

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

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Хлистюк Марія Валентинівна

УДК 536.48; 539.219.3

ДИСЕРТАЦІЯ

**«ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ТЕПЛОВОГО
РОЗШИРЕННЯ НИЗЬКОВИМІРНИХ НАНОСТРУКТУР»**

01.04.09 – фізика низьких температур

104 Фізика та астрономія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____ М.В. Хлистюк (підпис здобувача)

**Науковий керівник Долбин Олександр Вітольдович,
доктор фізико-математичних наук**

Всі примірники дисертації ідентичні за змістом.
Учений секретар спеціалізованої вченої ради Д64.175.02 Богдан М.М.

Харків 2017

АНОТАЦІЯ

Хлистюк М.В. Особливості сорбційних властивостей та теплового розширення низьковимірних наноструктур. – 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, 2017.

Дисертація присвячена експериментальному виявленню внеску квантових ефектів у теплове розширення органічних солей та встановленню впливу неоднорідності на сорбційні властивості вуглецевих та кремнійоксидних наноструктур і кінетику їх насичення атомарними та молекулярними домішками при низьких температурах.

Методом прямого вимірювання тиску досліджено кінетику сорбції та подальшої десорбції газових домішок пористими наноструктурами в інтервалі температур 2-290 К. На підставі вимірюваних характеристичних часів заповнення порожнин зразків атомами і молекулами газу визначена температурна залежність коефіцієнтів дифузії домішки в зразках. Методом високочутливої низькотемпературної ємнісної дилатометрії визначені фазові перетворення та перехід у надпровідний стан органічних солей, а також вплив особливостей коливального спектру на теплове розширення кремнійоксидного аерогелю.

Експериментально досліджено вплив температури відновлення на сорбційні і структурні властивості оксиду графіту та термічно відновлених при п'яти різних температурах зразків оксидів графену. Аналіз структури і морфології зразків показав, що в процесі відновлення відбуваються структурні зміни оксиду графену: зміна міжшарової відстані, формування дефектів, також термічна обробка приводить до зміни хімічного складу зразків, що обумовлено видаленням кисневмісних груп із вуглецевих поверхонь матеріалу. Сорбційні властивості термічно відновлених графеноксидних матеріалів були досліджені в температурному інтервалі 2-290 К. Показано, що термічна обробка при 300 °С приводить до розшарування оксиду графена, що підвищує його сорбційну

ємність у 40 разів у порівнянні з вихідним оксидом графіту. Показано, що термічне відновлення при температурі 900 °С збільшує в 50 разів сорбційну ємність оксиду графену за рахунок утворення множинних дефектів вуглецевих поверхонь при видаленні кисневмісних груп.

В температурному інтервалі 1,5-20 К досліджена кінетика адсорбції і подальшої десорбції гелію для вихідного оксиду графіту і зразків термічно відновлених при різних температурах оксидів графену. На основі характеристичних часів були визначені коефіцієнти дифузії і енергія активації домішок для всіх зразків оксиду графена. Аномальну поведінку коефіцієнтів дифузії ^4He при температурі нижче 5 К для зразків, які були відновлені при температурі вище 300 °С, можна пояснити переходом домішкових атомів ^4He в стан двовимірної квантової рідини.

Дослідження сорбції та подальшої десорбції гелію і водню мезопористим силікатним матеріалом МСМ-41 показали, що в сорбційних процесах ^4He і H_2 зразком МСМ-41 можна виділити декілька різних механізмів, які проявляються в різних температурних інтервалах. Температурні залежності коефіцієнтів дифузії атомів ^4He і молекул H_2 в зразку МСМ-41 мали чотири виражені ділянки із різним характером. При температурі нижче 2 К коефіцієнти дифузії гелію практично не залежали від температури, що, імовірно, відповідає поведінці квантової рідини ^4He в гексагональних каналах МСМ-41, які покриті декількома шарами атомів ^4He . При температурі нижче 8 К коефіцієнти дифузії H_2 слабо залежали від температури, що відповідає зміні механізму заповнення каналів МСМ-41 від пошарового зростання плівки на внутрішній поверхні каналу до капілярної конденсації молекул водню. Зроблена оцінка концентрацій атомів ^4He і молекул водню у моношарі на внутрішній поверхні каналів МСМ-41, а також визначена температура формування моношарів домішок при охолодженні. Визначена енергія активації домішок в порах МСМ-41 і зроблено порівняння з даними для вуглецевих нанотрубок трьох типів.

В температурному інтервалі 120-150 К виявлено максимум температурної залежності коефіцієнта теплового розширення (КЛТР) кремнійоксидного

аерогелю, який зумовлений конкуренцією двох механізмів, а саме: позитивним внеском ангармонізму низькочастотних коливань кремнійоксидних кластерів, з яких сформована структура аерогелю, і від'ємним внеском поперечних коливань кремнійоксидних ланцюжків, що складають кластери. Перший механізм переважає при низьких температурах і приводить до збільшення КЛТР зі зростанням температури. З іншого боку, підвищення температури збуджує високочастотні поперечні коливання одновимірних кремнійоксидних ланцюжків, що приводить до зменшення значень коефіцієнту теплового розширення.

В температурному інтервалі 7-95 К досліджена сорбція і подальша десорбція водню зразком кремнійоксидного аерогелю. У всьому температурному інтервалі досліджень спостерігалася фізична сорбція водню зразком, яка обумовлена слабкою Ван-дер-Ваальсовою взаємодією молекул водню з кремнійоксидними стінками пор зразка. Сумарна ємність зразка аерогелю до водню склала $\sim 1,5\%$ масових. Визначено, що при охолодженні зразка від 95 до 60 К характеристичні часи сорбції водню кремнійоксидним аерогелем зростають, що характерно для термічно активованої дифузії з енергією активації $E_a \approx 408$ К. В температурному інтервалі 15-45 К характеристичні часи сорбції H_2 слабо залежали від температури, що імовірно обумовлено переважанням тунельного механізму дифузії над термоактиваційним. Нижче 15 К характеристичні часи сорбції зростають зі зниженням температури, що може бути пояснено утворенням моношару молекул H_2 на поверхні зерен аерогелю.

В температурному інтервалі 2-285 К досліджено теплове розширення монокристалів квазідвовимірних органічних надпровідних солей-магнетиків $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ та $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$. Показано, що піки у низькотемпературній залежності коефіцієнту теплового розширення цих кристалів відповідають фазовому переходу у орієнтаційно-впорядкований стан в інтервалі температур 74-80 К. Виявлено, що у першому кристалі квантові кореляції в електронній підсистемі приводять до особливостей температурної

залежності коефіцієнту теплового розширення при температурі, близькій до 28 К. Встановлено, що у другому кристалі перехід у надпровідний стан супроводжується від'ємним тепловим розширенням при температурі нижче 11,6 К. Показано, що часткове дейтерування другого зразку приводить до зміщення переходу у орієнтаційно-впорядкований стан в область низьких температур порівняно з повністю дейтерованим монокристалом.

Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, мають фундаментальне значення, оскільки поглиблюють знання про низькотемпературні особливості теплового розширення та кінетики домішкових частинок в нових низьковимірних наноструктурах, таких як оксид графену, кремнійоксидні мезопористі матеріали, органічні солі. З прикладної точки зору, важливість результатів роботи визначається тим, що для багатьох матеріалів, які використовуються в якості композитів з матеріалами іншої природи, для експлуатації у широкому температурному інтервалі, найважливішим питанням є точна і достовірна інформація про їх теплове розширення. Урахування різниці теплового розширення складових композитної термоізоляції дозволить запобігти виникненню механічних напружень в композиті і можливого порушенню цілісності конструкції при зміні температурних умов. Наприклад, це важливо для розробки композитної теплоізоляції космічних апаратів. Також отримані результати важливі, оскільки інформація про низькотемпературну сорбцію газів наноструктурами може бути використана при розробці пристроїв газового зберігання, що функціонують при низьких температурах, для розробки медичних хімічно інертних медичних адсорбентів. Крім того, інформація про вплив дефектів на сорбційні властивості наноструктур може бути використана для створення високоселективних молекулярних фільтрів для розділення газових сумішей.

