

Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Вєркіна
Національної академії наук України



Наукова робота на здобуття щорічної премії Президента України для
молодих вчених

СТРУКТУРА, СОРБЦІЙНІ І ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА СТВОРЕННЯ КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

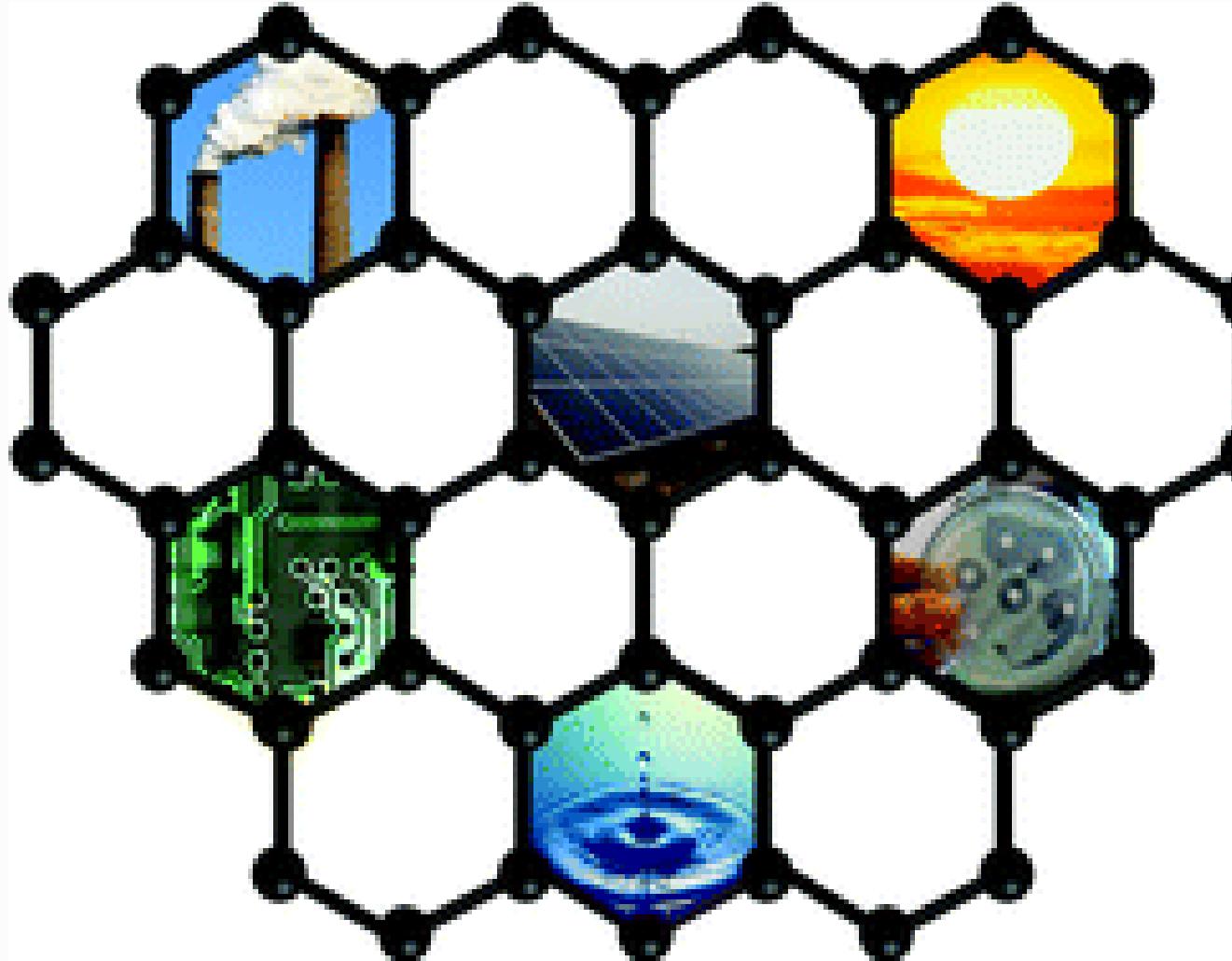
Автори:
БАСНУКАЄВА Разет Магомедівна
кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник відділу
теплових властивостей та структури твердих тіл і наносистем

БАРАБАШКО Максим Сергійович
кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник відділу
теплових властивостей та структури твердих тіл і наносистем

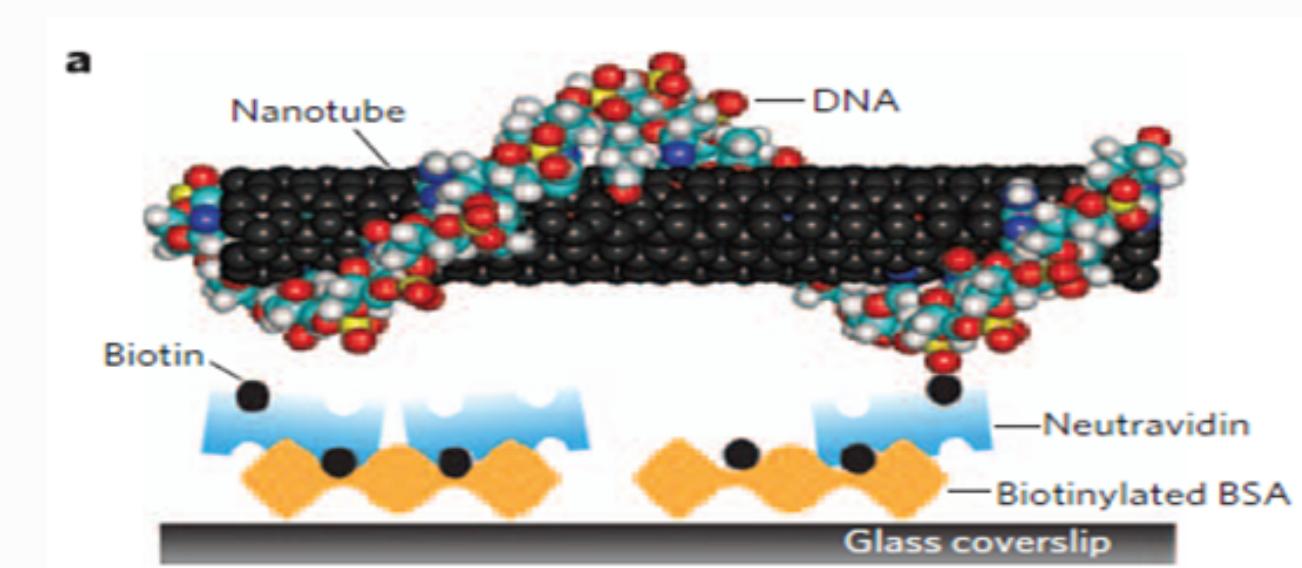
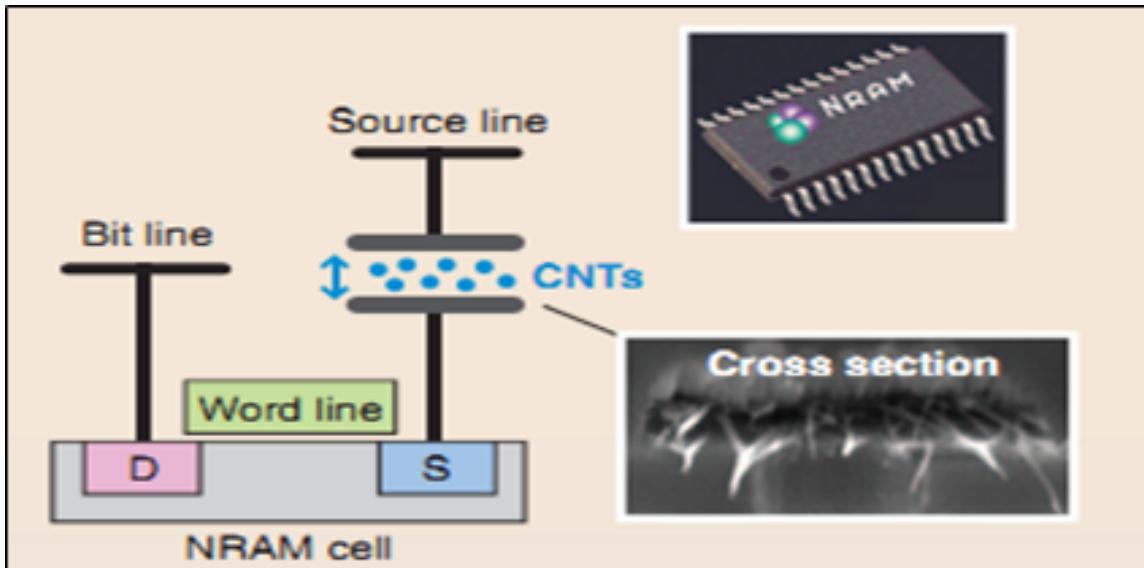
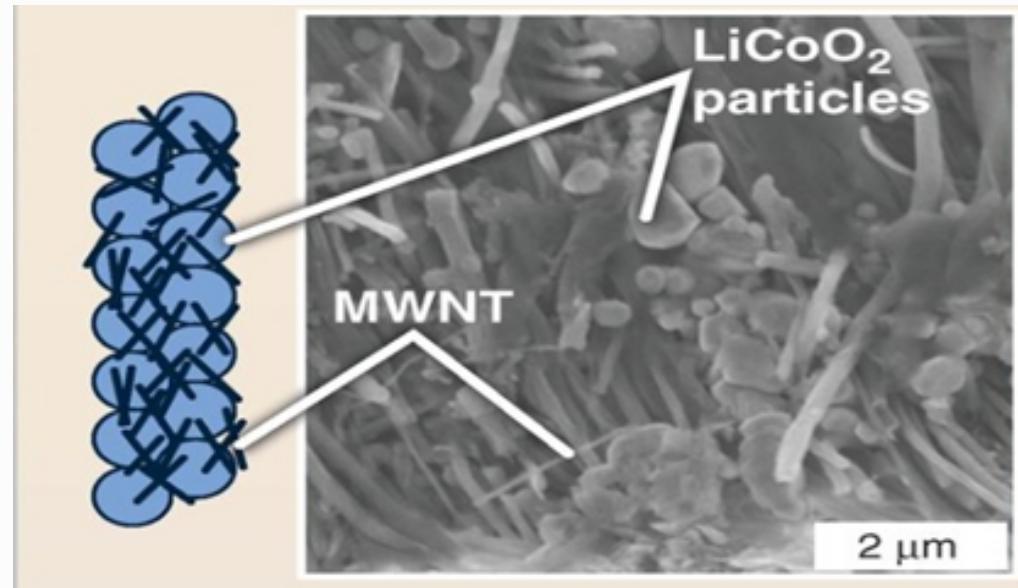
Наукова новизна роботи

- Експериментально досліджено теплоємність чистих джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок, закритих на кінцях (з-ОВНТ), та виявлено вплив розмірності та особливостей структури джгутів вуглецевих нанотрубок на закономірності температурної залежності їх теплоємності.
- Вперше визначено теплоємність джгутів з-ОВНТ з 1D ланцюжками адсорбатів ксенону та азоту. Отримано інформацію про динаміку таких ланцюжків, процеси утворення вакансій та розпаду 1D ланцюжків Хе, вплив нецентральної взаємодії та обертальних ступенів свободи на динаміку ланцюжків N2.
- Досліджено теплоємність чистого фулериту C60 та проаналізувано внески внутрішньомолекулярних, трансляційних та орієнтаційних коливань, а також процеси орієнтаційного розупорядкування в теплоємність C60. Вперше визначено теплоємність фулериту C60, допованого молекулами метану та отримано інформацію про динаміку ансамблю матрично-ізольованих молекул CH4 в октаедричних порожнинах гратки фулериту C60. Виявлено квантові ізотопічні ефекти в теплоємності молекул CH4 і CD4.
- Виконані експериментальні дослідження теплоємності малодефектних та модифікованих розмолом багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ). Виявлено особливості фононного спектру та зміну характеру поведінки теплоємності в залежності від діаметрів БВНТ та проявів розмірних ефектів, розсіювання фононів на структурних неоднорідностях для БВНТ різного діаметра.
- Створено композит гідроксіапатит з домішками БВНТ до 0.5 ваг.% медико-біологічного призначення та виконано дослідження його механічних та структурних властивостей.
- Виявлено, що характер температурних залежностей коефіцієнтів дифузії легких домішок, а саме: 3He, 4He, H2, D2 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.
- Виявлено, що склювання фулерита C60 приводить до десятикратного зменшення енергії активації дифузії атомів аргону в фулериті, що обумовлено виникненням в результаті склювання напрямів, в яких бар'єри, що розділяють міжвузлові порожнини кристалічної решітки фулерита, істотно знижуються.
- Встановлено, що сорбція газів істотно прискорюється внаслідок опромінення вуглецевих наноструктур ү-квантами в середовищі водню. Це обумовлено впливом високогенеретичних частинок на вуглецеві поверхні наноструктур, що супроводжується виникненням дефектів, через які домішкові частинки проникають в міжплощинні проміжки оксиду графену, або ж всередину нанотрубок.
- 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.

