є і в джгутах вуглецевих нанотрубок у вигляді каналів між трубками в джгуті, максимальна кількість водню з цих каналів десорбується в температурному інтервалі 38–42 К, проте кількість домішкових молекул, здатних розміститися в таких каналах, в порівнянні з загальною сорбційною ємністю джгутів нанотрубок є малою, тоді як у випадку сорбенту СКН сорбційна здатність таких пор є переважаючою (рис. 6).

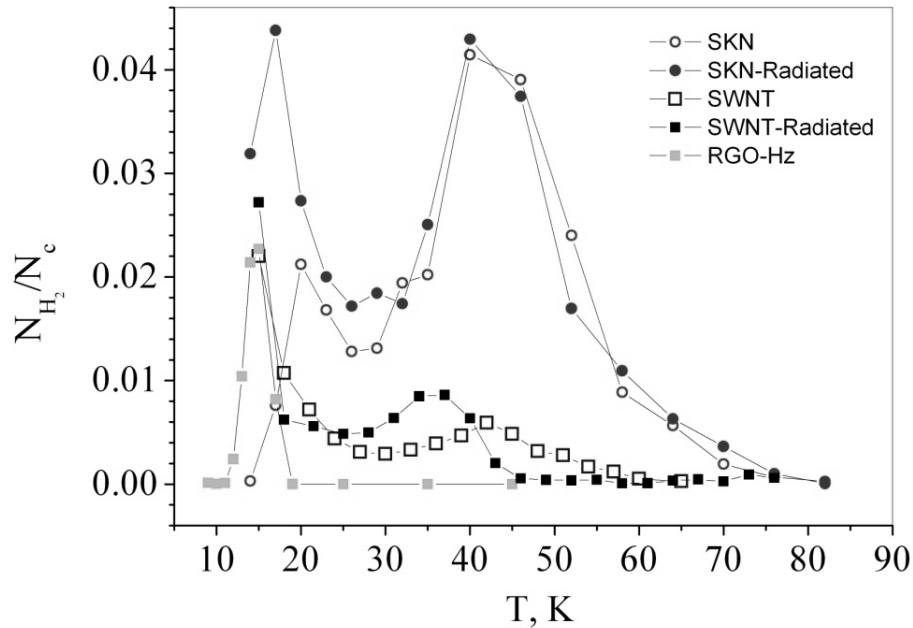


Рис. 6. Температурні залежності відносної кількості домішок водню (в мольних долях), які були десорбовані з вихідних та опромінених зразків СКН, RGO-Hz і SWNT.

Десорбційні діаграми для вуглецевих нанотрубок і оксиду графену мають максимум при температурі близько 15 K, що, імовірно, відповідає десорбції водню з поверхні джгутів нанотрубок і з поверхні графенових площин. У випадку зразка СКН цей максимум виявився зміщеним у бік більш високих температур (~20 K), оскільки зовнішня поверхня зерен СКН має більш розвинену пористу структуру.

У підрозділі 6.2 розглянуто вплив радіаційного опромінення СКН на кінетику низькотемпературної сорбції водню. Опромінення в середовищі водню істотно підвищило сорбційну ємність зразків СКН і привело до часткової хімічної сорбції водню опроміненим зразком. Вірогідно, що основна кількість хімічно сорбованого водню була приєднана ковалентними зв'язками до вуглецевої поверхні зразка під час опромінення. Кількість фізично сорбованого при низьких температурах водню для опроміненого зразка збільшилася в 1,3 рази, хемосорбованого водню зразком СКН – в 7,4 рази у порівнянні з вихідним неопроміненим зразком. Збільшення сорбційної ємності СКН, очевидно обумовлено утворенням дефектів і обірваних вуглецевих зв'язків поблизу поверхні гранул СКН.

У кінетиці зміни тиску ΔP при сорбції та десорбції водню зразками СКН були визначені два процеси, що характеризуються різними параметрами експоненти (τ_1, τ_2):

$$\Delta P = A \cdot (1 - \exp(-t/\tau_1)) + B \cdot (1 - \exp(-t/\tau_2)),$$

де A і B – підгінні параметри.

Можна припустити, що параметри експонент τ_1 і τ_2 відповідають характеристичним часам процесів заповнення молекулами водню підсистем пор СКН, що мають різний розмір і просторову конфігурацію.

При температурі нижче 26 К для підсистеми пор з найбільшими коефіцієнтами дифузії спостерігалася практично повна відсутність температурної залежності дифузії водню в СКН, що характерно в разі переваги тунельного механізму дифузії над термоактиваційним.