Ключові слова: оксид графену, адсорбція газів, кремнійовий аерогель, квазідвовірні надпровідні органічні солі-магнетики, теплове розширення, фазові переходи, кінетика сорбції, квантова дифузія.

ABSTRACT

M.V. Khlistyuck. Peculiarities of the gas sorption properties and thermal expansion of low dimensional 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, 2017.

The dissertation is devoted to the experimental revealing of the contribution of quantum effects to the thermal expansion of organic salts and to the determination of the effect of heterogeneity of the sorption properties of carbon and silicon nanostructures and the kinetics of their saturation with atomic and molecular impurities.

Using the direct pressure measurement method, was studied the kinetics of sorption and subsequent desorption of gaseous impurities by porous nanostructures in the range of temperatures of 2-290 K. The temperature dependence of the impurity diffusion coefficients in the samples was determined on the basis of the measured characteristic times of sample saturation with gas atoms or molecules.

By the method of high-sensitive low-temperature capacitance dilatometry was determined the phase transitions and transition to the superconducting state of organic salts, as well as the influence of the singularities of the vibrational spectrum on the thermal expansion of the silica aerogel.

The influence of the reduction temperature on the sorption and structural properties of graphite oxide and thermally reduced graphene oxide samples at different temperatures have been experimentally investigated. The analysis of the structure and morphology of the samples showed that structural changes in the graphene oxide occur during the reduction process: the change in the interlayer distance, the formation of defects, and also the thermal treatment leads to a change in the chemical composition of samples, which is due to the removal of oxygen-containing groups. Sorption properties of thermally reduced graphene oxide materials were investigated in the temperature range of 2-290 K. It was shown that thermal treatment at 300 °C leads to dissociation of graphene oxide, which increases its

sorption capacity by 40 times compared with the initial graphite oxide. Thermal reduction at 900 °C increases the sorption capacity of graphene oxide by 50 times due to the formation of multiple defects in carbon surfaces in the removal of oxygen-containing groups. The kinetics of adsorption and subsequent desorption of helium for the initial graphite oxide and samples of graphene oxide thermally reduced at different temperatures was investigated in the temperature range of 1,5-20 K. On the basis of characteristic times, the diffusion coefficients and activation energy of impurities for all samples was determined. The abnormal behavior of the ^4He diffusion coefficients at temperatures below 5 K for samples that were reduced at temperatures above 300 °C can be explained by the transition of ^4He atoms to the state of a two-dimensional quantum fluid.

The study of sorption-desorption of helium and hydrogen by porous silicate material MCM-41 has shown that in the sorption processes of ^4He and H_2 by sample, several mechanisms can be identified, which are occurred in different temperature intervals. The temperature dependences of the diffusion coefficients of ^4He atoms and the H_2 molecules in the MCM-41 sample had four distinct regions of different character. At temperatures below 2 K, the ^4He diffusion coefficients practically did not depend on the temperature, which probably corresponds to the behavior of the ^4He quantum liquid in MCM-41 channels, which inner surface is coated with several layers of ^4He atoms. At temperatures below 8 K the H_2 diffusion coefficients were slightly dependent on the temperature, which corresponds to the change in the mechanism of filling the channels MCM-41 from the layer-by-layer growth of the film on the inner surface of the channel to the capillary condensation of H_2 molecules. An estimation of the concentrations of ^4He atoms and H_2 molecules in the monolayer on the inner surface of the MCM-41 channels has been made; also the temperature of the formation of the impurity monolayers with cooling has been determined. The activation energy of impurities in pores of MCM-41 is determined and was made comparison of obtained results with the data for carbon nanotubes of three types.

In the temperature range of 120-150 K, the maximum temperature dependence of the thermal expansion coefficient (LTEC) of the silica aerogel is determined, which is due to the competition of the two mechanisms, namely: the positive contribution of the anharmonicity of the low-frequency oscillations of the silicon oxide clusters of aerogel, and the negative contribution of transverse oscillations of silicon dioxide chains, which are form the clusters.

The first mechanism prevails at low temperatures and leads to an increase in LTEC with increasing temperature. On the other hand, the temperature increase excites high-frequency transverse oscillations of one-dimensional silicon dioxide chains, which leads to a decrease in the values of LTEC.

The sorption and subsequent desorption of hydrogen by a silicon aerogel was studied in the temperature range of 7-95 K. In all temperature range of the studies, physical sorption of hydrogen was observed by a sample which is due to the weak Van-der-Waals interaction of hydrogen molecules with silicon oxide walls of sample's pores. The total capacity of hydrogen sorption by the aerogel sample was $\sim 1.5\%$ by mass. It is determined that in the process of cooling of the sample from 95 to 60 K the characteristic times of hydrogen sorption by silica aerogel are increasing, which is corresponds to thermally activated diffusion with activation energy $E_a \sim 40$ K. In the temperature interval 15-45 K, the characteristic times of H_2 sorption were weakly dependent on the temperature, presumably due to the predominance of tunneling mechanism of diffusion over thermoactivation mechanism. Below 15 K, the characteristic sorption times increase with decreasing temperature, which may be explained by the formation of a monolayer of H_2 molecules on the surface of aerogel grains.

In the temperature range of 2-285 K, the thermal expansion of single crystals of quasi-two dimensional organic salts $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ and $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ were investigated. It is shown that peaks at low temperature dependence of the thermal expansion coefficient of these crystals correspond to phase transition in the orientation-ordered state in the temperature range 74-80 K. It was found that in the first crystal, the quantum correlations in the electronic subsystem

lead to the peculiarities of the temperature dependence of the thermal expansion coefficient at close to 28 K temperature.

It was found that in the second crystal the transition to the superconducting state is accompanied by a negative thermal expansion at a temperature below 11.6 K. It is shown that the partial deuteration of the second sample leads to a shift in the orientation-ordered state to the low temperature region compared with the completely deuterated crystal.

The results of the research presented in this dissertation are fundamental because they deepen knowledge about the low-temperature features of thermal expansion and the kinetics of impurity particles in the novel low-dimensional nanostructures such as graphene oxide, silica oxide mesoporous materials and organic salts. From the practical or applied point of view, the importance of the results of this work is determined by the fact that for many materials used as composites with materials of different nature, which will operate in a wide temperature range, the most important issue is accurate and reliable information about their thermal expansion. Taking into account the difference in the thermal expansion of the composite thermal insulation components will prevent the mechanical stresses in the composite and the possible crash of the integrity of the construction when the temperature conditions change. For example, it is important for the development of composite thermal insulation of spacecraft. Also, the results obtained are important, since information about low-temperature gas sorption by nanostructures can be used in the design of gas storage devices. In addition, information on the effect of defects on the sorption properties of nanostructures can be used to create highly selective molecular filters for the gas mixtures separation.

Key words: graphene oxide, adsorption of gases, silica aerogel, quasi-two-dimensional superconducting organic salts-magnetics, thermal expansion, phase transitions, adsorption kinetics, quantum diffusion.