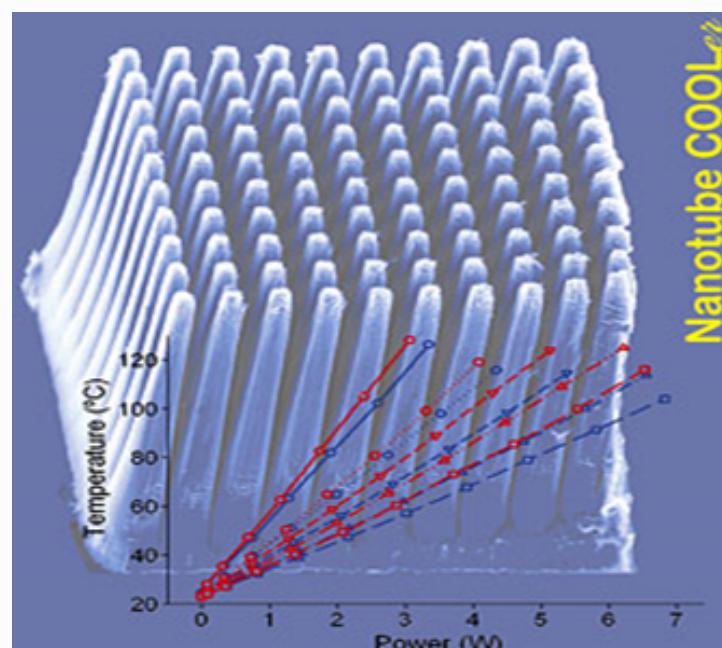
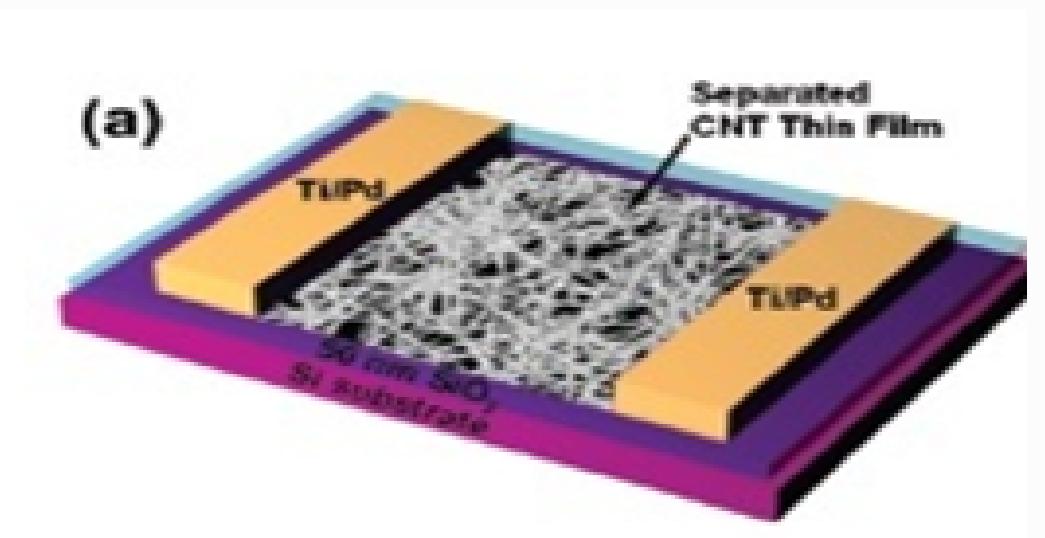
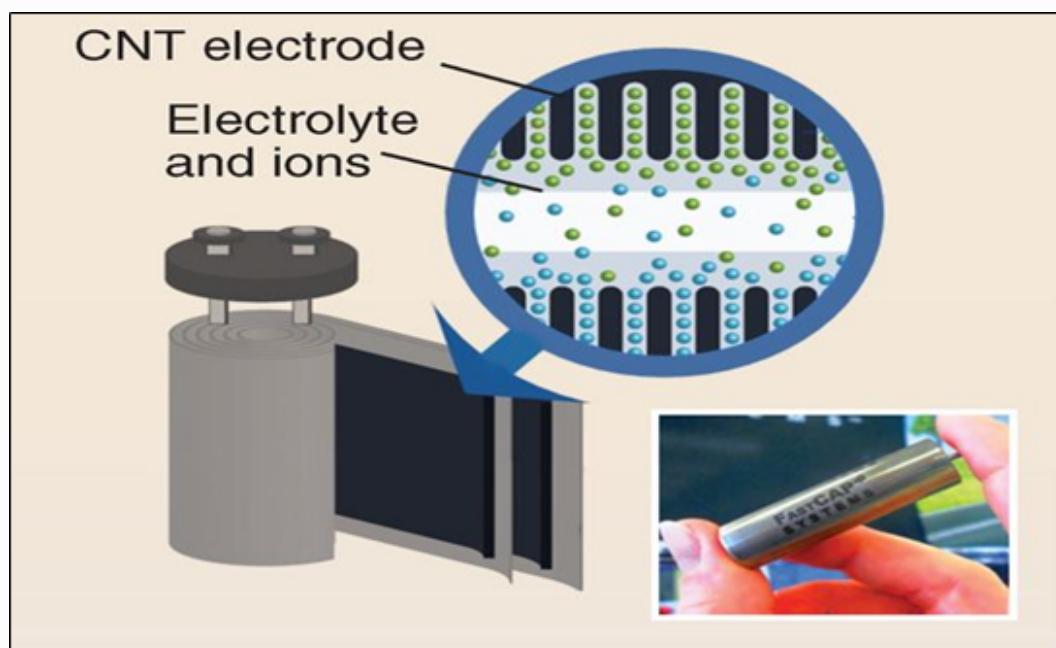
Мета наукової роботи:



експериментальне виявлення особливостей низькотемпературної теплоємності, сорбційних властивостей та теплового розширення вуглецевих наноматеріалів, які обумовлені їх унікальною структурою і зниженою розмірністю, а також тунельним обертанням і конверсією молекул домішок. З'ясування закономірностей впливу теплових властивостей і концентрацій вуглецевих наносистем на структурні та механічні властивості нових композиційних матеріалів, до складу яких входять багатошарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ) та оксид графену.



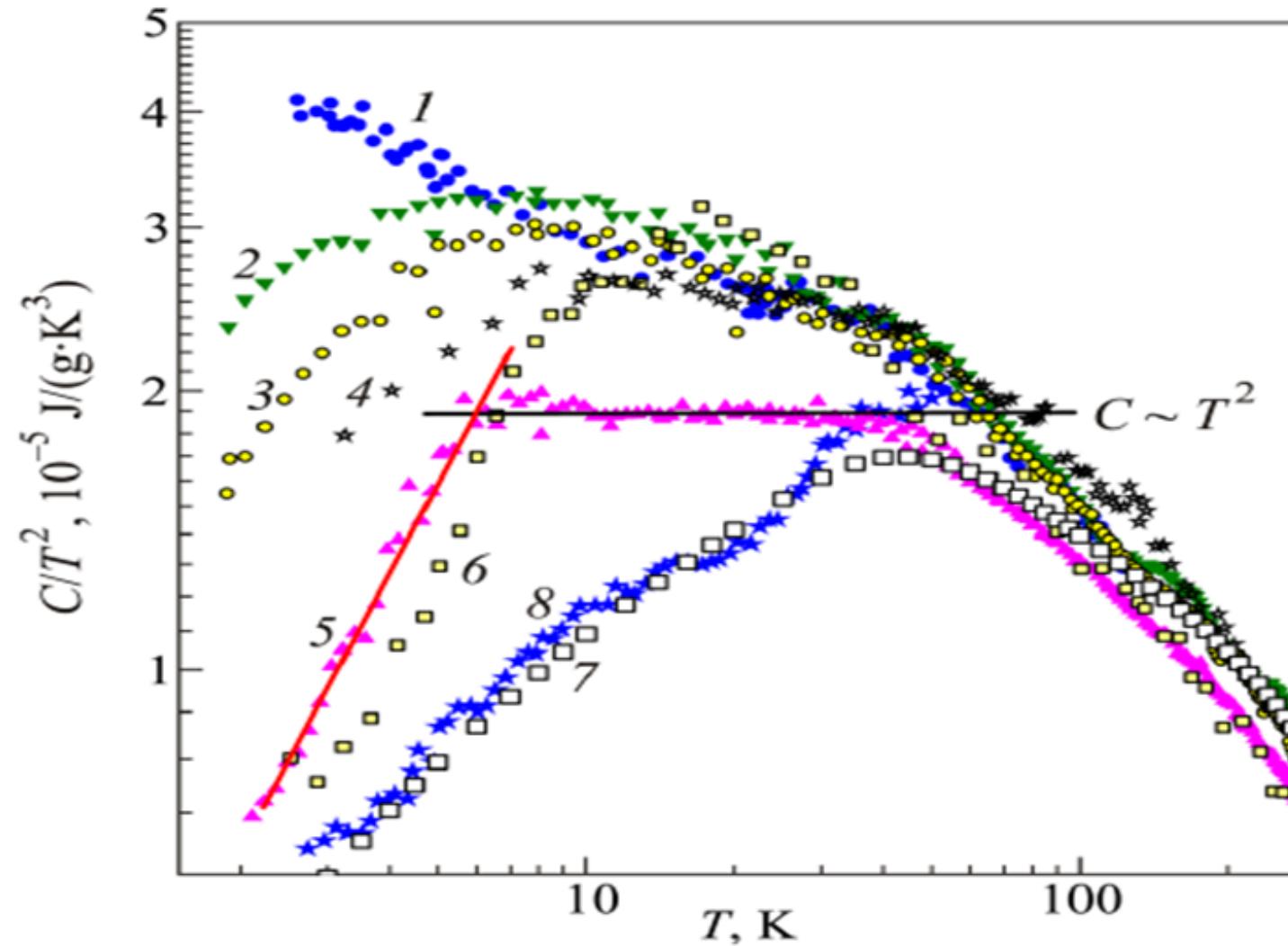
Актуальність роботи Застосування вуглецевих наноматеріалів



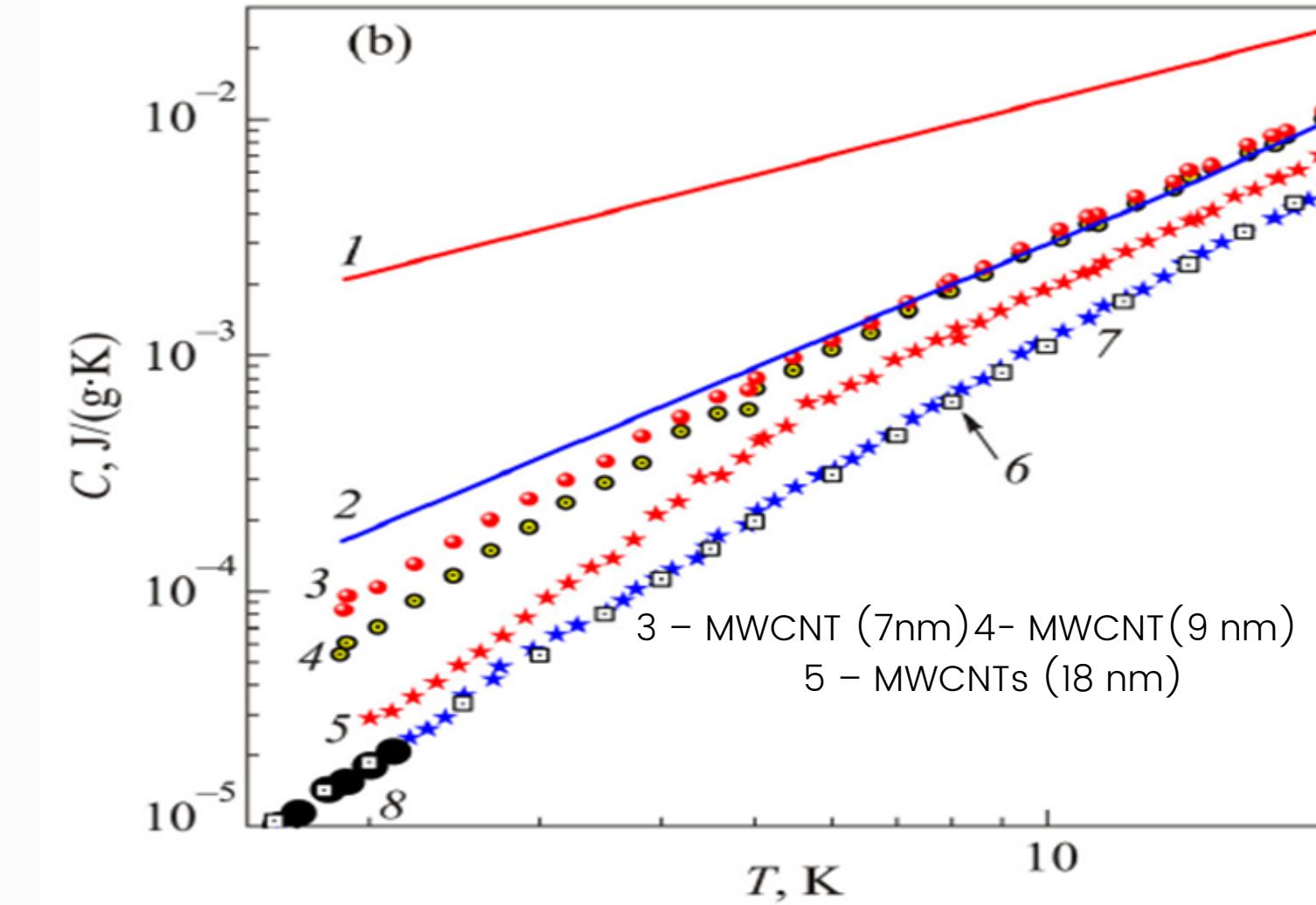
- Енергетика: топливні комірки, сонячні елементи
- Суперконденсатори, електроди акумуляторів
- Біологично активні речовини
- Молекулярна електроніка, сенсори
- Сорбенти і фільтри
- Метаматеріали
- Композити

Теплоємність багатошарових вуглецевих нанотрубок (MWCNTs)

Низькотемпературні фізичні властивості MWCNTs (зокрема, теплові властивості) залежать від методів та технології приготування нанотрубок, їх морфології та наявності домішок та дефектів.

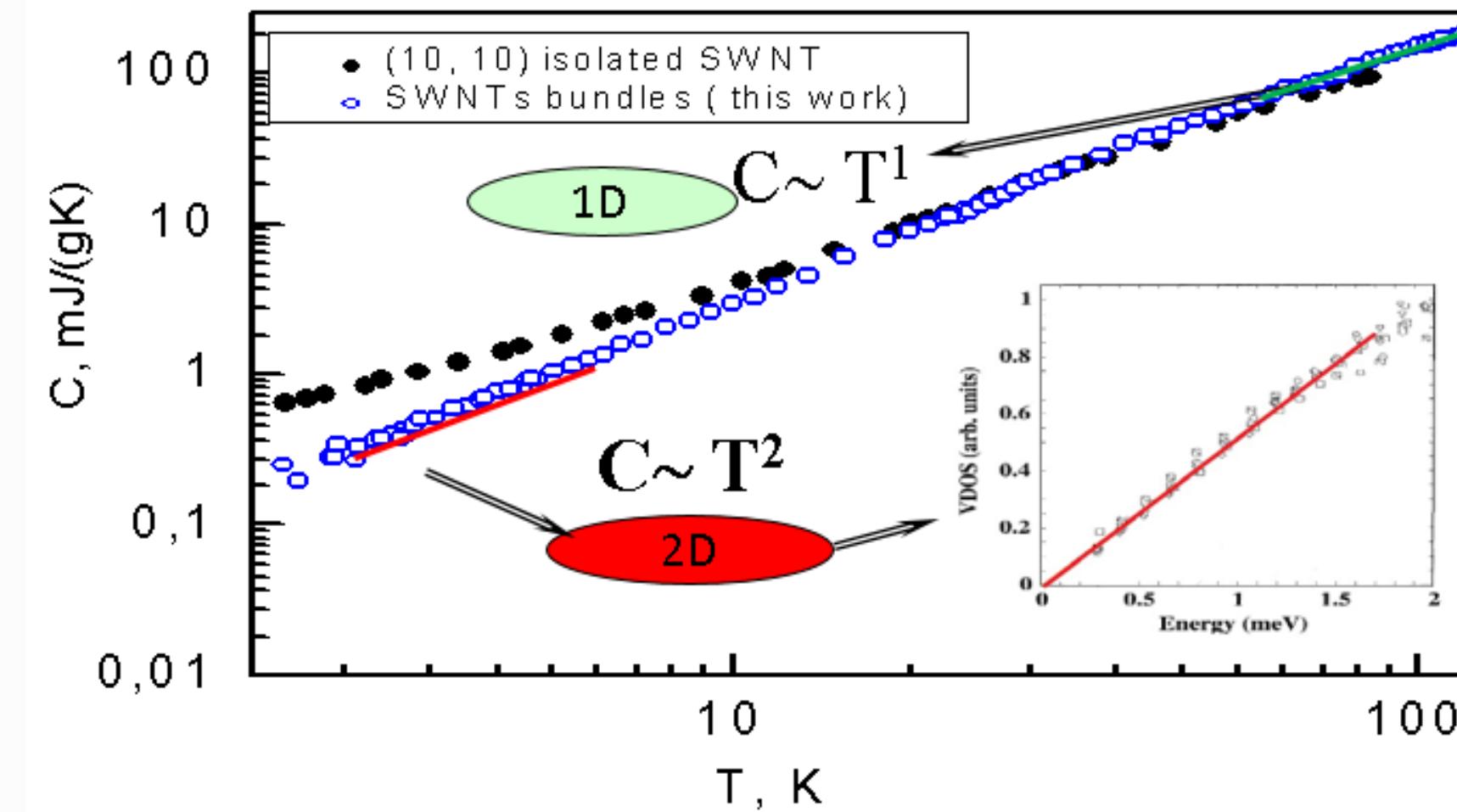


Питома теплоємність в координатах C/T^2 від T :
джгути SWCNTs(1); MWSNT ($\varnothing 7.2 \text{ nm}$) (2); MWSNTs
($\varnothing 9.4 \text{ nm}$) (3); MWSNTs ($\varnothing 15 \text{ nm}$) (4); MWSNT ($\varnothing 18$
 nm) (5); MWSNTs ($\varnothing 25 \text{ nm}$) (6); графіт (7), (8).