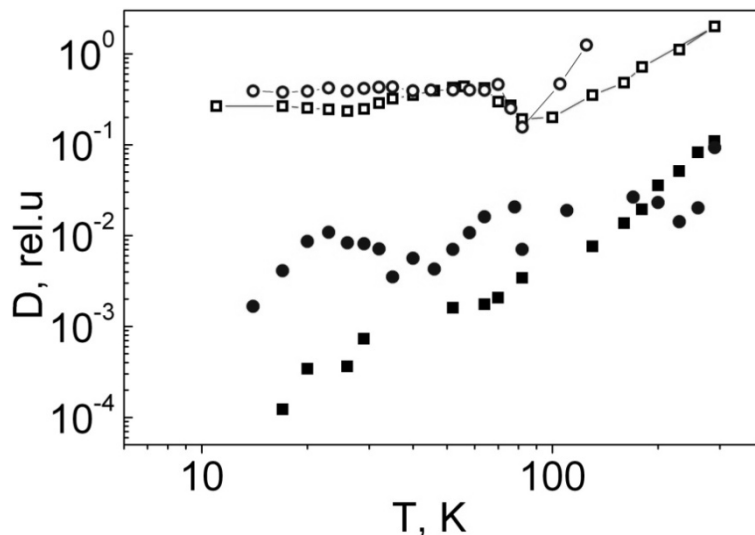


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнтів дифузії водню: ■, □ – вихідний і ●, ○ – опромінений сорбент СКН. Заповнені і відкриті символи відповідають підсистемам пор з характерними розмірами менше 1 нм і більше 1 нм, відповідно.

У підрозділі 6.3 розглянуті результати високотемпературної (293 – 1173 К) десорбції водню зі зразків СКН. Вихідний та опромінений у середовищі водню зразки СКН були насичені воднем при кімнатній температурі і атмосферному тиску. Високотемпературна десорбція водню зі зразків СКН починається вище 300°C і досягає максимуму при 800°C. Сумарна кількість водню, що виділився з опроміненого зразка СКН при нагріванні до 900°C, склала 1,11% молярних (кількість молекул водню на 1 атом вуглецю), або 0,19% масових, що в 7,4 разів більше, ніж у випадку неопроміненого зразка СКН. Значно більшу порівняно з вихідним зразком кількість водню, яка була десорбована з опроміненого зразка, можна пояснити приєднанням (під час опромінення, або ж після опромінення) атомарного водню до обірваних в результаті опромінення вуглецевих зв'язків з подальшим розривом цих зв'язків при високотемпературній десорбції.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива задача в області фізики низьких температур, а саме: експериментально встановлено вплив квантових ефектів та

дефектів структури на сорбційні властивості і кінетику насичення вуглецевих наноструктур атомарними і молекулярними домішками. Основні результати, які отримані в дисертаційній роботі, можна сформулювати наступним чином:

1. Виявлено, що характер температурних залежностей коефіцієнтів дифузії легких домішок, а саме: ^3He , ^4He , H_2 , D_2 і Ne , у вуглецевих наноструктурах таких як джгути одностінних вуглецевих нанотрубок, оксид графену та нанопористе вугілля, визначається конкуренцією термоактиваційного і тунельного механізмів дифузії, внесок останнього переважає при низьких температурах.
2. Виявлено, що склування фулерита C_{60} приводить до десятикратного зменшення енергії активації дифузії атомів аргону в фулериті, що обумовлено виникненням в результаті склування напрямів, в яких бар'єри, що розділяють міжвузлові порожнини кристалічної решітки фулерита, істотно знижуються.
3. Встановлено, що сорбція газів істотно прискорюється внаслідок опромінення вуглецевих наноструктур γ -квантами в середовищі водню. Це обумовлено впливом високоенергетичних частинок на вуглецеві поверхні наноструктур, що супроводжується виникненням дефектів, через які домішкові частинки проникають в міжплощинні проміжки оксиду графену, або ж всередину нанотрубок.
4. Встановлено істотний вплив кисневмісних груп і дефектів на сорбційні властивості оксиду графену. Визначено, що видалення кисневмісних груп підвищує сорбційну ємність оксиду графену в 3-6 разів внаслідок розблокування доступу до міжшарового простору і можливості проникнення домішок між шарами графену крізь дефекти вуглецевої поверхні.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Влияние стеклования фуллерита C_{60} на диффузию примеси Ar / А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелей, Н.А. Винников, **Р.М. Баснукаева** // ФНТ. – 2013. – Т. 39, №. 4. – С. 475–480.
2. Кинетика низкотемпературной сорбции ^3He , ^4He , H_2 , D_2 , Ne и N_2 жгутами одностенных углеродных нанотрубок. Квантовые эффекты / А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелей, Н.А. Винников, **Р. М. Баснукаева**, И.И. Ясковец, И.Ю. Уварова, Б.А.Данильченко // ФНТ. – 2014. – Т. 40, №. 3. – С. 317–323.
3. Sorption of ^4He , H_2 , Ne , N_2 , CH_4 and Kr impurities in graphene oxide at low temperatures. Quantum effects / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillko, V.G. Manzhelii, N.A.Vinnikov, **R.M. Basnukaeva**, V.V. Danchuk, N.S. Mysko, E.V. Bulakh, W.K. Maser and A.M.Benito / ФНТ. – 2013. – Т. 39, №. 12. – С. 1397–1404.
4. Влияние облучения γ -квантами на сорбцию водорода нанопористыми углеродными материалами / А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А.