Список публікацій здобувача.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 17 наукових працях, серед яких 7 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-7]:

1. The effect of the thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials / A.V. Dolbin, M.V. **Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I. Maluenda, W.K. Maser and A.M. Benito // Applied Surface Science. – 2016. – V. 361. – P. 213-220.
2. The effect of the temperature of graphene oxide reduction on low temperature sorption of helium / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, W.K. Maser and A.M. Benito // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 1. – С. 75-78.
3. Квантовые эффекты в кинетике сорбции ^4He мезопористыми материалами / А.В. Долбин, **М.В. Хлыстюк**, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, В.В. Данчук // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 2. – С. 109-115.
4. Peculiarities of thermal expansion of quasi-two-dimensional organic conductor $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, V.A. Konstantinov, Y. Nakazawa // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 8. – С. 1007-1012.
5. Квантовые эффекты в сорбции водорода мезопористыми материалами / А.В. Долбин, **М.В. Хлыстюк**, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 12. – С. 1455-1461.
6. The effect of the reduction temperature on the kinetics of low temperature ^4He sorption and the structural characteristics of graphene oxide / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, **M.V. Khlistyuck**, A.I. Prokhvatilov, I.V. Legchenkova, V.V. Meleshko, W.K. Maser, A.M. Benito // ФНТ. – 2017. – Т. 43, № 3. – С. 471-478.
7. Thermal expansion of silica aerogel at low temperatures / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, F.

Conceição, M. Ochoa // Journal of Applied Physical Science International. – 2017. – V. 8, Iss. 1. – P. 47-52.

10 тез доповідей у збірниках праць міжнародних та вітчизняних наукових конференцій [8–17]:

8. The effect of thermal reduction on sorption properties of graphene oxide / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.M. Benito // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 1 – 5, 2015 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 116.

9. The effect of the reduction temperature of graphene oxide upon the low temperature sorption of ^4He , H_2 , N_2 , Ne and Kr / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.M. Benito // XII International conference “physical phenomena in solids”, Dec 1–4, 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 81.

10. The quantum effects in hydrogen sorption by mesoporous materials / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva // VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 6–10, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 130.

11. Features of thermal expansion of quasi-two-dimensional organic conductor $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, V.A. Konstantinov, Y. Nakazawa // VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 6–10, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 145.

12. Quantum effects in hydrogen sorption by mesoporous MCM-41 material / **M.V. Khlistyuck**, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva // International Conference on Quantum Fluids and Solids, August 10 – 16, 2016: book of abstr. – Czech Republic, Prague, 2016. – P. 43.

13. Thermal expansion of quasi-two-dimensional organic conductors $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, V.A. Konstantinov, Y. Nakazawa

// International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 24-27, 2016: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2016. – P.105.

14. The effect of reduction temperature of graphene oxide on low temperature ^4He sorption / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, **M.V. Khlistuck**, R.M. Basnukaeva, W. Maser, A. Benito // 4th International Conference “Nanotechnologies”, October 24 – 27, 2016: book of abstr. – Georgia, Tbilisi, 2016. – P. 18.

15. The Features of Effect of the Temperature Reduction Graphene Oxide on Low-Temperature Sorption of ^4He / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva // International Young Scientists Forum on Applied Physics, October 10–14, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. NM5.

16. Влияние температуры восстановления оксида графена на кинетику низкотемпературной сорбции ^4He / А.В. Долбин, **М.В. Хлыстюк**, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, I. Maluenda, W.K. Maser, A.M. Benito // V International Conference «Nanoscale systems: structure, properties, technology» December 1–2, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 114.

17. Thermal expansion of silica aerogel at low temperatures / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.V. Storozhko // VIII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 29–June 2 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 154.

публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації [18]:

18. Thermal expansion of organic superconductor $k\text{-(D4-BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$. Isotopic effect [Electronic resource] / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.A. Konstantinov, Y. Nakazawa // arXiv. – 2017. Access mode: <https://arxiv.org/abs/1708.04041>

ЗМІСТ

ВСТУП.....	15
РОЗДІЛ 1. СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ І ТЕПЛОВЕ РОЗШИРЕННЯ НИЗЬКОВИМІРНИХ НАНОСТРУКТУР. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	23
1.1. Термічно відновлений оксид графену. Структура та сорбційні властивості.....	23
1.2. Мезопористі матеріали. МСМ-41.....	29
1.3. Кремнійоксидні пористі аерогелі. Структура та властивості.....	34
1.4. Органічні надпровідні полімери.....	39
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ТЕПЛОВОГО РОЗШИРЕННЯ.....	47
2.1. Методика дослідження адсорбції газових домішок.....	47
2.2. Методика дослідження низькотемпературного теплового розширення.....	53
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ВІДНОВЛЕННЯ НА СОРБЦІЙНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ ГРАФЕНА.....	59
3.1. Вплив температури відновлення на структуру та сорбційну ємність оксиду графена.....	59
3.2. Вплив температури відновлення на кінетику низькотемпературної сорбції гелію оксидом графена.....	73
Висновки.....	82
РОЗДІЛ 4. КВАНТОВІ ЕФЕКТИ У КІНЕТИЦІ СОРБЦІЇ ГЕЛІЮ ТА ВОДНЮ МЕЗОПОРИСТИМИ МАТЕРІАЛАМИ.....	83
4.1. Низькотемпературна сорбція гелію мезопористим матеріалом МСМ-41.....	83
4.2. Низькотемпературна сорбція водню зразком МСМ-41.....	93
Висновки.....	103
РОЗДІЛ 5. ТЕПЛОВЕ РОЗШИРЕННЯ КРЕМНІЙОКСИДНОГО АЕРОГЕЛЮ ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. СОРБЦІЯ ВОДНЮ.....	104
5.1. Низькотемпературне теплове розширення	

кремнійоксидного аерогелю.....	104
5.2. Низькотемпературна сорбція водню кремнійоксидним аерогелем.....	108
Висновки.....	111
РОЗДІЛ 6. ОСОБЛИВОСТІ ТЕПЛОВОГО РОЗШИРЕННЯ КВАЗІДВОВИМІРНИХ ОРГАНІЧНИХ ПРОВІДНИКІВ- МАГНЕТИКІВ.....	
6.1. Низькотемпературне теплове розширення k-(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]C1.....	112
6.2. Низькотемпературне теплове розширення k-(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br.....	117
6.3. Вплив дейтерування на теплове розширення k-(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br.....	121
Висновки.....	126
ВИСНОВКИ.....	128
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	129
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	153
ДОДАТОК Б. Відомості про апробацію результатів дисертації.....	156

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження властивостей низьковимірних систем, таких як графен і його похідні, шаруваті синтезовані кристали і пористі наноструктури, в даний час є пріоритетними напрямками розвитку багатьох областей експериментальної та теоретичної фізики. Найбільш яскраві особливості поведінки низьковимірних систем виявляються в умовах низьких температур, де мають місце ефекти квантової природи. Незважаючи на існування великої кількості досліджень в області низькотемпературної динаміки цих новітніх наноструктур, особливості поведінки теплового розширення і сорбційних властивостей низьковимірних матеріалів вивчені недостатньо. Їх найбільш відомими представниками є вуглецеві наноструктури (графеноксиди, вуглецеві нанотрубки, фулерени), пористі кремнійові аерогелі, пористі силікати, кристалічні багатофункціональні композити. Ці матеріали мають цілий спектр унікальних фізичних властивостей, що дозволяє застосовувати їх в якості інструментарію для вирішення таких специфічних питань, як наприклад, використання аерогелю для вивчення квантових ефектів турбулентності і вихорів у надтекучому гелії. З прикладної точки зору такі властивості даних матеріалів, як електрична провідність, хімічна інертність, міцність, впорядкованість, контрольовані фізичні і хімічні параметри структури, обумовлюють їх застосування в електроніці, біології, медицині, промисловості, науці та інших галузях.