Питома теплоємність в координатах C/T^2 від T : джгути SWCNTs(1); MWSNT
($\varnothing 7.2 \text{ nm}$) (2); MWSNTs ($\varnothing 9.4 \text{ nm}$) (3); MWSNTs ($\varnothing 15 \text{ nm}$) (4); MWSNT ($\varnothing 18$
 nm) (5); MWSNTs ($\varnothing 25 \text{ nm}$) (6); графіт (7), (8).

Температурна залежність теплоємності джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок (SWCNTs)



Теплоємність 1D ланцюжків атомів Хе та молекул азоту в канавках SWCNTs

	Xe	N_2
$\hbar\omega_L$	3.1 meV	5.2 meV

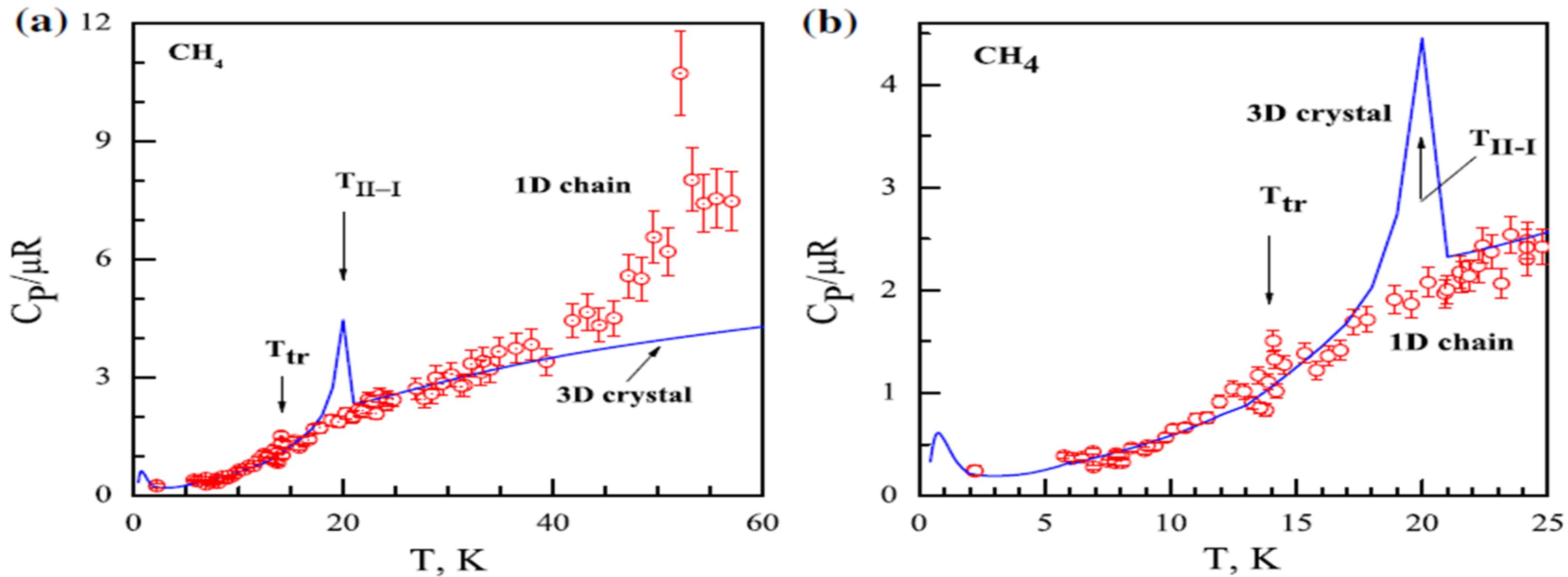
$$\frac{C_V}{R} \approx 2.095 \frac{k_B T}{\hbar \omega_L}$$

внесок поздовжньої моди
L у питому теплоємність
1D ланцюжків

A. Šiber, Phys. Rev. B 66, 235414 (2002).

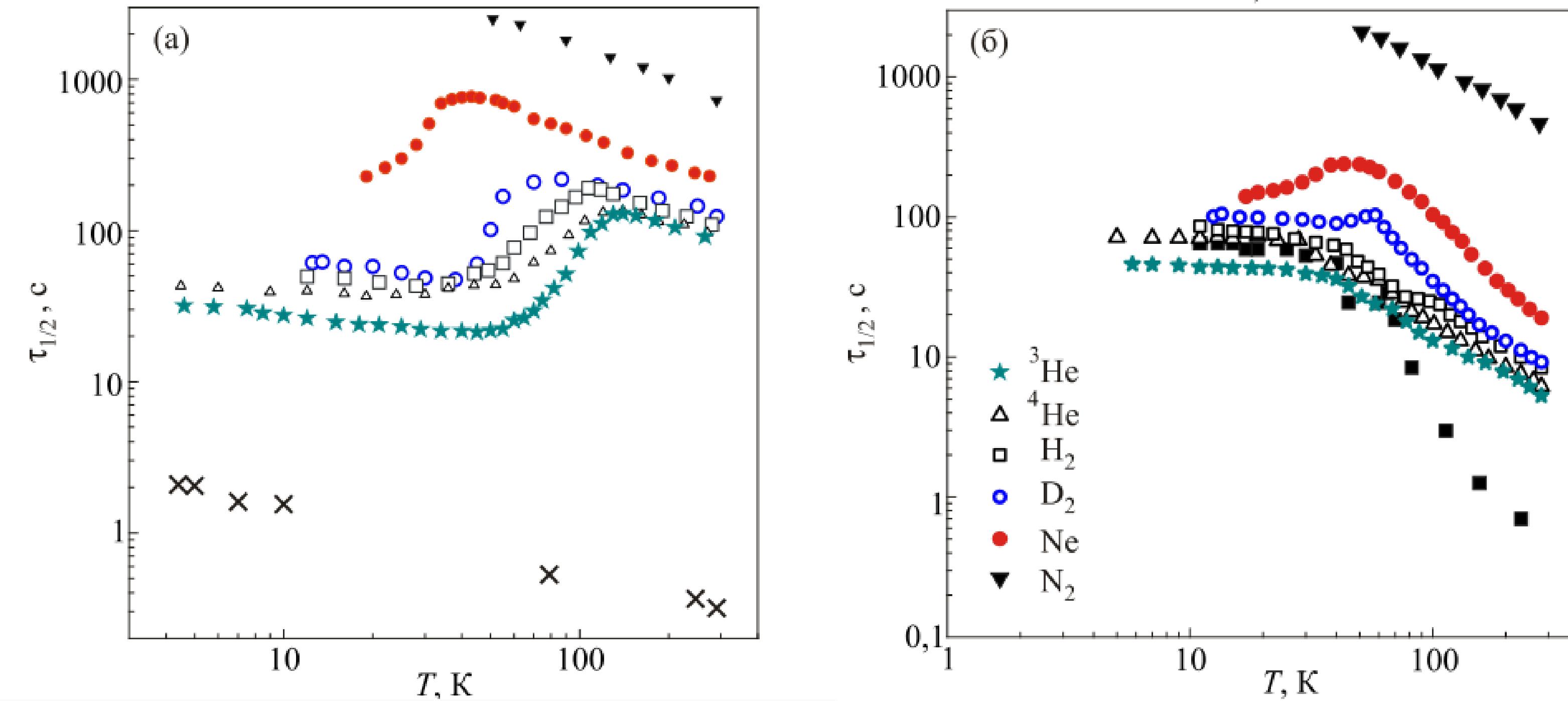
$3.81 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-6}$ моль N_2 ($N_{N_2}/N_C = 0.0066$)
Чистота азоту N_2 (99.997%)

Теплоємність одновимірних молекулярних ланцюжків CH_4



Температурна залежність молярної теплоємності одномірних ланцюгів молекул метану (символи) та об'ємних кристалів метану (суцільна лінія) [V.G. Manzhelii, 1999]. $T_{\text{II-I}}$ - температура фазового переходу в об'ємному метані. T_{tr} - температура фазового переходу в 1D ланцюгах із молекул метану

Характерні часи сорбції-десорбції газів (^3He , ^4He , H_2 , D_2 , Ne , N_2) з джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок (ОВНТ)

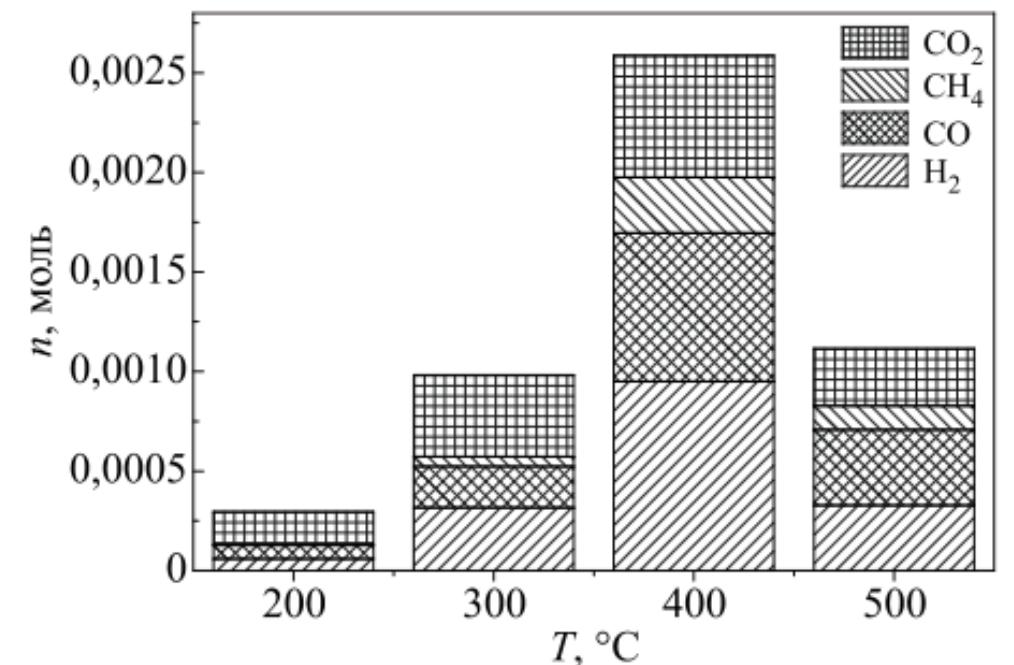


Температурні залежності половинних часів сорбції газів

а) зразком вихідних ОВНТ без попередньої термічної обробки(№1)

б) образцом ОВНТ після нагріву в вакуумі до 5000 С (№2)

(\star – ^3He , Δ – ^4He , \square – H_2 , \circ – D_2 , \bullet – Ne , \blacktriangledown – N_2). ■ - (б) половинні часи сорбції H_2 зразком ОВНТ, опроміненим γ -квантами в середовищі водню(№3)
 x – часи термалізації газу в пустій комірці.



Кількість домішок (в молекулах газу на 1 атом вуглецю), десорбованих зі зразка вихідних ОВНТ при нагріванні до 500 ° С

Тип примеси	H_2	CO	CH_4	CO_2
n , мол. %	0,17	0,14	0,04	0,15

Якісний і кількісний склад газової суміші, десорбованої з вихідного зразка ОВНТ при нагріванні до 500 ° С.