- Винников, **Р.М. Баснукаєва**, В.Г. Николаев, Е.В. Кудряченко, И.Ю. Уварова, М.А. Трипачко, В.Ю. Кода // ФНТ. – 2015. – Т. 41, № 4. – С. 373–380.
5. Влияние температуры восстановления оксида графена на низкотемпературную сорбцию водорода / А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелей, Н.А. Винников, **Р.М. Баснукаєва**, М.В. Хлыстюк, W.K. Maser, Ana Benito // Журнал нано- и электронной физики. – 2015. – Т. 7, № 2, С. 02008-1 – 02008-4.
 6. Кінетика сорбції газів джгутами одностінних вуглецевих нанотрубок. Квантові ефекти / О.В. Долбин, В.Б. Єсельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелей, М.А. Вінніков, **Р.М. Баснукаєва**, Б.О. Данильченко, І.Ю. Уварова // «HEUREKA-2013»: International Conference for Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics, May 15 – 17, 2013: book of abstracts. – Ukraine, Lviv, 2013. – P. D3.
 7. Quantum effects in the kinetics of gas sorption by bundles of single-walled carbon nanotubes / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, **R.M. Basnukaeva**, B.A. Danilchenko, I.Yu. Uvarova // IV International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", June 3 – 7, 2013 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 134.
 8. Quantum effects in the kinetics of gas sorption by Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide / N.A. Vinnikov, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son., V.G. Gavrillko, V.G. Manzhelii, A.M. Benito, **R.M. Basnukaeva** // «Nano-2013»: International Conference Nanotechnology and Nanomaterials" 29 August – 1 September, 2013: book of abstracts. –Ukraine, Bukovel, 2013. – P. 286.
 9. Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes gamma-irradiated in hydrogen and deuterium media / I.Y. Uvarova, A.V. Dolbin B.A. Danilchenko, **R.M. Basnukaeva** // IEEE Conference Publication Electronics Technology (ISSE), May 8 – 12, 2013: 36th International Spring Seminar. – Romania, Alba Iulia, 2013. – P. 309–313.
 10. ⁴He sorption in graphene oxide at low temperatures / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, **R.M. Basnukaeva**, A.M. Benito // International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, September 25 – 30, 2013: book of abstracts. – Ukraine, Crimea, Alushta, 2013. – P. 03NCNN06-1 – 03NCNN06-2.
 11. Sorption of H₂ impurity in graphene oxide at low temperatures / A.V. Dolbin., V.B. Esel'son, V.G. Gavrillko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, **R.M. Basnukaeva**, W.K. Maser, A.M. Benito // IV Міжнародна наукова конференція Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології "НАНСИС – 2013", 19 – 22 листопада 2013 : тези доп. – Україна, Київ, 2013. – С. 322.
 12. Сорбція водню вуглецевими наноструктурами при низьких температурах / О.В. Долбин, В.Б. Єсельсон, В.Г. Гаврилко, М.А. Вінніков, **Р.М. Баснукаєва** // XI Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 3 – 6 грудня 2013 : тези доп. – Україна, Харків 2013. – С. 21.
 13. Сорбція водню нанопористими вуглецевими матеріалами / М.В. Хлыстюк, О.В. Долбин, В.Б. Єсельсон, В.Г. Гаврилко, М.А. Вінніков., **Р.М. Баснукаєва**,