Раніше було показано, що в широкому інтервалі температур, температурні залежності коефіцієнтів дифузії легких домішок водню і гелію в оксидах графена визначаються конкуренцією термоактиваційного і тунельного механізмів дифузії, де останній переважає при низьких температурах і характеризується майже повною відсутністю залежності коефіцієнтів дифузії від температури [19]. Однак при цьому залишилися невизначеними фізичні процеси та механізми, які зумовлюють складну немонотонну поведінку температурних залежностей коефіцієнтів дифузії домішок у низьковимірних наноструктурах.

Одним із пріоритетних завдань сьогодення є вирішення енергетичних та паливних питань, серед яких особливе місце займає проблема зберігання водню

у широкому спектрі температур та тисків. Особливий інтерес до вивчення властивостей водню зумовлений його великим потенціалом використання для розробки екологічно чистих та високоефективних паливних елементів. Незважаючи на активну діяльність в області виготовлення засобів зберігання водню, на сьогоднішній день не існує однозначного вирішення цієї проблеми, що зумовлює подальше вивчення природи і механізмів сорбції цього газу різними сорбентами.

Дослідження теплового розширення матеріалів дозволяє спостерігати і ідентифікувати такі їхні особливості, як різного типу фазові перетворення. Визначення температури і особливостей фазового переходу надає інформацію про ступінь неупорядкованості мікроскопічної структури речовин, ступені свободи молекул, атомів, а також знання щодо процесів у системах сильнокорельованих електронів. Точна інформація про теплове розширення також вельми важлива при розробці поліфункціональних матеріалів чи композитів, таких наприклад, як шарувата обшивка космічного апарату чи медичний імплант, надточні сенсори та інше.

На думку відомих дослідників, які вивчали зворотню сорбцію водню на суперактивованому вугіллі і нановуглецевих матеріалах в широкому інтервалі тисків і температур, реальна кількість водню, накопиченого при кімнатній температурі і тиску до 3,5 МПа складає менше 0,1% (мас.) для всіх типів нановуглецевих матеріалів [20]. На підставі загального аналізу експериментального матеріалу було зроблено висновок про сумнівну можливість адсорбції водню при кімнатній температурі для досліджених систем (при тисках до 11 МПа в інтервалі температур від 80 до 500 °C) в кількості, що перевищує 1% маси [20]. Цей висновок був зроблений більше 7 років тому і досі не спростований. Таким чином, вирішити задачу зворотної фізичної сорбції водню при кімнатній температурі за допомогою нових вуглецевих наноструктур покищо не вдалося [20].

Найбільш прогресивним підходом в області зберігання природного газу, на відміну від методу CNG (Compressed Natural Gas), вважається технологія ANG (adsorbed natural gas) [21]. За даною технологією, природний газ адсорбується пористим матеріалом, таким як активоване вугілля при відносно

низькому тиску (7-40 бар) і кімнатній температурі. У даного підходу існує ряд переваг:

- I. Сховище газу може бути розташоване близько до місця використання, що усуває залежність від системи передачі.
- II. Зниження загрози безпеці, в порівнянні з CNG (7-40 бар).
- III. Не потрібно велике стиснення на вході і виході (як в CNG).
- IV. Висока об'ємна ємність.
- V. Існує потенціал для створення змінних паливних баків для заповнення поза транспортними засобами.

Заснований на фізичній адсорбції метод газового зберігання також має **недоліки**, серед яких мала питома маса (відношення накопиченого корисного газу до загальної маси активованого вугілля і контейнера).

Проте, ця методика перспективна як альтернатива для транспортування і зберігання газу у віддалених територіях за умови, що може бути реалізовано відношення об'єму адсорбенту до об'єму домішки більш ніж 160. Найбільш перспективними адсорбентами для зберігання методом ANG є високо-мікропористе активоване вугілля з відносно високою щільністю упаковки і дуже високою питомою поверхнею [21].

Дослідження сорбційних, в тому числі квантових ефектів, структури і особливостей теплового розширення низьковимірних матеріалів, дають не тільки поліпшене розуміння процесів, що відбуваються при взаємодії наносистем з домішковими атомарними та молекулярними частинками, але і допомагають визначити вплив синтезу матеріалу на його властивості, а також придатність його застосування в тій або іншій галузі, встановити необхідні параметри для побудови математичних моделей, створюють експериментальну базу для теоретичних робіт.

Одними з найпотужніших інструментів, що дозволяють проводити такого роду дослідження, є експериментальне вивчення сорбційних властивостей і теплового розширення. Завдяки вивченню сорбційних властивостей можна отримати інформацію про пористість і питому площу зразка, про взаємодію його з різними газами в широкому температурному інтервалі, зробити оцінку кінетичних процесів, дізнатися про вплив хімічного

складу на взаємодію зразка з частинками газу. Завдяки дослідженню низькотемпературного теплового розширення є можливість спостерігати і ідентифікувати фундаментальні властивості речовин, зокрема детектувати різні типи фазових переходів. Визначення температури фазового переходу дає інформацію про ступінь неупорядкованості мікроскопічної структури речовин, ступені свободи молекул, атомів, а також про корпоративні процеси кореляції електронів.

Таким чином, **актуальність** теми дисертаційної роботи визначається важливістю вище згаданих проблем, пов'язаних з низькотемпературними сорбційними властивостями та тепловим розширенням нових наноструктурних матеріалів – пористих наносорбентів та низьковимірних надпровідних органічних кристалів.

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

Предметом дослідження є квантові ефекти в тепловому розширенні і кінетиці низькотемпературної сорбції домішок низьковимірними наноструктурами, що обумовлені як структурою і геометрією, так і дефектами досліджуваних систем.

Мета дослідження. Метою дисертаційної роботи є експериментальне виявлення внеску квантових ефектів у теплове розширення органічних солей та встановлення впливу неоднорідності на сорбційні властивості вуглецевих та кремнійових наноструктур та кінетику їх насичення атомарними і молекулярними домішками.

Для досягнення поставлених цілей ставилися та вирішувалися такі **задачі**:

- дослідити вплив температури відновлення на структуру і сорбційну ємність зразків оксиду графену, а також на кінетику низькотемпературної сорбції гелію;
- дослідити прояв квантових ефектів у кінетиці сорбції гелію та водню мезопористим силікатним матеріалом MCM-41;
- дослідити низькотемпературне теплове розширення а також сорбційні властивості кремнійоксидного аерогелю;

- виявити особливості теплового розширення квазідвовимірних органічних провідників-магнетиків: $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ та $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$.

Методи дослідження. Основним експериментальним методом досліджень є термопрограмована десорбція. Вона використовувалася як високоефективний інструмент визначення малих концентрацій домішкових частинок в досліджених наноструктурах в широкому температурному інтервалі. Аналіз експериментальних даних кінетики сорбції та десорбції домішок наноструктурами проводився за оригінальною комп'ютерної методикою. Також для дослідження теплового розширення та вивчення динаміки досліджуваних об'єктів у широкому температурному інтервалі була використана прецизійна низькотемпературна ємнісна дилатометрія.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше встановлено, що сорбційна ємність оксиду графена суттєво залежить від термічної обробки, яка дозволяє підвищити її в десятки разів шляхом видалення інтеркальованої води і кисневмісних груп, руйнуванням шаруватої структури і утворенням множинних дефектів вуглецевих поверхонь.
2. Вперше виявлено максимум температурної залежності коефіцієнта теплового розширення кремнієвого аерогелю, який зумовлений конкуренцією двох механізмів, а саме: позитивним внеском ангармонізму низькочастотних коливань кремнійоксидних кластерів, з яких складається аерогель, і від'ємним внеском поперечних коливань кремнійоксидних ланцюжків, що складають кластери.
3. Вперше встановлено, що при низьких температурах спостерігається відсутність температурної залежності коефіцієнтів дифузії гелію та водню в порожнини мезопористої кремнійоксидної матриці, що зумовлено тунельним характером руху ^4He і H_2 . Нижче 2 К характер дифузії ^4He в порожнини матриці свідчить про наявність в них квантової гелієвої рідини.
4. Вперше показано, що піки у низькотемпературній залежності коефіцієнту теплового розширення квазідвовимірних органічних солей $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ та $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ відповідають фазовому переходу цих монокристалів у орієнтаційно-впорядкований стан в

інтервалі температур 74-80 К. Виявлено, що у першому кристалі квантові кореляції у електронній підсистемі приводять до особливостей в температурній залежності коефіцієнту теплового розширення при температурі, близькій до 28 К. Встановлено, що у другому кристалі перехід у надпровідний стан супроводжується від'ємним тепловим розширенням.

