

## **РЕФЕРАТ**

наукової роботи

**на здобуття щорічної премії Президента України**

**для молодих вчених**

### **“СТРУКТУРА, СОРБЦІЙНІ І ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА СТВОРЕННЯ КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ”**

Дана наукова робота представляє оригінальне фундаментальне наукове дослідження з актуальних проблем нанофізики. Вона включає праці, які присвячені дослідженню структури та теплових властивостей вуглецевих наноматеріалів, створенню композитів з покращеними механічними характеристиками за рахунок введення до їх складу вуглецевих наносистем, впливу фізико-технологічних умов на властивості створених композитів. Актуальність теми циклу робіт обумовлена тим, що розвиток сучасних технологій обумовлює високі вимоги до матеріалів широкого спектру застосувань. Зокрема, домішки багат шарових вуглецевих нанотрубок використовуються при створенні нових матеріалів для заміщення кісткової тканини, які мають біосумісні, остеопрвідні та механічні властивості, подібні до властивостей кісток людини, що є важливим для людей, які потребують медичного лікування. Зміна кількості, розміру та форми пор, ущільнення керамічних матеріалів, процеси перекристалізації та накопичення внутрішніх напружень і розтріскування керамічного матеріалу під час спікання є термодинамічними та кінетичними процесами, на які можна контролювано впливати використовуючи вуглецеві наноструктурні матеріали. Високі теплові властивості, такі як теплопровідність і температуропровідність багатостінних вуглецевих нанотрубок, оксиду графену разом з їх унікальними механічними характеристиками обумовлені специфічною геометрією цих низьковимірних об'єктів та потребують детального вивчення. В теплових властивостях вуглецевих наноматеріалів та

їх енергетичному спектрі істотну роль відіграють квантові та розмірні ефекти, дослідження яких набуло особливу важливість, як з точки зору фундаментальної, так і прикладної науки. Вуглецеві нанотрубки та фулерит  $C_{60}$ , чисті та після контрольованого введення домішок, можуть бути використані при конструюванні сонячних батарей, молекулярних мембран, середовищ для 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.

**Мета 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 багаточарові вуглецеві нанотрубки та оксид графену.

**Наукова новизна роботи:**

1. 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.
2. 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  $N_2$ .

3. Досліджено теплоємність чистого фулериту  $C_{60}$  та проаналізовано внески внутрішньомолекулярних, трансляційних та орієнтаційних коливань, а також процеси орієнтаційного розупорядкування в теплоємність  $C_{60}$ .
4. Вперше визначено теплоємність фулериту  $C_{60}$ , допованого молекулами метану та отримано інформацію про динаміку ансамблю матрично-ізольованих молекул  $CH_4$  в октаедричних порожнинах ґратки фулериту  $C_{60}$ . Виявлено квантові ізотопічні ефекти в теплоємності молекул  $CH_4$  і  $CD_4$ .
5. Виконані експериментальні дослідження теплоємності малодфектних та модифікованих розмолот 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.
6. Створено композит гідроксіапатит з домішками БВНТ до 0.5 ваг.% медико-біологічного призначення та виконано дослідження його механічних та структурних властивостей.
7. 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.
8. 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.

9. Встановлено, що сорбція газів істотно прискорюється внаслідок опромінення вуглецевих наноструктур  $\gamma$ -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.
10. 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.

**Основні науково-технічні результати та їх практична значимість:**

1. 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.
2. 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 приладів по розділенню газових сумішей та ізотопів.

3. Вперше показано, що температурні залежності теплоємності та коефіцієнта теплового розширення фулериту  $C_{60}$  пропорційні в інтервалі температур від 5 до 63 К. Встановлено, що в інтервалі від 1,2 до 40 К теплоємність решітки  $C_{60}$  визначається внесками тунельних обертальних рівнів, трансляційних та орієнтаційних коливань, для яких визначено значення температур Дебая та Ейнштейна. Отримані дані про фононний спектр фулерита  $C_{60}$  є важливими при розрахунках теплових ефектів в елементах мікро та наноелектроніки, що містить вуглецеві наноматеріали.
4. Вперше виявлено ізотопічні ефекти в теплоємності розчинів проникнення молекул метану та дейтерометану в фулериті  $C_{60}$ . 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 спіндерних модифікацій молекул метану та дейтерометану. Отримані результати стимулюють розвиток такого напрямку фізики

конденсованого стану, як динаміка ансамблю матрично-ізолюваних молекул.

5. Встановлено низькотемпературну залежність теплоємності та особливості фононного спектру багат шарових 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.
6. 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 контрольованими механічними властивостями за рахунок варіації домішок вуглецевих наноматеріалів для персоналізованої медицини.
7. 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. Отримані дані є важливими при вивченні явищ дифузії та квантових ефектів в вуглецевих наноматеріалах з орієнтаційним безладдям.
8. Вперше встановлено, що температурні залежності характерних часів сорбції і десорбції зразками джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок легких домішок, а саме:  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  і  $\text{Ne}$ , 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 властивості наноструктур важливі при розробці високоселективних молекулярних фільтрів.

9. 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.
10. 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.

Таким чином, наукова та практична значимість роботи полягає в отриманні фундаментальних даних про теплові, структурні та сорбційні властивості вуглецевих наноматеріалів, які розширюють існуючі уявлення про фононний спектр та є актуальними при створенні електронних приладів та композитних матеріалів на основі оксиду графену та багатошарових

вуглецевих нанотрубок, що не мають аналогів у світі та кращі за існуючі аналоги по техніко-економічним показникам. Результати, які отримані в циклі робіт, є новими, актуальними та становлять інтерес як фундаментальної, так і з прикладної точки зору і є важливими для подальшого розвитку сучасної науки і сучасних нанотехнологій в Україні. Практична реалізація результатів циклу робіт дозволяє інтегрувати вуглецеві наноструктури в різні матеріалами для створення нанокомпозитів для впровадження в умовах промислового виробництва.

**Загальна кількість публікацій:** 39, з них 35 статті, що містяться в базі даних Scopus.

**Кількість публікацій за темою:** 23, опублікованих у закінченій формі не менше ніж за рік до їх висунення, у фахових наукових виданнях, що індексуються базами даних Scopus та Web of Science. Отримані результати доповідались на вітчизняних та зарубіжних конференціях та були опубліковані в 73 тезах доповідей. Згідно бази даних Scopus загальний індекс цитувань публікацій складає 229, h-індекс =9; бази даних Web of Science - 175, h-індекс = 8; Google scholar -313, h-індекс = 11.

Науковий співробітник,

ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України


к.ф.-м.н.

 Баснукаєва Р.М.

Науковий співробітник,

ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України

к.ф.-м.н.

 Барабашко М.С.