Тунельні ефекти в кінетиці десорбції ізотопів гелію та водню з джгутів ОВНТ

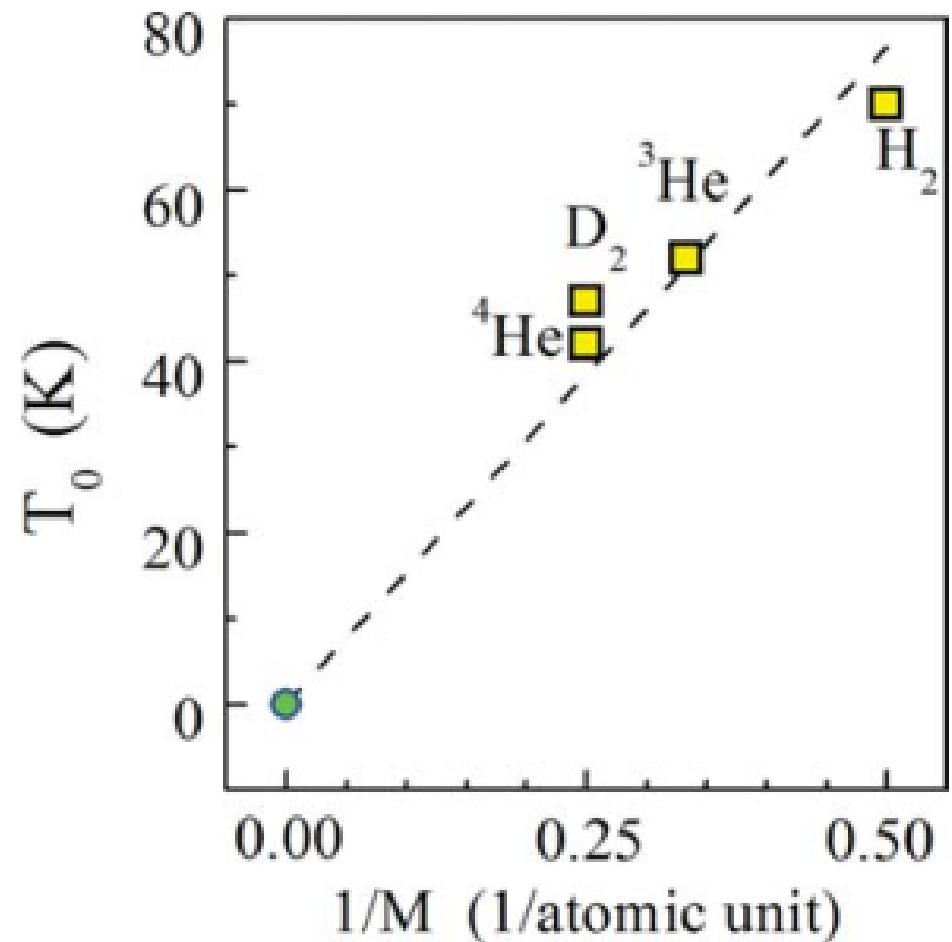
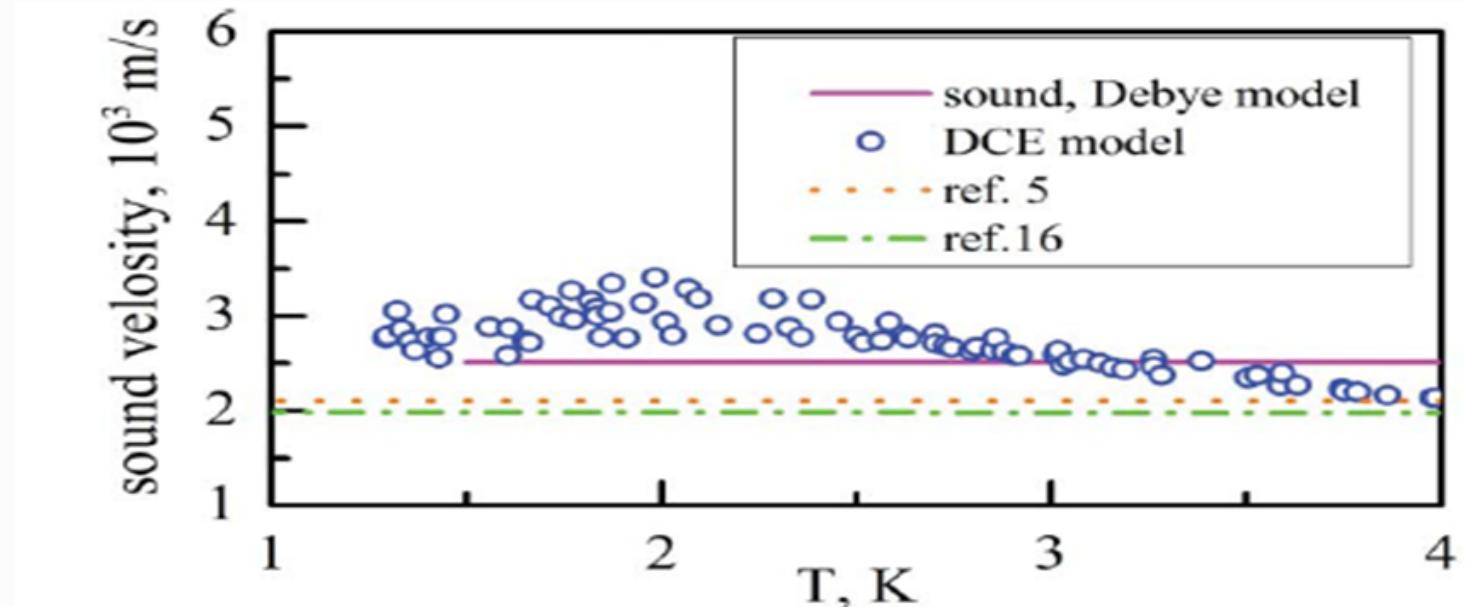
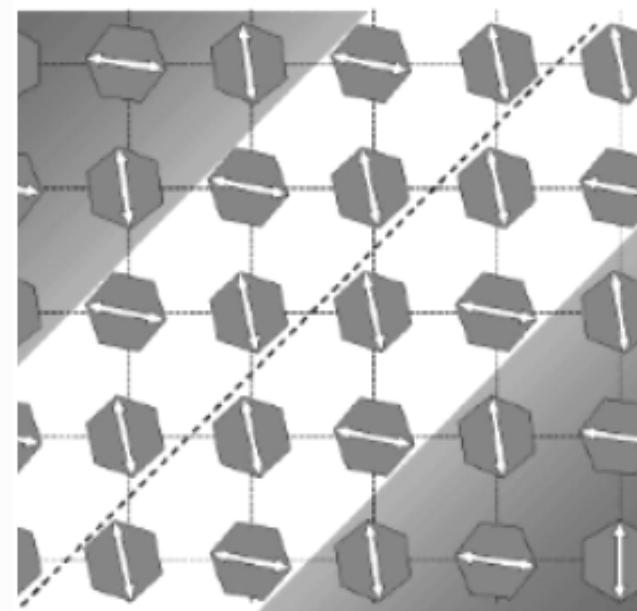
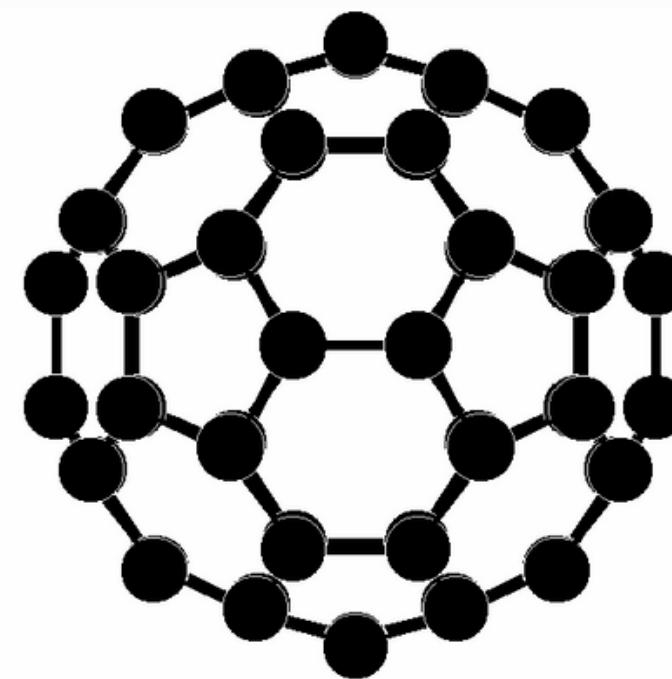


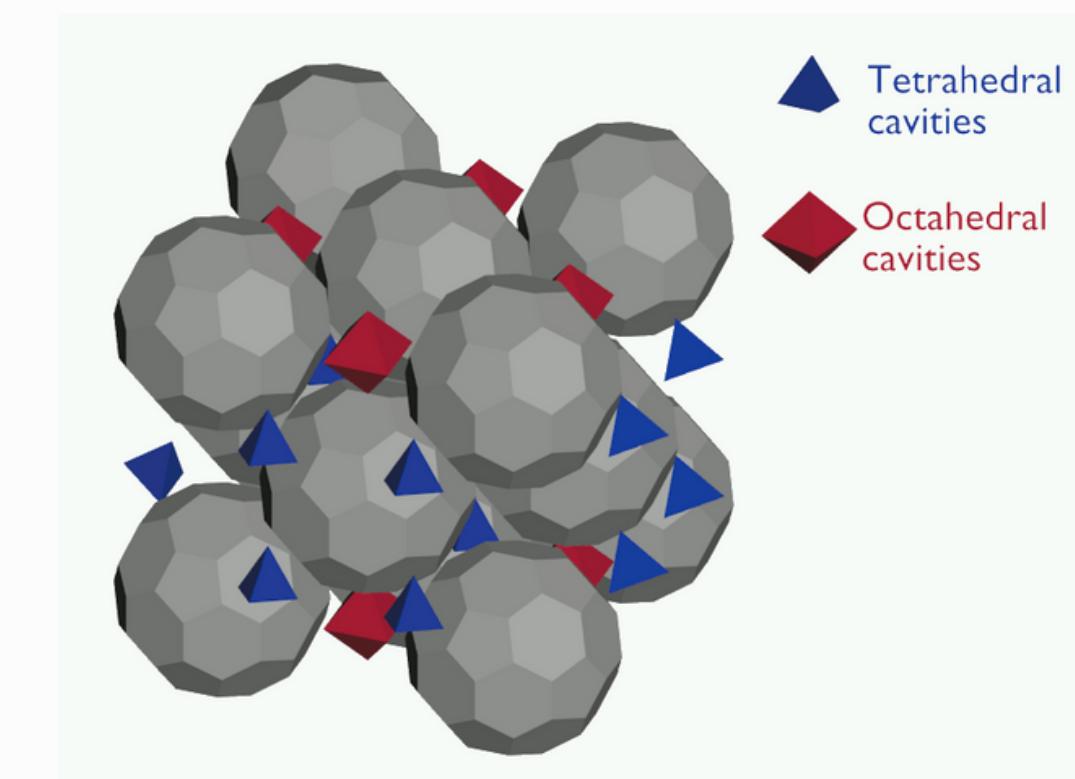
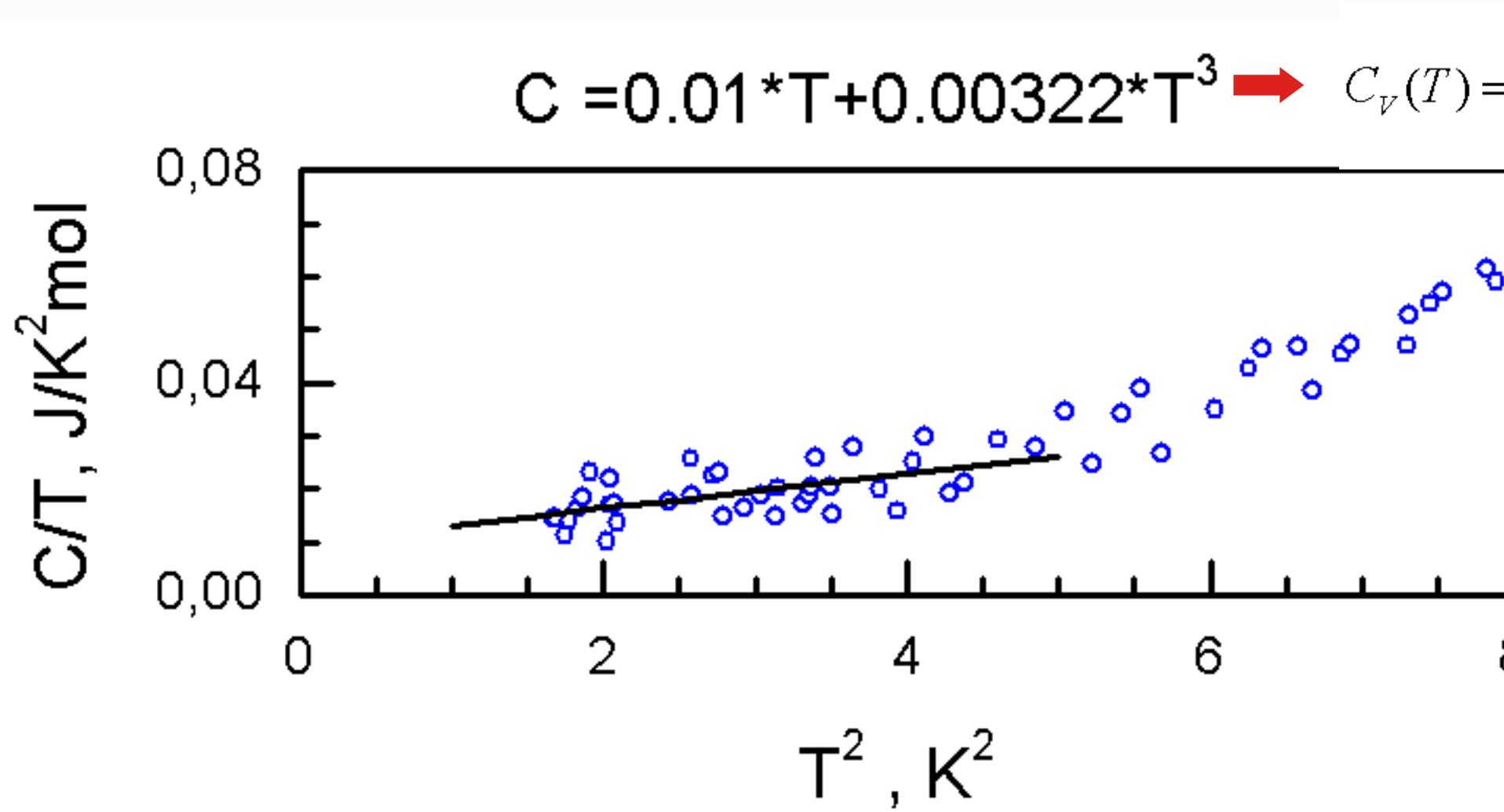
TABLE I. The set of parameters derived from experimental results for various gases. M is atomic mass of the gas (in atomic units), E_a is activation energy of gas desorption (in K), T_0 is the crossover temperature (in K), λ_B is the de Broglie wavelength at T_0 (in Å), a is spatial size of potential (in Å), and $1/\tau_Q$ is the gas desorption rate at low temperatures (in s^{-1}).