Особистий внесок здобувача. Всі отримані та узагальнені в дисертаційній роботі результати досліджень були виконані у співавторстві. Дисертант приймала активну участь у постановці завдання, підготовці експериментального обладнання й проведенні експерименту, інтерпретації отриманих результатів та розрахунках, формулюванні висновків і написанні статей та оприлюдненні їх на семінарах та конференціях. Здобувачем особисто було виявлено максимум температурної залежності коефіцієнта теплового розширення зразків кремнійоксидного аерогелю. Дисертантом виявлено особливості температурних залежностей коефіцієнтів дифузії гелію та водню для мезопористої матриці із діоксиду кремнію. Автором самостійно виконано оцінку енергії активації домішок в зразках відновленого термічно оксиду графена. 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:

- VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2015, Kharkiv, Ukraine, June 1 – 5, 2015);
- XII International conference “Physical phenomena in solids” (Kharkiv, Ukraine, December 1–4, 2015);
- VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2016, Kharkiv, Ukraine, June 6–10, 2016);
- International Conference on Quantum Fluids and Solids (Prague, Czech Republic, August 10 – 16, 2016);
- International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2016, Lviv, Ukraine, August 24 – 27, 2016);

- 4th International Conference “Nanotechnologies” (Georgia, Tbilisi, October 24 – 27, 2016);
- International Young Scientists Forum on Applied Physics, (Ukraine, Kharkiv, October 10 – 14, 2016);
- V International Conference «Nanoscale systems: structure, properties, technology» (Ukraine, Kharkiv, December 1 – 2, 2016);
- VIII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2017, Kharkiv, Ukraine, May 29 – June 2, 2017);

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: «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.), «Термодинамічні властивості наноструктурованих систем, композитів, молекулярних твердих тіл в екстремальних умовах низьких температур» (номер державної реєстрації 0117U002290, термін виконання 2017–2021 рр.).

Практичне значення отриманих результатів.

Інформація, отримана в результаті проведених в рамках даної дисертаційної роботи експериментальних досліджень, представляє цінність з фундаментальної точки зору, оскільки розширює розуміння природи низькотемпературних ефектів, в тому числі квантових, в тепловому розширенні шаруватих органічних кристалів, а також в сорбційних і кінетичних процесах у

низьковимірних наноструктурах, таких як вихідний і термічно відновлений оксид графену, структурах на основі оксиду кремнію (МСМ-41, аерогелі).

З прикладної точки зору результати проведеної роботи важливі, оскільки дані про сорбційні властивості можуть бути використані для побудови математичних моделей і виконання розрахунків при розробці нових технологій, заснованих на сучасних наноструктурних сорбентах, в медицині і промисловості. Інформація про вплив структури на сорбційні властивості дозволить удосконалити методи синтезу наноматеріалів і отримувати їх бажані властивості шляхом контрольованого регулювання складу і модифікації мікроскопічної структури сорбентів. Інформація про теплове розширення корисна при створенні різних конструкційних матеріалів, наприклад шаруватої обшивки космічних апаратів, що функціонують в умовах різких перепадів температур, створення нового покоління електричних приладів, може дозволити просунутися у вирішенні проблеми надпровідності при відносно високих температурах.

Структура дисертації. Дисертація складається із анотацій, вступу, оглядового розділу, розділу з методикою експериментальних досліджень, чотирьох оригінальних розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації 156 сторінок, вона містить 52 рисунка, 5 таблиць та список використаних джерел з 211 найменувань на 23 сторінках.

РОЗДІЛ 1

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ І ТЕПЛОВЕ РОЗШИРЕННЯ НИЗЬКОВИМІРНИХ НАНОСТРУКТУР. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Термічно відновлений оксид графену. Структура та сорбційні властивості

Графен – матеріал, що має унікальні властивості [22, 23]. Він має високу питому площу поверхні ($2630 \text{ м}^2/\text{г}$), високу внутрішню рухливість зарядів ($200000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) [24,25], модуль Юнга ($\sim 1 \text{ ТПа}$) [26], теплопровідність ($\sim 5000 \text{ Вт}/(\text{мК})$) [27], оптичне пропускання ($\sim 97.7\%$), також в графені автори роботи [28] спостерігали аномальний квантовий ефект Холла. Графенові листи складаються з двовимірного шару sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю, що утворюють гексагональну решітку. Як основа формування інших вуглецевих алотропних модифікацій, графен може утворювати низьковимірні наноструктури: нульвимірні (точкові) фулерени, одновимірні вуглецеві нанотрубки і тривимірний графіт [23].

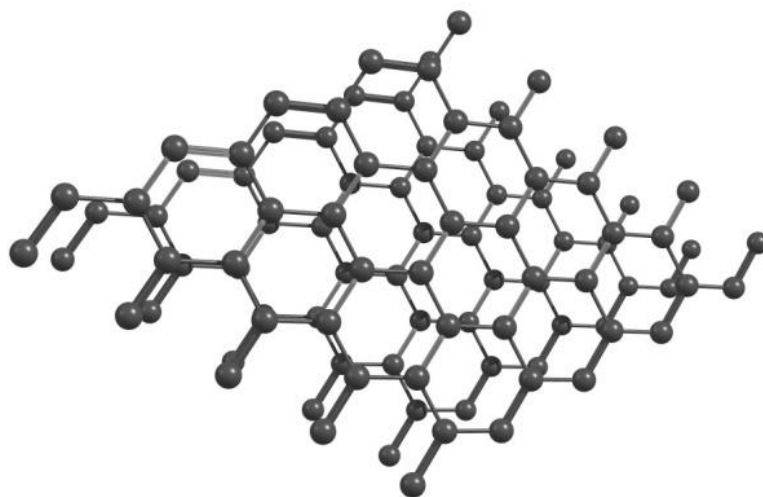


Рис. 1.1. Схематичне представлення фрагменту графена, що складається з двох моношарів атомів вуглецю, які упаковані в гексагональну решітку.