- В.Г. Ніколаєв, Е.В. Кудряченко // Студентська наукова конференція “Фізика та науково-технічний прогрес”, 22 квітня 2014 : тези доп. – Україна, Харків , 2014. – С. 19.
14. Низькотемпературна сорбція водню нанопористими вуглецевими матеріалами / О.В. Долбин, В.Б. Єсельсон, В.Г. Гаврилко, М.А. Вінніков, **Р.М. Баснукаєва**, М.В.Хлистюк, В.Г. Ніколаєв, О.В. Кудряченко // «HEUREKA – 2014»: International Conference for Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics, May 15 – 17 2014, book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2014. – P. 140.
 15. Thermal expansion of carbon fiber-reinforced plastic at low temperatures / **R.M. Basnukaeva**, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, V.V. Belavin // V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2 – 6 2014 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 167.
 16. The effect of gamma-radiation on the sorption of hydrogen by nanoporous carbon materials / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, **R.M. Basnukaeva**, M.V. Khlistyuck, V.G. Nikolaev, O.V. Kudryachenko, I.Yu. Uvarova, N.A. Tripachko // V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2 – 6 2014 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 155.
 17. Quantum effects in the kinetics of ^3He , ^4He , H_2 and D_2 sorption by bundles of single-walled carbon nanotubes / A.V. Dolbin , V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, V.G. Manzhelij, N.A.Vinnikov, **R.M. Basnukaeva**, I.I. Yaskovets, B.A. Danilchenko, I.Yu. Uvarova // X Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, August 31 – September 7 2014, book of abstr. – Kazakhstan, Almaty, 2014. – P.71.
 18. Thermal expansion of carbon fiber-reinforced plastic at low temperatures / **R.M. Basnukaeva**, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, V.V. Belavin // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 1 – 5 2015 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 116.
 19. The effect of the temperature of graphene oxide reduction upon the low temperature sorption of ^4He , H_2 , N_2 , Ne and Kr / M.V. Khlistuck, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, **R.M. Basnukaeva**, A.M. Benito // V Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, September 21–25: book of abstr. – Ukraine, Kiev 2015. – P. 7.
 20. Quantum effects in kinetics of low temperature gas sorption by carbon nanomaterials / **R. M. Basnukaeva**, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, M.V. Khlistuck // International Young Scientists Forum on Applied Physics “YSF–2015”, September 10 – October 2: book of abstr. – Ukraine, Dnipropetrovsk, 2015. – P. NM3.

АНОТАЦІЯ

Баснукаєва Р.М. Особливості кінетики низькотемпературної сорбції газів вуглецевими наноструктурами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2016.

Дисертація присвячена експериментальному встановленню особливостей сорбційних характеристик вуглецевих наноструктур, а також визначенню впливу квантових ефектів і дефектів структури на кінетику насичення вуглецевих наноструктур різними газами. Показано, що характер температурних залежностей коефіцієнтів дифузії легких домішкових частинок ^3He , ^4He , H_2 , D_2 , Ne у вуглецевих наноструктурах визначається конкуренцією термоактиваційного і тунельного механізмів дифузії, внесок останнього переважає при низьких температурах. Виявлено, що склування фулерита C_{60} приводить до десятикратного зменшення енергії активації дифузії атомів аргону в фулериті. Встановлено значний вплив кисневмісних груп та дефектів на сорбційні властивості оксиду графена. Визначено, що видалення кисневмісних груп за допомогою відновлення гідразином підвищує сорбційну ємність оксиду графену в 3-6 разів. Виявлено прискорення сорбції газів вуглецевими нанотрубками після опромінення γ -квантами в середовищі водню, за рахунок появи дефектів (вакансій) в нанотрубках внаслідок їх опромінення.

Ключові слова: вуглецеві наноструктури, фулерит, вуглецеві нанотрубки, оксид графену, кінетика сорбції, квантова дифузія.