Gas	M	E_a	T_0	λ_B	a	$1/\tau_Q$
H_2	2	230	70	0.29	1.85	0.012
D_2	4	210	47	0.25	1.6	0.010
^3He	3	180	52	0.28	1.75	0.023
^4He	4	180	42	0.27	1.69	0.012
$\text{H}_2 + \gamma$	2	480	55	0.33	2.09	0.016

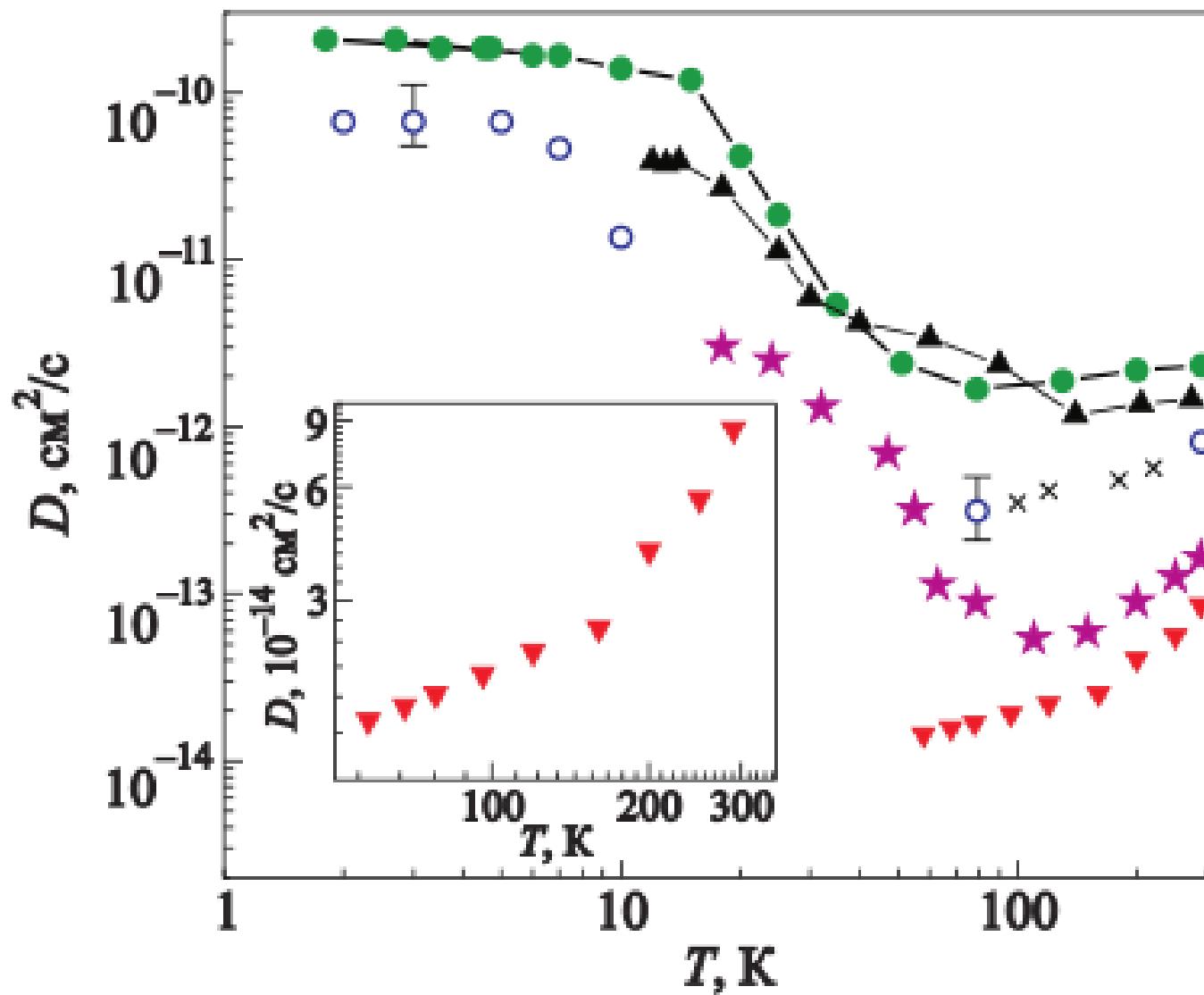
Низькотемпературна теплоємність та швидкість звуку в орієнтаційному склі фулериту C₆₀



Температурна залежність швидкості звуку (символи) – розраховані значення по запропонованій в роботі моделі. Суцільна лінія – розрахунок по експериментальним даним в рамках моделі Дебая. [5,16] – апроксимація високотемператуних літературних даних в область низьких температур.



Вплив склування фулерита C60 на дифузію домішки Ar



Температурна залежність коефіцієнта дифузії Ar (заповнені трикутники) в фулериті C60. Для порівняння на графіку показані температурні залежності коефіцієнтів дифузії ^4He (пусті кружки, хрестики (дана робота)), ^3He (заповнені кружки), H_2 (пусті трикутники) і Ne (зірочки) в октаедричній підсистемі пустот фулерита.

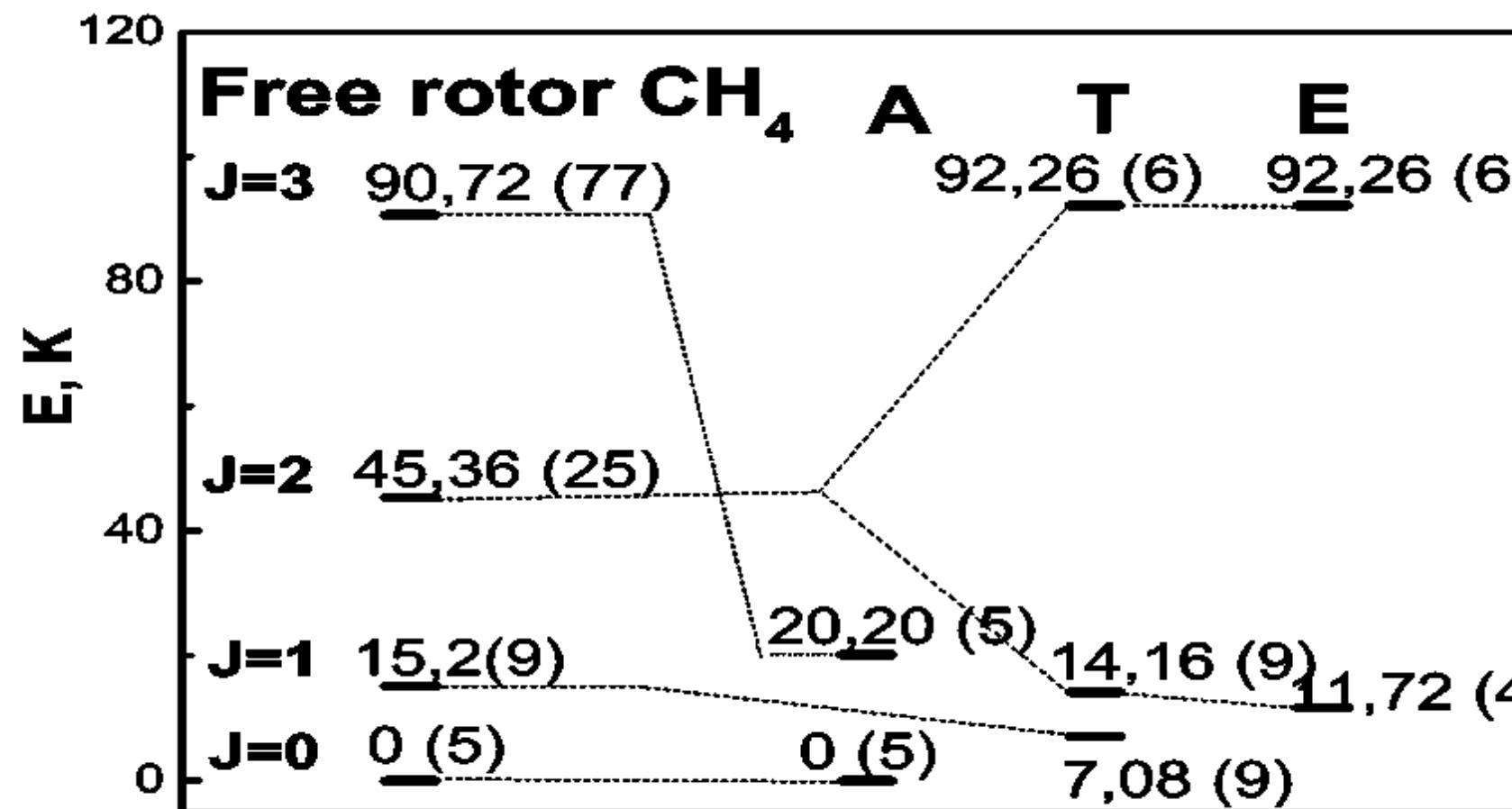
$$D \approx \frac{\bar{\ell}^2}{6 \tau}$$

де - $\bar{\ell}$ - середнє значення розміру зерна порошку C60 (~ 1 мкм);
 τ - характеристичний час сорбції.

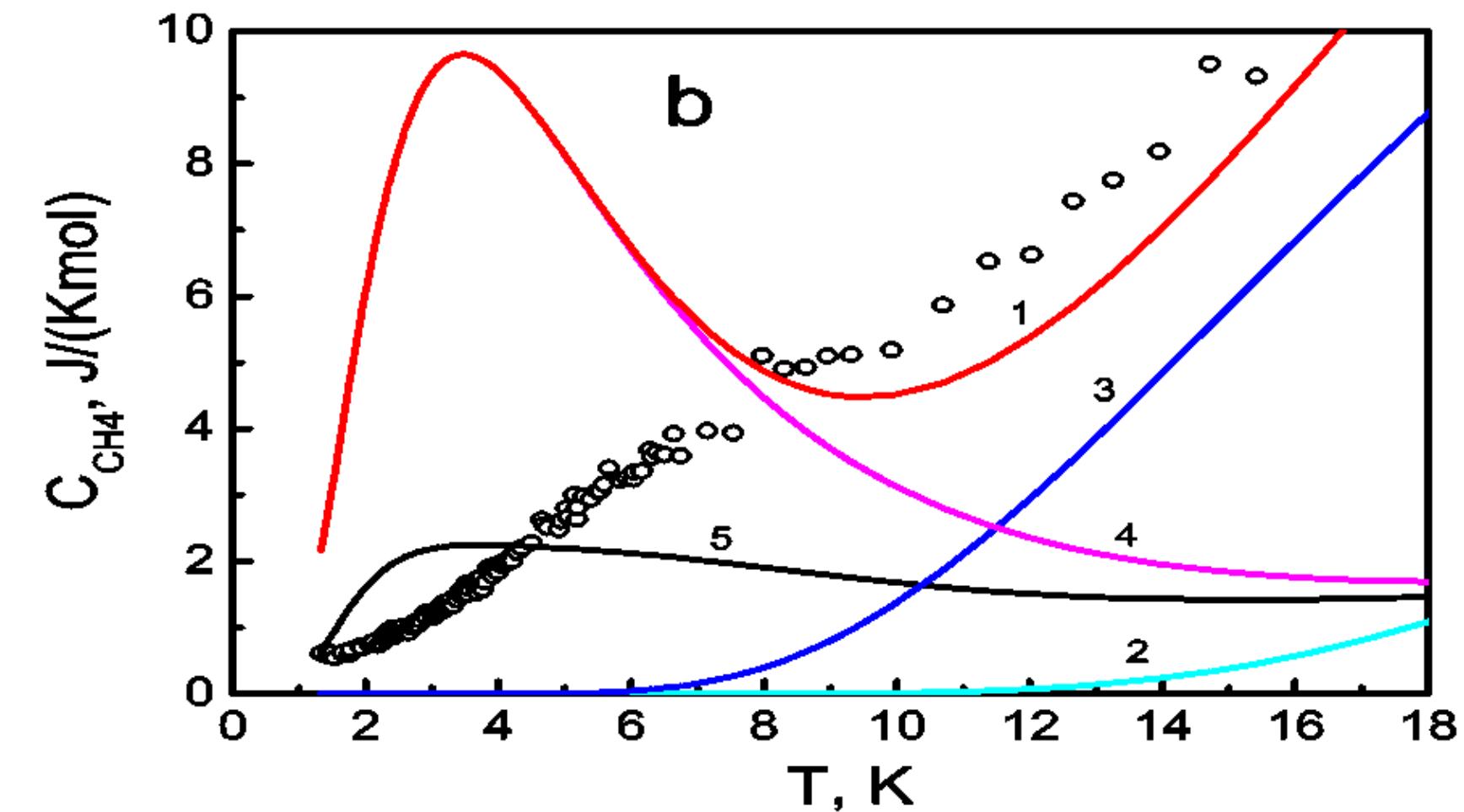
Молекулярні параметри і енергії активації дифузії домішкових частинок в фулериті C60

Примесь	Эффективный диаметр $\sigma, \text{\AA}$ [12]	Масса $m, \text{a.e.M.}$	E_a оsta, К	E_a тетра, К
^3He	2,62	3	35,40	263,44
^4He	2,62	4	92,46	292,32
H_2	2,96	2	59,94	—
Ne	2,788	20	309,43	—
Ar	3,405	40	411,17 (выше 100 K) 46,63 (ниже 100 K)	—

Тунельне обертання та спін-ядерна конверсія молекул CH₄ у порожнинах решітки C₆₀

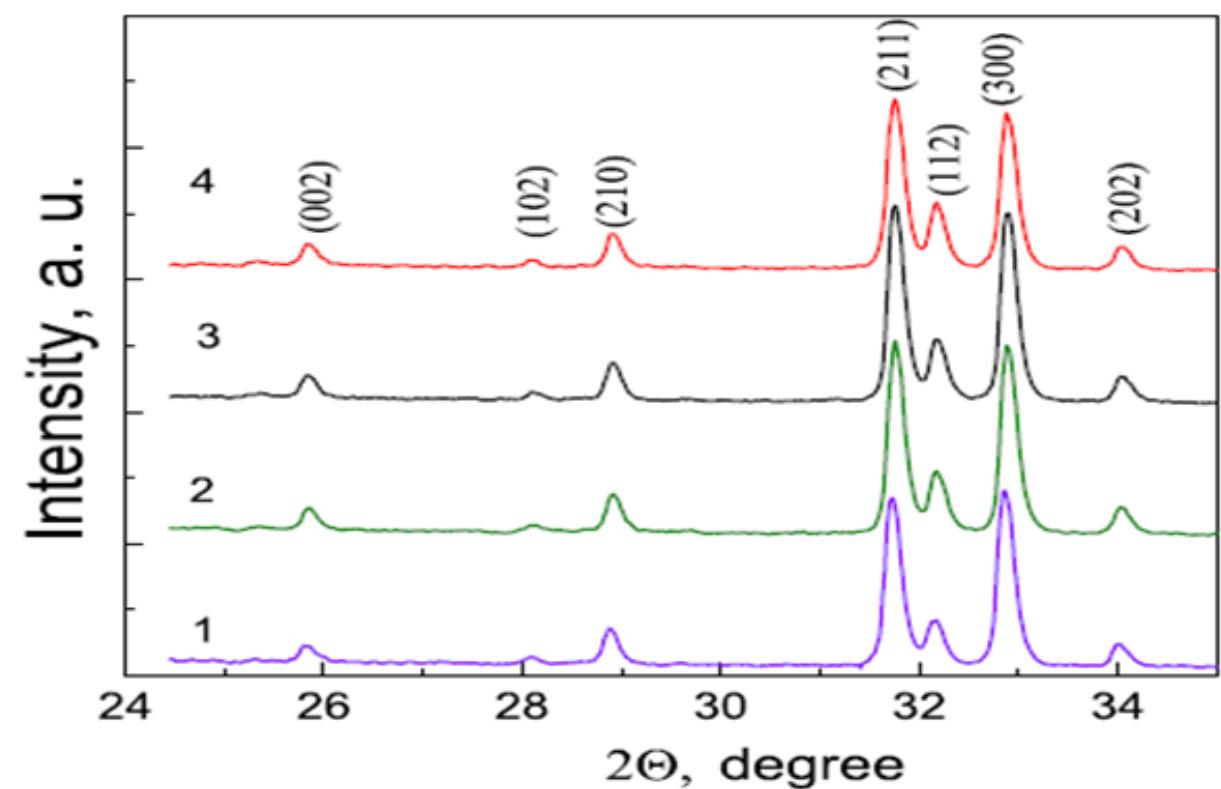


Низькоенергетична частина обертального спектру молекул CH₄ та молекул метану в розташованій в потенційному полі октаедричних порожнин фуллериту C₆₀ для A-, T - і E- спін-ядерних модифікацій. J – обертальне квантове число, Е – енергія (виродження квантових рівнів – число в дужках).