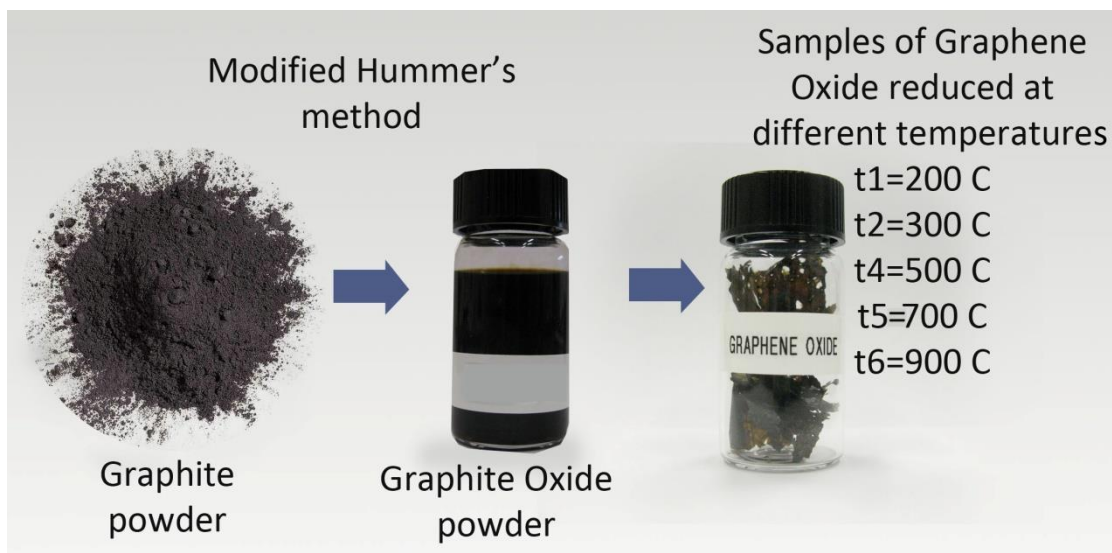
Розроблено різні способи отримання графену: мікромеханічна ексфоціація високоупорядкованого піролітичного графіту, хімічне осадження парів, епітаксіальне вирощування і хімічний синтез.

Дефекти решітки та наявність кисневмісних функціональних груп на базисній вуглецевій площини графена зазвичай вважаються небажаними елементами з точки зору технологічного застосування. Однак такі особливості структури можуть бути дуже корисними для технологій газової адсорбції. Керована модифікація структури, характеру і розмірів дефектів дозволяє використовувати засновані на графені речовини для зберігання, розподілу та очищення газів. Таким чином, контролювання графенової структури на етапах синтезу або пост-синтезу є критичним питанням в області створення матеріалів з високими адсорбційними показниками. Існує велика різноманітність методів, заснованих на хімічному окисленні [29-31] для отримання оксиду графіту (GtO) і його подальшого хімічного або термічного відновлення. Дані методи залишаються переважними для газової адсорбції зважаючи на утворення більшого числа дефектів в порівнянні з графеновими матеріалами, підготовленими альтернативними методами, такими як CVD (вирощування на підкладці методом хімічного газозфазного осадження) та механічна ексфоціація [32, 33].

Оксид графену (GO) - матеріал, що отримується шляхом хімічного окислення графіту з подальшим розшаруванням. Він цікавий тим, що може бути, принаймні, частково, відновлений до стану графеноподібних листів, в результаті видалення кисневмісних груп та відновлення подібної графену структури. Графеноксид є ідеальним кандидатом для використання його в якості вихідного матеріалу для виробництва графеноподібних матеріалів в промислових масштабах. Графенові матеріали, в свою чергу, мають безліч застосувань в різних галузях промисловості і сучасних технологій, наприклад, в фотоелектричних елементах, конденсаторах, сенсорах і транспортних провідникових електродах [34-36], в якості міцного і легкого конструкційного матеріалу. Завдяки малій густині, відносній простоті виготовлення в умовах великих обсягів виробництва, різноманітності структурних форм, хімічної стабільності, можливості модифікувати його пористу структуру і поверхню за

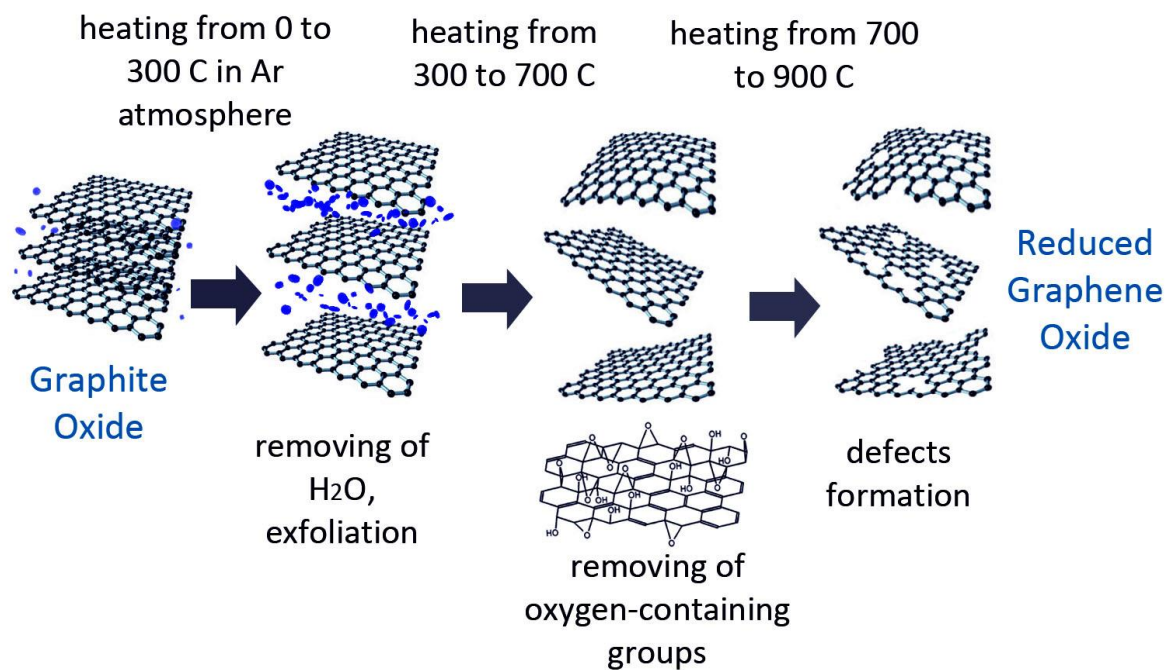
допомогою широкого спектра методів, такі матеріали перспективні для технологій зберігання газів на основі адсорбції/десорбції домішкових частинок.

Термічно відновлений графен отримують із оксиду графена (GO) [37, 38]. Графеноксид виробляють з графіту за допомогою різних хімічних окислювачів [29, 39, 40]. Перед хімічним відновленням, оксид графіту (GtO) піддається ексfolіації, зазвичай за допомогою ультразвукової обробки, і потім отриманий оксид графена (GO) хімічно відновлюється з метою видалення кисневмісних функціональних груп (oFGs). Однак цей підхід менш ефективний для реконструкції sp^2 мережі і, як правило, вимагає подальшої термічної обробки [37, 41], що ускладнює контроль дефектів базисної вуглецевої площини. Термічне відновлення оксиду графена представляє інтерес не тільки зважаючи на істотне зниження вартості масового виробництва графенових матеріалів, але також через відсутність хімічних відновлювачів, які практично неможливо повністю видалити з порошку або плівки оксиду графена [42]. У деяких випадках наявність хімічних складових неуглецевої природи в графені є бажаною, але для вирішення багатьох завдань, таких як отримання чистого графена, є вельми критичною. При хімічному відновленні окремі листи графеноксиду в розчині можуть бути декоровані хімічно сильними основами (наприклад, гідразином), в результаті чого вони стають непридатними для біологічних і медичних застосувань [43]. Ексfolіація оксиду графіту [44-46] за допомогою термічної обробки є перспективним підходом, що дозволяє отримати більш впорядкований графен [47]. Термічне відновлення оксиду графену являє собою складний процес ексfolіації, завдяки різкому розшаруванню внаслідок вивільнення інтеркальованих молекул H_2O , і подальшого багатоетапного видалення газів CO або CO_2 , що утворюються при розкладанні кисневмісних груп $-COOH$ (карбокислих груп), $C-OH$ (гідрокислих груп), і $C=O$ (епоксидних груп), включаючи епоксидні міжшарові (C-O-C) і однозв'язні на поверхні вуглецевої площини ($C=O$).



a)

Thermal reduction process



б)

Рис. 1.2. Схематичне зображення: а) процесу отримання оксиду графіта для подальшого термічного відновлення; б) механізму термічного відновлення.