АННОТАЦИЯ

Баснукаева Р.М. Особенности кинетики низкотемпературной сорбции газов углеродными наноструктурами. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.09 – физика низких температур. – Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2016.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию особенностей сорбционных характеристик углеродных наноструктур, а также установлению влияния квантовых эффектов и дефектов структуры на кинетику насыщения углеродных наноструктур различными газами. Методом прямого измерения давления исследована кинетика сорбции и последующей десорбции газообразного аргона порошком фуллерита C_{60} в интервале температур 58–290 К. На основании измеренных характеристических времен заполнения октаэдрических полостей фуллерита C_{60} атомами аргона определена температурная зависимость коэффициентов диффузии примеси аргона в фуллерите. Коэффициенты диффузии аргона убывают с понижением температуры во всем исследованном температурном интервале, что соответствует термически активированной диффузии атомов аргона в фуллерите. Показано, что стеклование фуллерита приводит к десятикратному уменьшению

энергии активации диффузии атомов аргона в фуллерите. Установлено, что причиной такого уменьшения энергии активации является изменение потенциальной энергии системы при стекловании, а также возникновение в результате стеклования направлений диффузии, в которых барьеры, разделяющие полости кристаллической решетки фуллерита, существенно понижаются.

Экспериментально исследована низкотемпературная кинетика сорбции и последующей десорбции газов ^3He , ^4He , H_2 , D_2 , Ne , N_2 жгутами одностенных углеродных нанотрубок. Характерные времена процессов сорбции и десорбции совпадают в пределах погрешности эксперимента. Отжиг образца жгутов при 500°C существенно понижает характерные времена и изменяет их температурную зависимость. Влияние отжига уменьшается с увеличением молекулярного веса растворенного газа. При температурах ниже 16 К времена сорбции ^3He , ^4He , H_2 , D_2 слабо зависят от температуры, что позволяет сделать предположение о туннельном характере сорбции этих примесей жгутами нанотрубок. Влияние облучения γ -квантами жгутов нанотрубок на сорбцию и десорбцию водорода качественно подобно упомянутому влиянию отжига.

Установлено, что сорбционная способность образца оксида графена восстановленного гидразином превышает сорбционную емкость образца оксида графена в 3–6 раз. Восстановление оксида графена глюкозой на сорбционные свойства повлияло слабо. С использованием измеренных характеристических времен сорбции определены температурные зависимости коэффициентов диффузии исследованных примесей в образцах оксида графена и оксида графена восстановленного гидразином, а также образца оксида графена восстановленного глюкозой. Сделано предположение, что характер температурных зависимостей коэффициентов диффузии определяется конкуренцией термоактивационного механизма и туннельного механизма, вклад последнего преобладает при низких температурах.

В диссертационной работе также исследовалось влияние радиационного облучения в среде водорода на сорбцию водорода синтетическим пористым углеродным наносорбентом СКН (сферический карбонид насыщенный). Процессы сорбции и десорбции водорода образцами СКН до и после облучения были исследованы в интервале температур от 15 до 1173 К. Обнаружено, что облучение СКН в среде водорода существенно повышает количество сорбированного в образце водорода. Проведено сопоставление с результатами выполненных ранее исследований влияния облучения на сорбцию водорода одностенными углеродными нанотрубками. Количество физически сорбированного водорода в облученном в среде водорода синтетическом сорбенте СКН в 3 раза превышает количество водорода, физически сорбированного одностенными углеродными нанотрубками, облученными в подобных условиях.

Ключевые слова: углеродные наноструктуры, фуллерит, углеродные нанотрубки, оксид графена, кинетика сорбции, квантовая диффузия.

ABSTRACT

Basnukaeva R.M. Features of the kinetics of low-temperature gas sorption by carbon nanostructures. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.09 – low temperature physics. – B. I .Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the NAS of Ukraine, Kharkov, 2016.

The thesis is devoted to the experimental revealing of features of the sorption characteristics of carbon nanostructures and determination of the influence of quantum effects and irradiation on the kinetics of the carbon nanostructures saturation by different gases. It has been shown that the temperature dependences of the diffusion coefficients of light impurities ^3He , ^4He , H_2 , D_2 , Ne in carbon nanostructures are determined by the competition of the thermally activated and tunneling mechanisms, and latter's contribution is dominant at low temperatures. It has been revealed that the glass transition in fullerite C_{60} induces an order-of magnitude tenfold decrease in the activation energy of heavy impurities diffusion in the fullerite. It has been established significant influence O_2 -containing groups and defects on the sorptive properties of the graphene oxide sample. It has been defined that the removing O_2 -containing groups during the process of hydrazine-reduction increases the sorptive capacity of graphene oxide from three to six times. It has been detected the increasing gas sorption by carbon nanotubes after irradiation of γ -quanta in hydrogen atmosphere by appearance of defects (vacancies) in nanotubes after their irradiation.

Keywords: carbon nanostructures, fullerite, carbon nanotubes, graphene oxide, sorption kinetics, quantum diffusion.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. 224-16.
Підписано до друку 10.05.16. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.