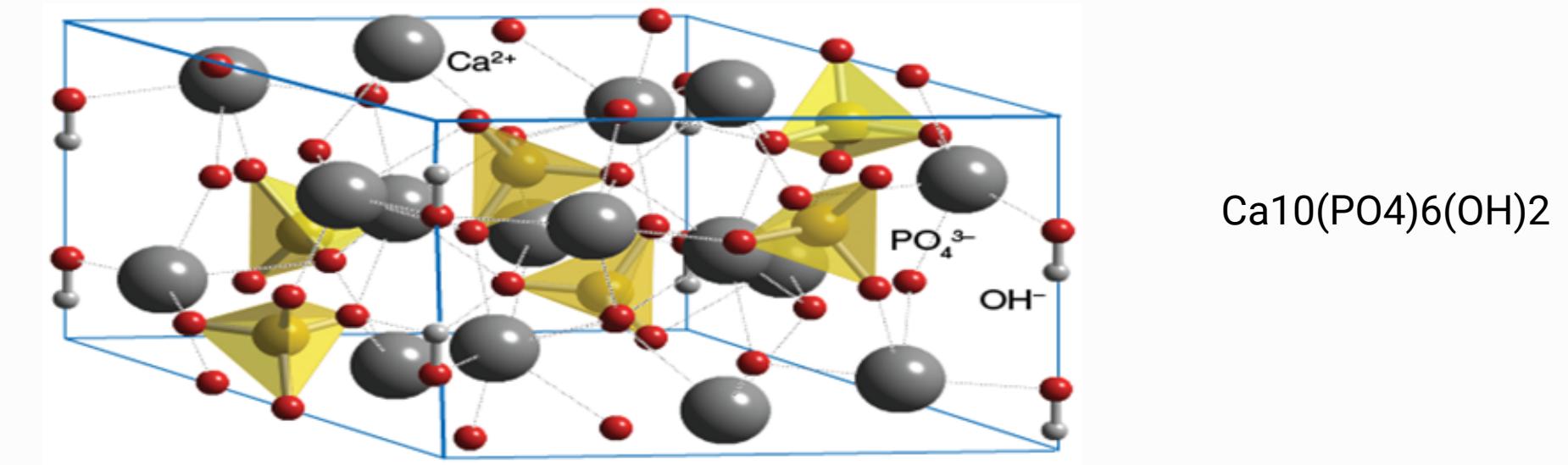
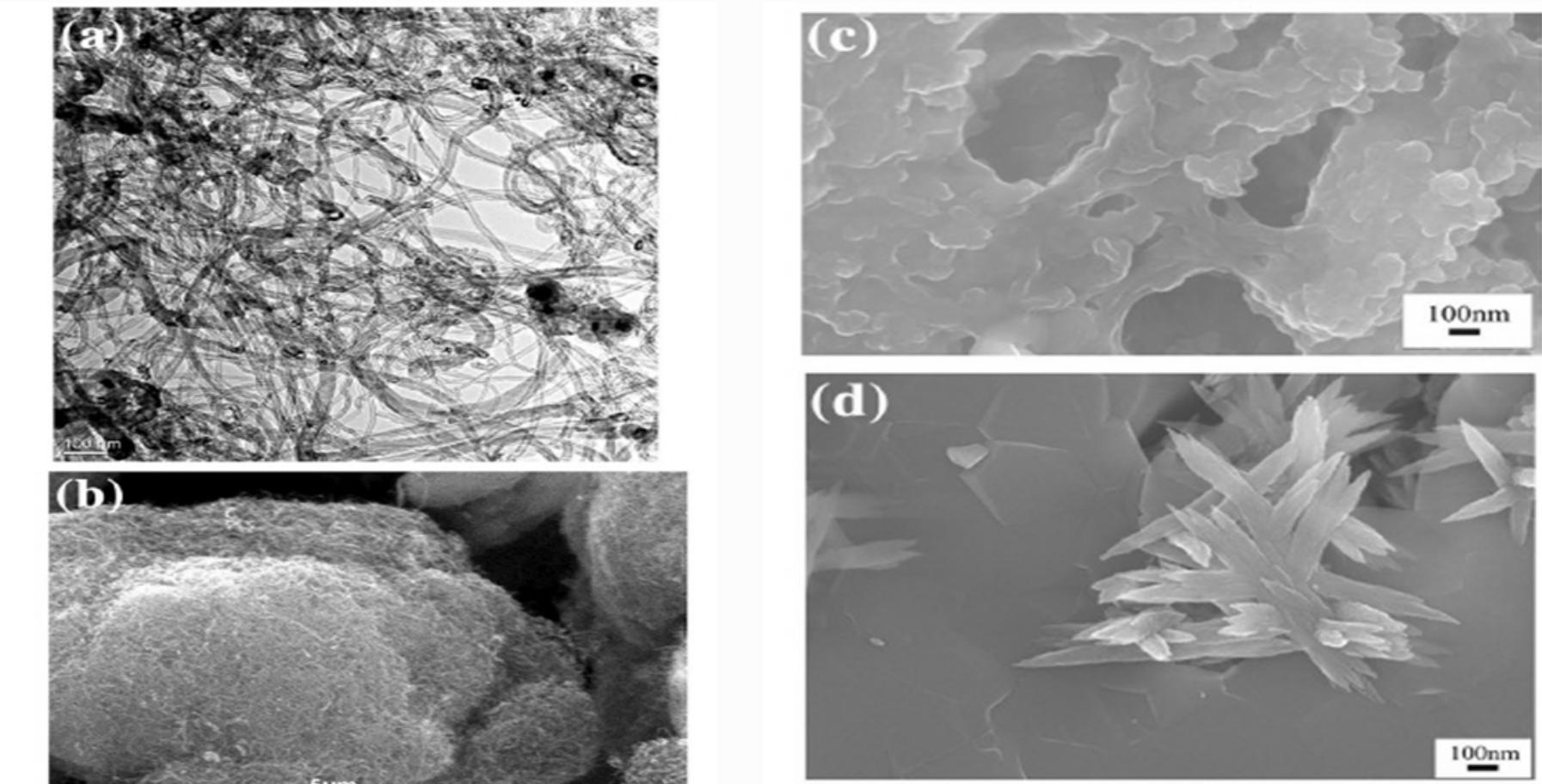
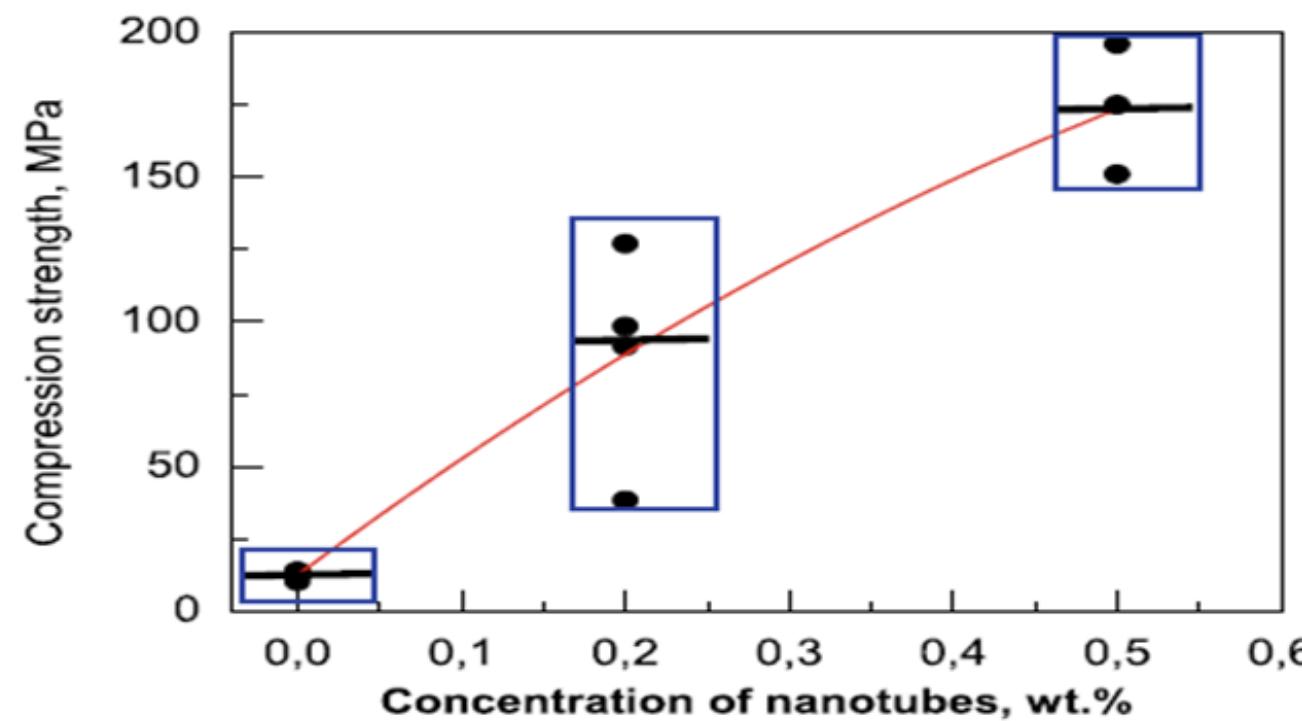


Вклад молекул метану CH₄ в теплоємність для фуллериту C₆₀ при заповненні 40 % октаедрических порожнин. Внесок локальних поступальних (Ctr, крива 2) і обертальних(Clib, крива 3) коливань та тунельного обертання молекул CH₄ (рівноважний) (Crot, eq, крива 4) та високотемпературний розподіл (Crot, high, крива 5) розподіл А. Т. Е модифікацій.

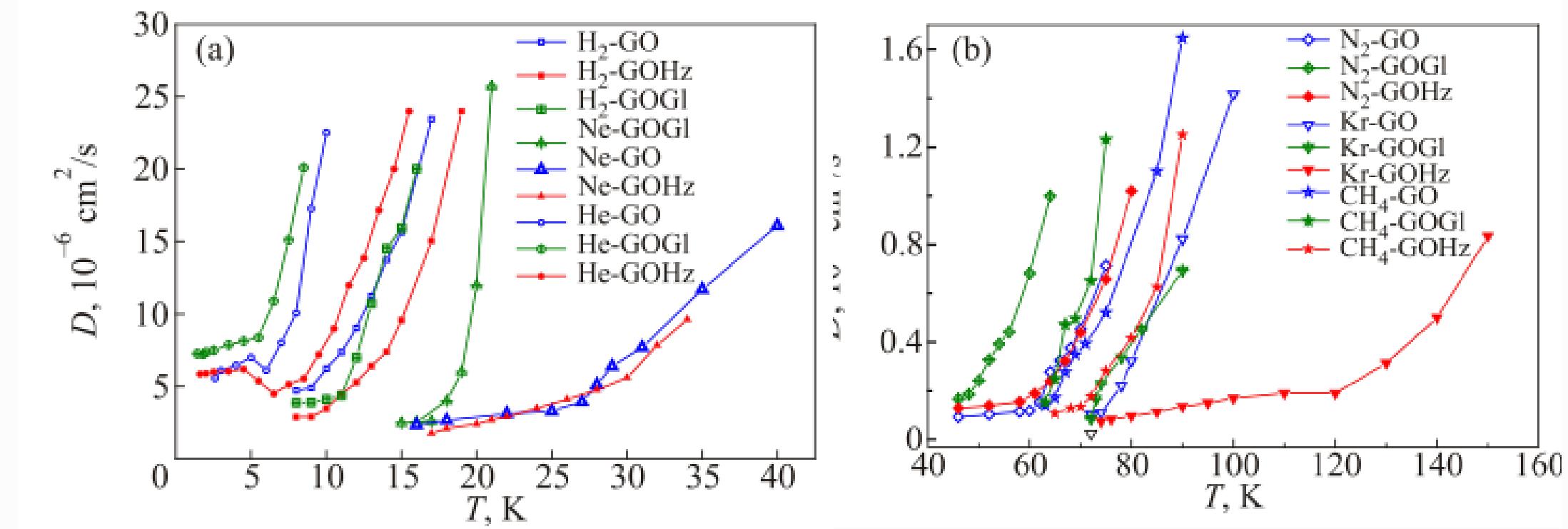
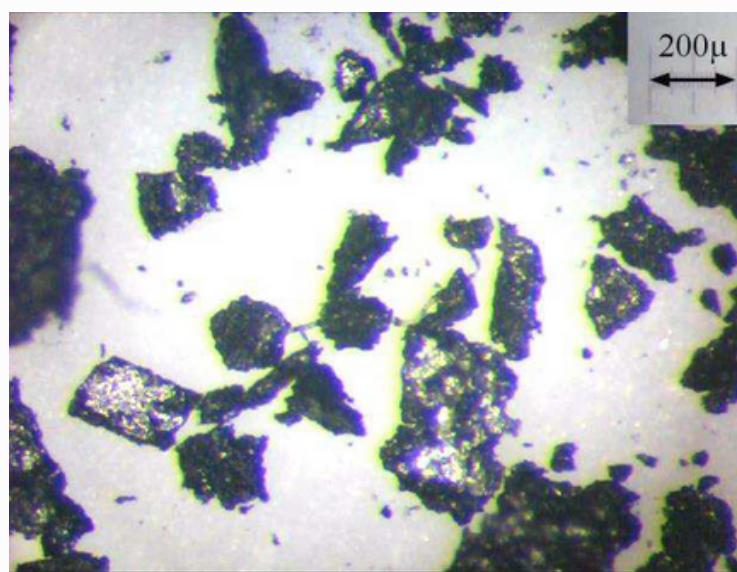
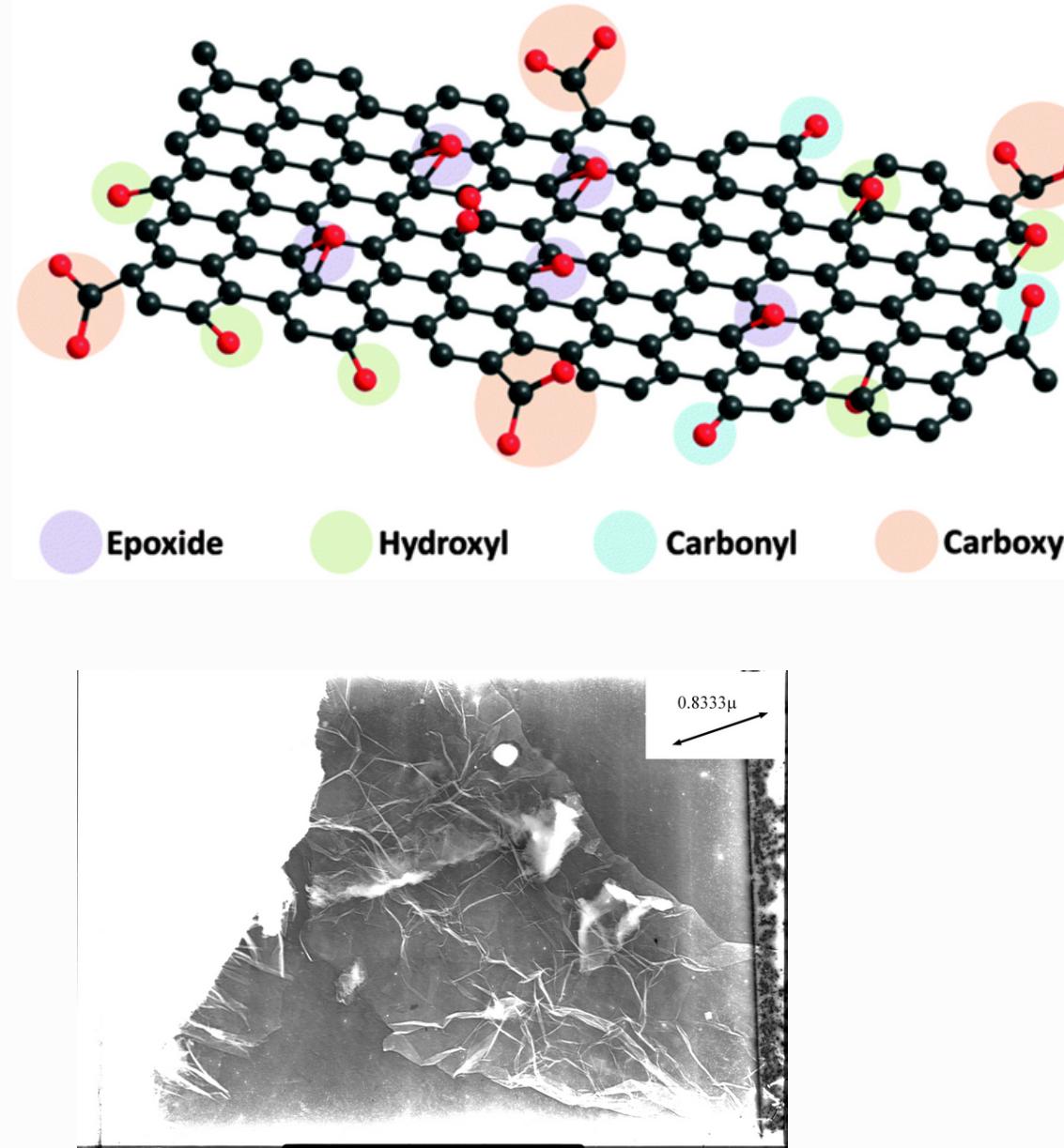
Збільшення міцності на стиск біокераміки на основі гідроксиапатиту за рахунок додавання багатостінних вуглецевих нанотрубок