Функціональні групи можуть знаходитися як на поверхні графену, так і на краях його площин. Метою відновлення є видалення цих груп і надання вуглецевій структурі бажаних властивостей. GO має велику кількість дефектів

і розривів структури, які з'являються під час обробки сильнодіючими окислювачами. При відновленні GO кількість дефектів і розривів зростає, оскільки видалення кисневмісних груп в ряді випадків супроводжується відривом вуглецевих атомів графенового матеріалу. Усередині дефектів GO і оксид графіту можуть мати оксидні групи типу $C-O_x$ із sp^3 – зв'язком. GO має набагато більшу відстань між шарами порівняно з оксидом графіту завдяки наявності води і різних оксидних груп між площинами (від 9 до 12 Å в залежності від способу отримання GO і кількості інтеркальованої води в порівнянні з 7 Å для оксиду графіту [29]). Варто відзначити, що при отриманні графена найбільш важкою стадією є не стільки синтез зразків, скільки ідентифікація і встановлення їх основних параметрів (розміри, число шарів). Газове середовище під час теплової обробки є також важливим фактором. Так, відновлення термічною ексfolіацією зазвичай проводиться у вакуумі або інертному оточенні [48]. Крім того, цей метод не передбачає використання хімічних відновлювачів, і таким чином, усувається утворення хімічних домішок на графенових поверхнях [38, 41]. Термічне відновлення GtO - дуже цінний і ефективний підхід для отримання графена у великих обсягах з кращою для газової адсорбції структурою. Можливість селективної адсорбції оксидом графена деяких газових домішок може бути використана для розробки нового покоління сорбентів. Сорбція і подальша десорбція ^4He , H_2 , N_2 , Ne та Kr хімічно відновленим графеноксом (RGO) були досліджені раніше [19]. Було показано, що для GO в температурному інтервалі $T = 2\text{-}290\text{ K}$, температурні залежності коефіцієнтів дифузії легких домішок (водню і гелію) визначалися конкуренцією двох механізмів дифузії - термоактиваційного і тунельного, де внесок тунелювання домінував при низьких температурах. Ефекти тунелювання були менш вираженими для більш важких домішок (N_2 , CH_4 , Kr). Тунельна дифузія легких домішок при низьких температурах також була розглянута в інших вуглецевих наноструктурах, таких як вуглецеві нанотрубки [49, 50] і фуллерит C_{60} [51-53]. Таким чином, ми можемо припустити, що кінетика газової адсорбції вуглецевими наноструктурами є вельми залежною від структури і потенційного рельєфу поверхні сорбенту. Крім того, було виявлено, що oFGs і дефекти також сильно

впливають на сорбційні властивості оксиду графену [19]. Сорбційна ємність графеноксида зростає в межах від 3 до 6 разів після видалення oFGs при відновленні гідразином. Показово, що видалення oFGs призводить до розблокування і генерування нових дефектів, які допускають проникнення газових домішок через графенові поверхні до міжшарового простору. Кінцеві сорбційні властивості графенових матеріалів вельми залежать від типу, кількості та розподілу кисневмісних функціональних груп на графеновій поверхні, а також від числа і характеру дефектів, отриманих внаслідок їх видалення. У свою чергу, ці фактори залежні від технології відновлення. Таким чином, дослідження впливу відновлення на сорбційні властивості графенових матеріалів дає можливість простежити структурну еволюцію в процесі відновлення GO і відкриває шляхи контрольованого управління властивостями відновлених графенокислених матеріалів. У даній роботі проводилося дослідження сорбційних властивостей п'яти термічно-відновлених зразків оксиду графену (TRGO) при насиченні газовими домішками з різними масами і ефективними розмірами молекул (^4He , H_2 , Ne , N_2 , Kr). Також, було розглянуто вплив структури і хімічного складу поверхні TRGO матеріалів на їх сорбційні властивості.

Фізична сорбція водню. Густина водню в рідкому стані становить $70,8 \text{ кг/м}^3$ при 20 K і атмосферному тиску, і при нормальних умовах він займає досить значний об'єм [54]. Істотними недоліками технологій зберігання водню, заснованих на фізичній сорбції є мала ємність - від 1 до 5% (мас.) [23] і низька температура сорбції (близька до температур рідкого азоту і нижче [20]). Ідеальний адсорбент повинен мати високу сорбційну ємність по відношенню до адсорбата, тобто мати відповідні параметри структури, наприклад розміри і форму пор, наявність певних дефектів, хімічних домішок, високу питому площу поверхні. Так само ідеальний адсорбент повинен мати оптимальну енергію взаємодії або зв'язку з молекулами сорбованої домішки в широкому температурному інтервалі, причому найбільш важливими є саме високі температури починаючи з кімнатної, при яких більшість сорбентів мають мінімальну сорбційну ємність. Перспективні сорбенти повинні достатньо швидко як адсорбувати, так і віддавати газову

домішку, крім того, адсорбент повинен бути хімічно інертним і простим, дешевим з точки зору виробництва в промислових масштабах. Однак, на сьогоднішній день адсорбенти мають максимальну сорбційну здатність лише при дуже низьких температурах, а їх вартість і трудомісткість масового виробництва поки ще дуже високі.

1.2. Мезопористі матеріали. MCM-41

Одними з дуже перспективних сорбентів є мезопористі структури [55, 56]. Останні розробки зі створення мезопористих (з розміром пор від 2 до 50 нм) матеріалів із заданими характеристиками і параметрами структури відкривають перспективи для розвитку і зіставлення теоретичних і експериментальних досліджень в області адсорбції. MCM-41 - це мезопористий силікатний матеріал, що належить до M41 сімейства матеріалів [57-60], останні, в свою чергу, відносять до впорядкованих мезопористих наноматеріалів (OMMs) [61], розмір їх пор може варіюватися від 1,4 до 10 нм в залежності від методу синтезу і використаного шаблону (template) [62]. MCM-41 (Mobil Catalytic Material, number 41) вперше описаний в 1992 р. [58].

MCM матеріали [63] були розроблені Mobil Oil Corporation, яка запропонувала революційний метод синтезу для отримання матеріалів, що містять строго однорідні пори [58, 64]. Додатковим чинником, що викликає інтерес до дослідження насичення воднем цих наноструктур, послужили вельми високі значення енергій взаємодії цих речовин з воднем [65]. MCM-41 силікати розглядаються з точки зору найбільш перспективних модельних мезопористих адсорбентів з високоупорядкованою пористою структурою. За своєю будовою MCM-41 являє собою мережу продольних гексагональних, довгих, приблизно циліндричних неперетинних і щільно упакованих пор (див. рис. 1.3) із діаметрами в інтервалі від 2 до 10 нм [66, 67].

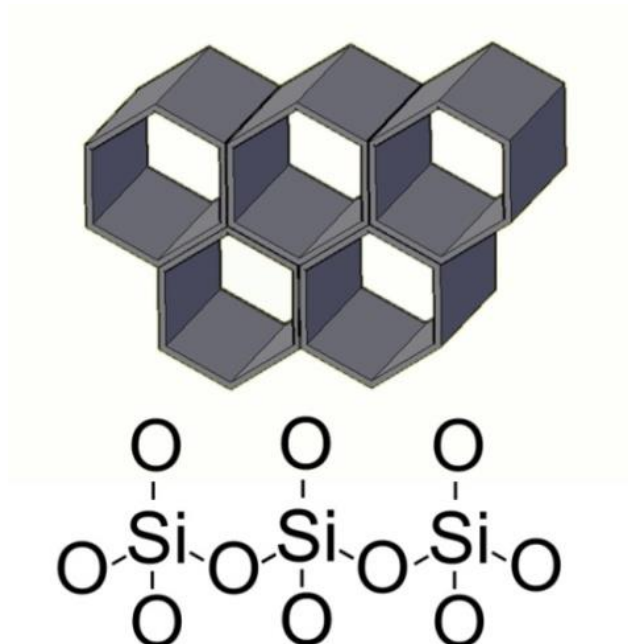


Рис. 1.3. Схематичне зображення пор і фрагмента структури MCM-41.