Дифрактограми: 1- гідроксиапатит (ГА); 2 - створений композит ГА-MWCNTs (0,05 ваг. %); 3 – ГА-MWCNTs (0,2 ваг. %);
4 – ГА-MWCNTs (0,5 ваг. %)



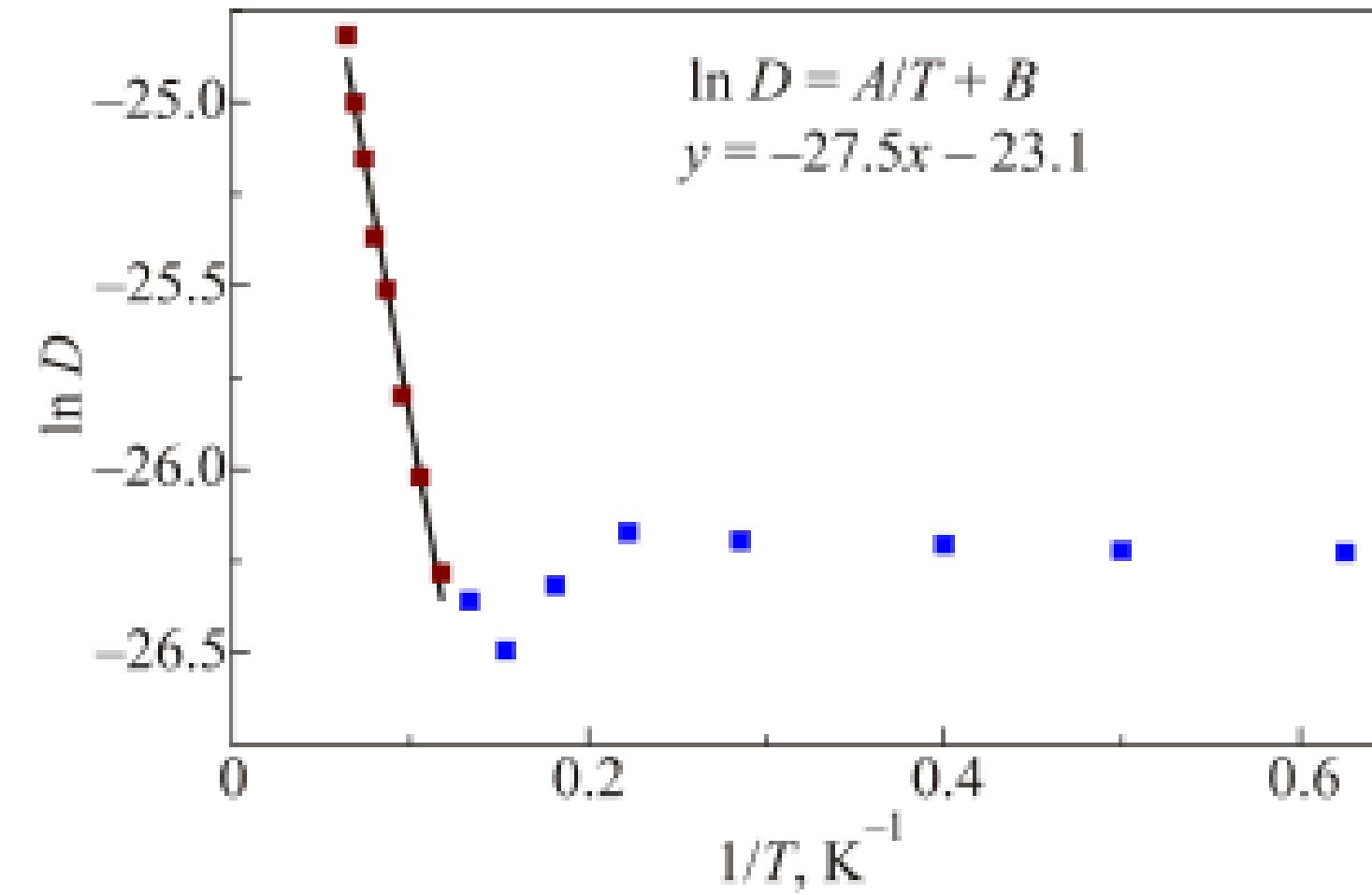
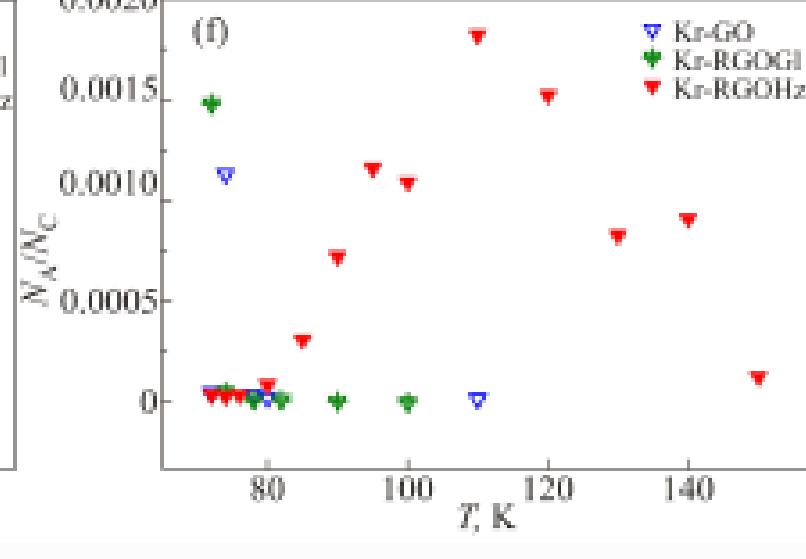
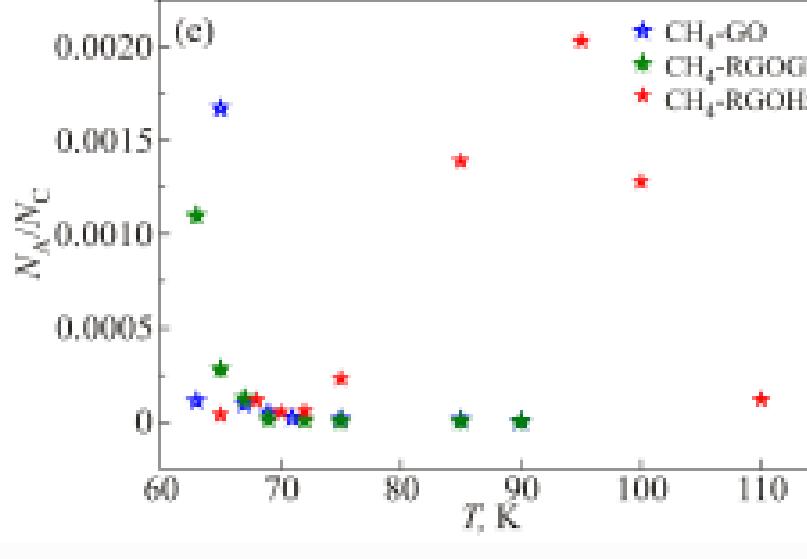
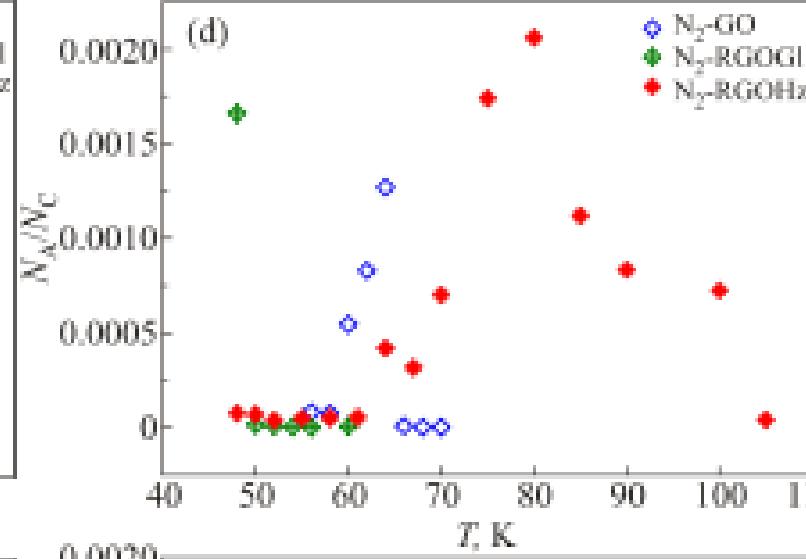
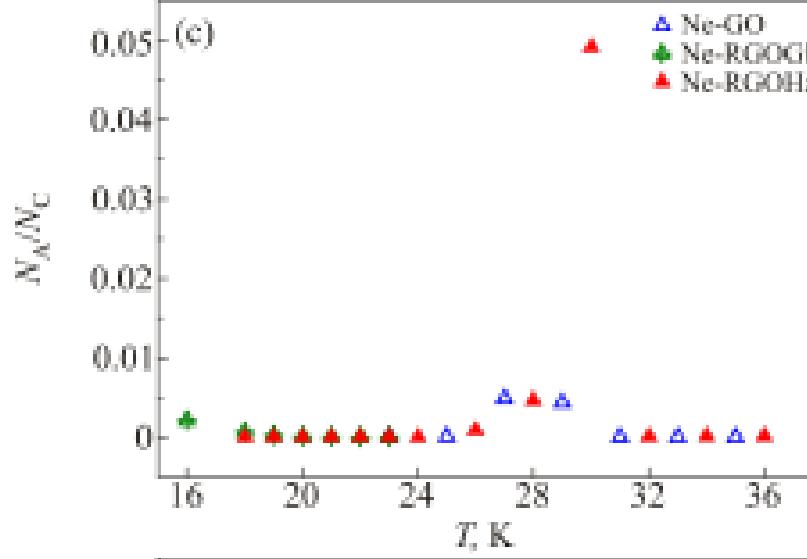
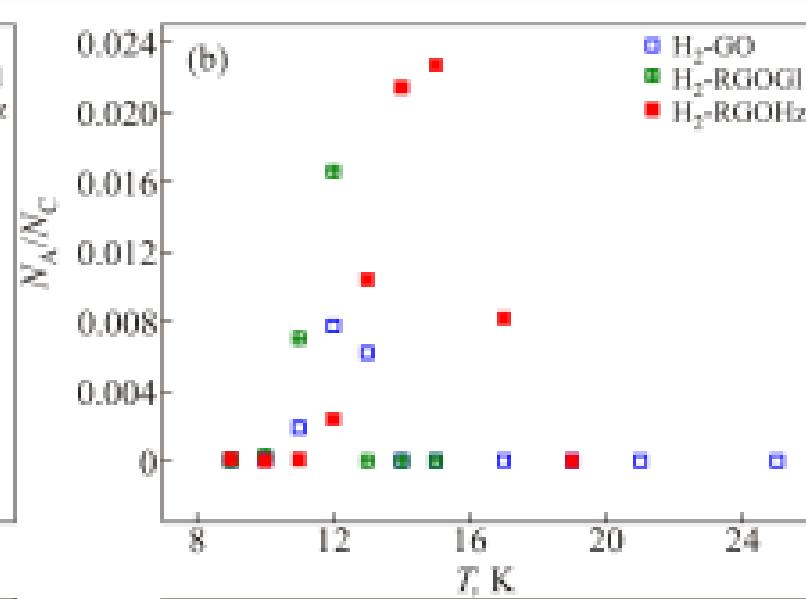
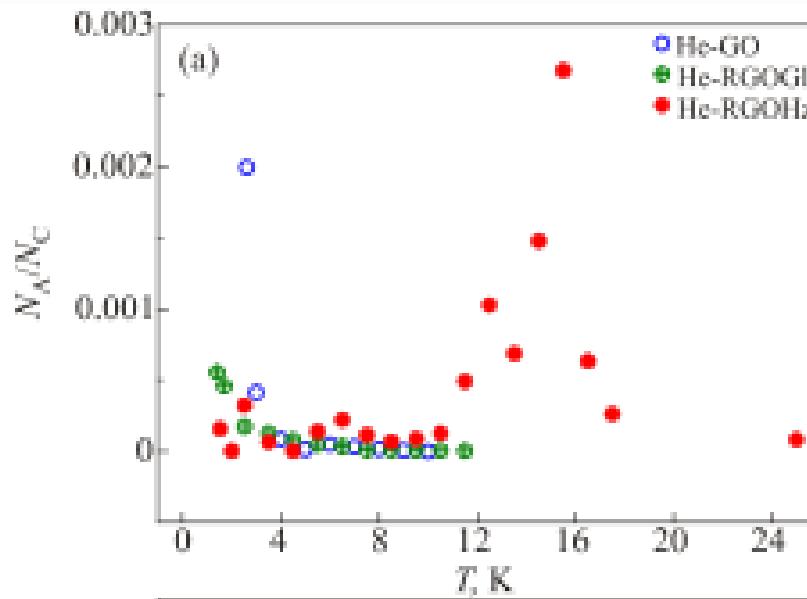
Низькотемпературна сорбція ^4He , H_2 , Ne , N_2 , CH_4 і Kr оксидом графена.



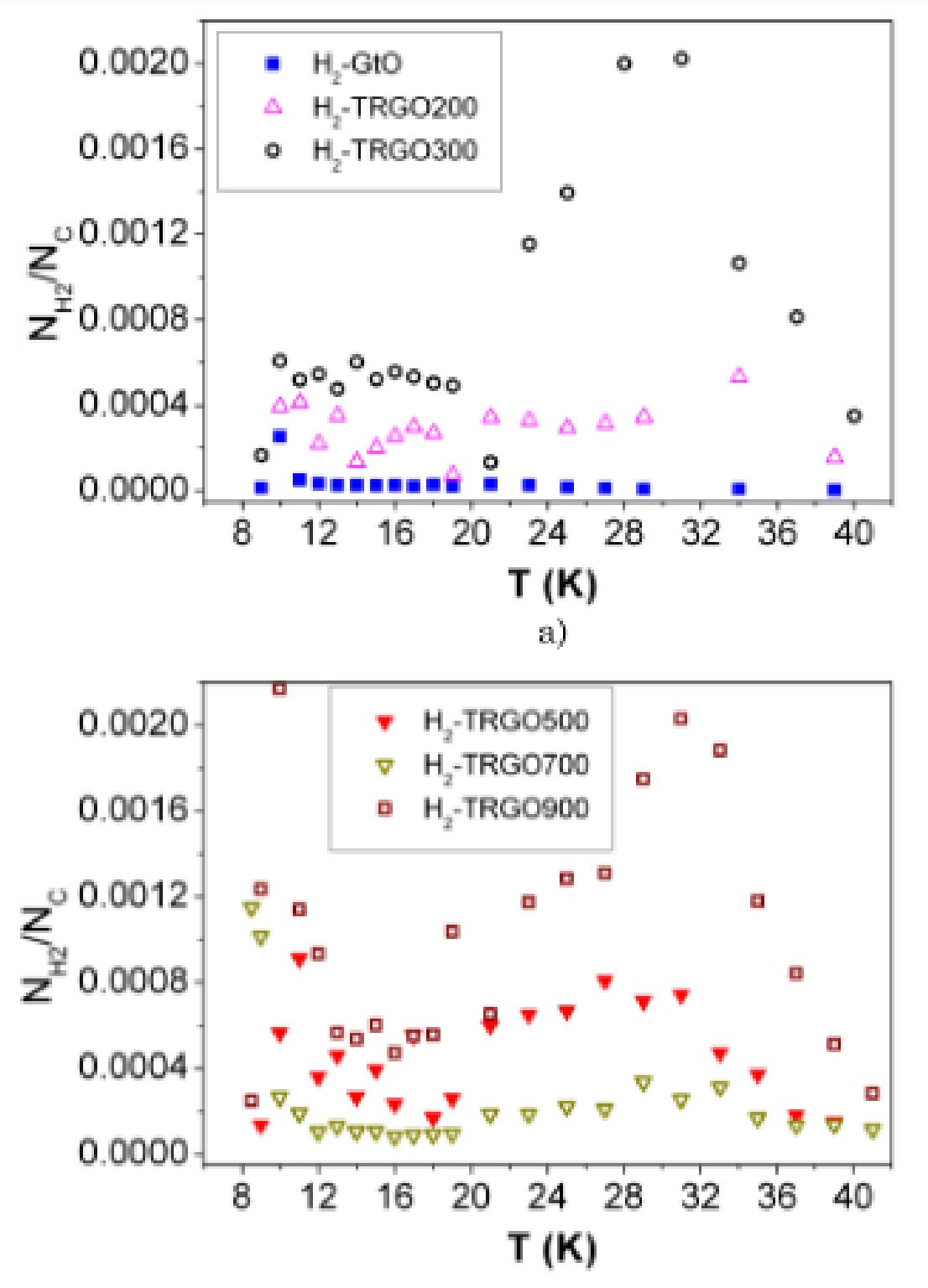
Температурні залежності коефіцієнтів дифузії домішок ^4He , H_2 , Ne , N_2 , CH_4 і Kr в GO, RGO-Hz, і зразки RGO-GI: ^4He , H_2 , Ne (a); N_2 , CH_4 , Kr (b)

A, impurity	${}^4\text{He}$	H_2	Ne	N_2	CH_4	Kr
$\sigma, \text{\AA}$	2.62	2.96	2.788	3.708	3.817	3.921
$m, \text{ a.m.u.}$	4	2	20	28	16	83.798
$E_A (\text{GO}), \text{ K}$	12.0	35.4	110.4	363.3	498.0	595.8
$E_A (\text{RGO-GL}), \text{ K}$	13.6	40.7	123.3	365.8	594.0	622.1
$E_A (\text{RGO-Hz}), \text{ K}$	27.6	61.6	138.9	460.1	659.6	878.5

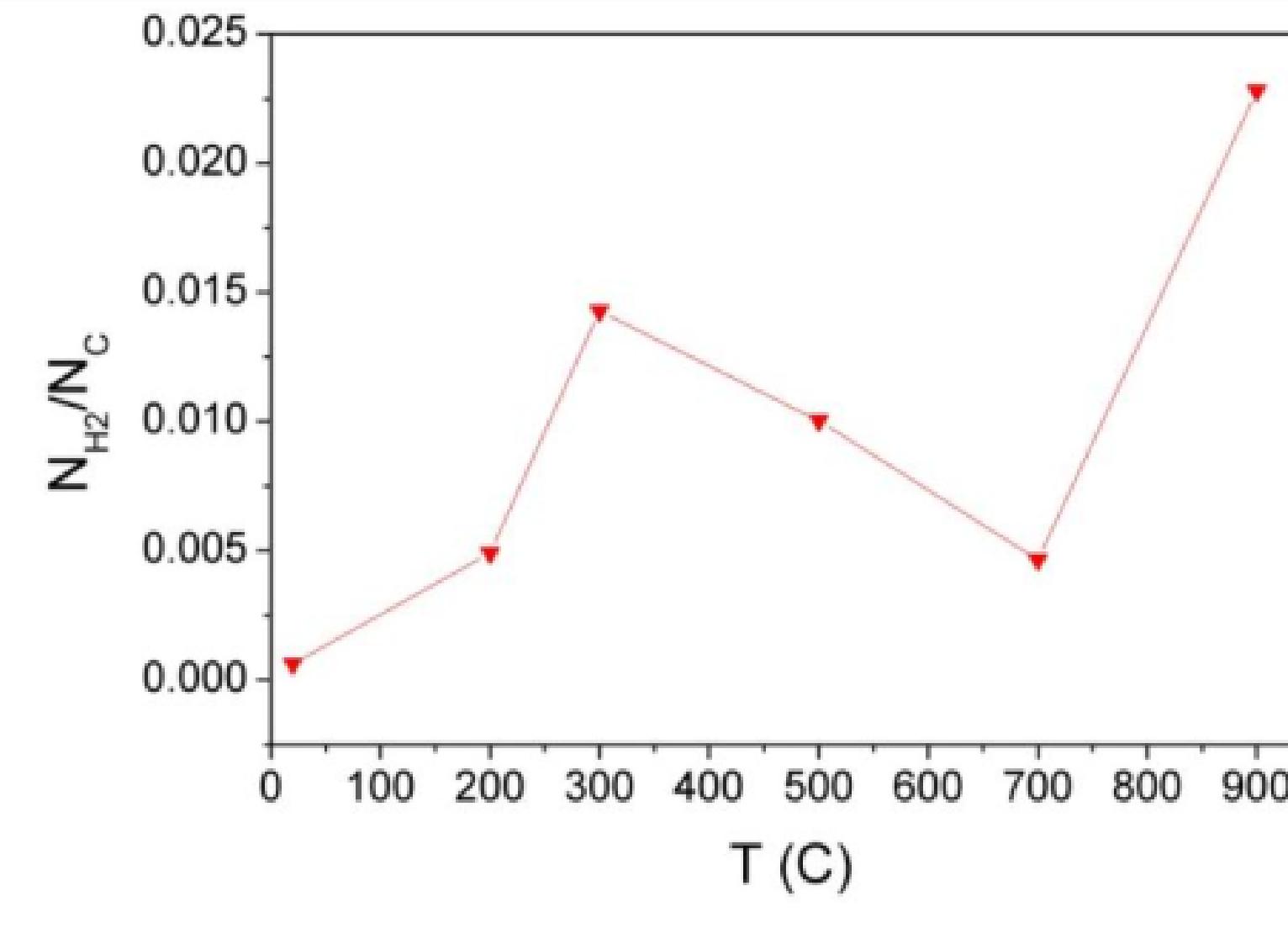
Енергії активації домішкових частинок



Вплив температури відновлення оксиду графену на низькотемпературну сорбцію водню



Температурні залежності відносної кількості водню, десорбованого із зразків: а - GtO (■), TRGO відновленого при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Δ), $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (\bigcirc); б - TRGO відновленого при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (\blacktriangledown), $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (\square) і при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (\blacksquare)



Залежність відносної кількості сорбованого водню від температури відновлення зразка

Основні науково- технічні результати та їх практична значимість



Встановлено, що в низько-енергетичній частині спектра густина станів фононів в джгутах одностінних вуглецевих нанотрубок є лінійною функцією енергії, а температурна залежність теплоємності є квадратичною, що характерно для 2D системи. З ростом температури в теплоємності виявлено лінійну температурну залежність, характерну для 1D системи. Отримані низькотемпературні данні теплоємності є важливими для прогнозування високотемпературних теплових властивостей одностінних вуглецевих нанотрубок та впливу розмірних ефектів в теплоємності багатошарових вуглецевих нанотрубок.



Вперше експериментально встановлено низькотемпературну теплоємність одновимірних ланцюжків адсорбатів ксенону та азоту в канавках джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок. Для таких ланцюжків визначено частоти поздовжніх мод фононів на границі зони Бріллюена. Показано, що для одновимірних ланцюжків молекул азоту стає суттєвим внесок їх орієнтаційних коливань в теплоємність при температурах вище 15 К. Вперше експериментально виявлено внесок поодиноких теплових вакансій в теплоємність одновимірних ланцюжків ксенону в канавках джгутів нанотрубок. В рамках моделі поодиноких теплових вакансій описано різке збільшення теплоємності ланцюжків ксенону вище 28 К. Визначено ентальпію і ентропію їх утворення, а також температурну залежність концентрації вакансій. Встановлені в роботі закономірності в температурних залежностях теплоємності одновимірних ланцюжків ксенону та азоту, та визначені характеристики руйнування ланцюжків є принципово новими результатами, що є важливими при розробці пристрійств по розділенню газових сумішей та ізотопів.



Вперше показано, що температурні залежності теплоємності та коефіцієнта теплового розширення фуллериту С60 пропорційні в інтервалі температур від 5 до 63 К. Встановлено, що в інтервалі від 1,2 до 40 К теплоємність решітки С60 визначається внесками тунельних обертальних рівнів, трансляційних та орієнтаційних коливань, для яких визначено значення температур Дебая та Ейнштейна. Отримані дані про фононний спектр фуллерита С60 є важливими при розрахунках теплових ефектів в елементах мікро та наноелектроніки, що містить вуглецеві наноматеріали.



Вперше виявлено ізотопічні ефекти в теплоємності розчинів проникнення молекул метану та дейтерометану в фуллериті С60. Встановлено, що в інтервалі температур 14 – 35 К теплоємність молекул дейтерометану суттєво перевищує теплоємність молекул метану, що обумовлено відмінностями частот трансляційних та орієнтаційних коливань цих молекул. Нижче 8 К ізотопічний ефект визначається тунельним обертанням молекул і обумовлений відмінностями швидкостей конверсії та обертальних спектрів спін-ядерних модифікацій молекул метану та дейтерометану. Отримані результати стимулюють розвиток такого напрямку фізики конденсованого стану, як динаміка ансамблю матрично-ізольованих молекул.



Встановлено низькотемпературну залежність теплоємності та особливості фононного спектру багатошарових вуглецевих нанотрубок. Отримані знання про розмірні ефекти та характер температурної залежності БВНТ дозволяють виявити оптимальний набір структурних параметрів (діаметр та дефектність БВНТ) та вплив фізико-технологічних умов при створенні композитів з покращеними механічними характеристиками за рахунок введення домішок вуглецевих наноматеріалів.

Основні науково- технічні результати та їх практична значимість



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. Отримані результати важливі для подальшого створення високоефективних сорбентів та фільтрів промислового призначення.



Виконані дослідження механічних та структурних властивостей створеного композиту гідроксіапатит з домішками БВНТ до 0.5 ваг.%, дозволили встановити, що в результаті високо температурного спікання при наявності домішок БВНТ утворюється двофазний композит, в якому БВНТ призводять до збільшення мікротвердості та значного (в 10 разів) збільшення компресійної міцності. Отримані результати стимулюють розвиток розробки композитних матеріалів з контролюваними механічними властивостями за рахунок варіації домішок вуглецевих наноматеріалів для персоналізованої медицини.



Вперше виявлено, що ефект склування фуллериту C₆₀ приводить до десятикратного зменшення енергії активації при дифузії важкої домішки аргону у фуллериті. Встановлено, що зменшення енергії активації пояснюється виникненням в результаті склування напрямків, у яких суттєво знижені потенційні бар'єри, що розділяють міжузлові порожнини гратки фуллериту. Отримані дані є важливими при вивчені явищ дифузії та квантових ефектів в вуглецевих наноматеріалах з орієнтаційним безладдям.



Вперше встановлено, що температурні залежності характерних часів сорбції і десорбції зразками джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок легких домішок, а саме: 3He, 4He, H₂, D₂ 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. Дані про сорбційні властивостіnanoструктур важливі при розробці високоселективних молекулярних фільтрів.



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. Отримані результати дозволяють аналізувати дефектності вуглецевих нанотрубок сорбційними методами та можуть успішно використовуватись для регулювання адсорбційної активності сорбентів.

Дані про цитування праць авторів наукової роботи

Наукова робота «Структура, сорбційні та теплові властивості вуглецевих наноматеріалів та створення композитів на їх основі» для участі у конкурсі зі здобуття премії Президента України для молодих вчених 2021 року подається вперше

ПУБЛІКАЦІЇ

Кількість публікацій за роботою:
23

22 роботи у журналах з високим імпакт-фактором):

- Applied Surface Science (ІФ = 6,182),
- Applied Physics Letters (ІФ=3,597),
- Applied Nanoscience (ІФ=3,198) та інші.

НАУКОВІ КОНФЕРЕНЦІЇ

- Cryocrystals and Quantum Crystals (Фінляндія, Польща, Казахстан)
- International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry RTAC
- Calorimetry Conference CALCON (США)
- BIT's 5th Annual World Congress of Smart Materials (Італія)
- International Symposium on Thermal and Entropic Science ISTES-2020 (Японія)
- Nanotechnologies and Nanomaterials NANO (Україна)

ЗАГАЛЬНА КІЛЬКІСТЬ ПОСИЛАНЬ НА ПУБЛІКАЦІЇ АВТОРІВ/ Н-ІНДЕКС РОБОТИ:

Web of Science – 175/8
Scopus – 229/9
Google Scholar – 313/ 11.