Така структура утворюється завдяки особливостям хімічного синтезу MCM-41. При звичайному синтезі MCM-41 матеріалів, використовуються поверхнево-активні речовини з різними довжинами ланцюгів, в результаті чого розмір пор рідко перевищує 4,5 нм. [58, 64]. Для того, щоб отримати пори більшого розміру використовуються відповідні розширювачі, однак, для приготування силікатів хорошої якості ці процедури виявляються непридатними. Завдяки високій площі поверхні пор ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$) [68] MCM-41 матеріал характеризується високою адсорбційною здатністю. Мезопористі матеріали можуть використовуватися в якості каталізаторів, або носіїв каталізатора, а також як наноструктурні матриці для розміщення домішкових частинок. Вони перспективні як ефективні сорбенти для концентрування і розділення фізіологічно активних речовин (амінокислот, поліфенолів, компонентів жиророзчинних вітамінів). MCM-41 придатний як решето для поділу молекул різного розміру, фільтрів для зменшення забруднення навколишнього середовища [69-71]. Мезопористі структури здатні приєднувати функціональні групи для утворення надмолекулярних сполук, а також існує можливість варіювати і контролювати геометрію їх пор, кількість і характер функціональних груп, через що вони знаходять застосування в біохімії і медицині як матеріали для виборчого виділення фізіологічно активних речовин,

а також в області фотоелектричних систем. Мезопористі матеріали, модифіковані функціональними групами, часто розглядаються у якості адсорбентів токсичних речовин [72]. МСМ-41 має високу впорядкованість структури на рівні діаметру пор 3-10 нм. Структура і властивості мезопористих матеріалів пов'язані з довжиною гідрофобного ланцюга і рН системи, яка відповідає за розміри пор при синтезі, а також пов'язана з поверхнево-активною речовиною [73]. Результатом роботи [74] було відкриття нових можливостей застосування МСМ-41, а саме використання його в якості носія органічної речовини (молекули ібупрофену) з метою доставки лікарських засобів в організм. Незважаючи на всі чудові якості даного матеріалу, в деяких роботах були виявлені і недоліки, так в [75] при дослідженні сорбції азоту в зразках МСМ-41 спостерігався ефект блокування відокремлених пор в процесі десорбції N_2 навіть в разі високоякісних зразків.

Синтез МСМ-41. Органічна поверхнево-активна речовина (ПАР), така як бромід алкілтриметіламмонія або галогенід гексадецилтриметіламмонія, при досить високих концентраціях у водному розчині формує ниткоподібні трубчасті міцели, які використовують в якості шаблонів для формування двох або трьох моношарів частинок оксиду кремнію або алюмінію, інкапсулюючих зовнішню поверхню міцел. Полімеризація полісилікатів на поверхні міцел призводить до формування жорсткої силікатної структури [63, 72]. За допомогою видалення органічних сполук формується дуже впорядкована неорганічна конденсована фаза, пористий кремнійоксидний або алюмооксидний матеріал зі строго упорядкованою структурою пор. Розмір мезопор може бути контрольований молекулярним розміром темплату (матриці) ПАР. Видалення органічних темплатів (міцел ПАР) досягається попередньою екстракцією ПАР етанолом з подальшим кальцинуванням при температурах 540-550 °C (рис. 1.4). Після відпалу отриманого композиту і видалення органічної складової утворюється неорганічна структура, яка характеризується наявністю впорядкованих циліндричних пор. Саме це зумовлює високі питомі поверхні мезопористих силікатів.

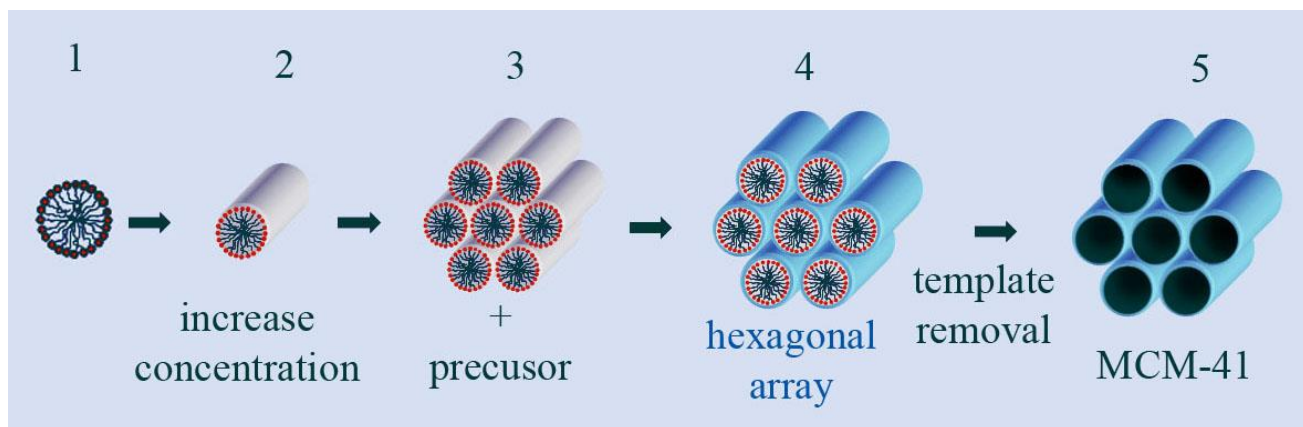


Рис. 1.4. Схематичне зображення синтезу МСМ-41: 1) міцела поверхнево-активної речовини; 2) формування рідкого циліндру; 3) гексагональне упорядкування; 4) введення джерела SiO_2 (осадження кремнійоксидного “скелету” на масив циліндрів); 5) отримання МСМ-41 із полими порами після відпалу та кальцинації.

Експерименти дозволяють вважати, що визначальним фактором кількості сорбованої речовини є значення питомої поверхні сорбенту. Однак, при дослідженні сорбції вітаміну Е на мезопористих вуглецевих матеріалах [76] було показано, що сорбційна ємність МСМ-41 перевищує ємність активованого вугілля, незважаючи на те, що вугілля має більшу площу питомої поверхні. Це пояснюється тим, що висока площа поверхні активованого вугілля обумовлена наявністю мікропор, які недоступні для таких великих органічних молекул, як α -токоферол. Автори роботи [77], в якій була досліджена сорбція водню на трьох зразках - чистому МСМ-41 і двох зразках МСМ-41 з різним вмістом нікелю, в умовах низького і високого тисків при 77 К, роблять висновок, що МСМ-41 має більш високу накопичувальну ємність при низькому тиску H_2 , але має малу ємність при високому тиску, можливо через відсутність нікелю. У той же час, зменшення сорбції водню в зразку з найвищим вмістом нікелю може бути пов'язано з формуванням оксидних кластерів або наночастинок NiO на внутрішній поверхні силікату. В цілому, адсорбція водню сильно залежить від текстурних властивостей зразка. Так, було показано [77], що кількість сорбованого водню зразками зі схожою енергією взаємодії з H_2 (МСМ-41 і Ni/МСМ-41) практично лінійно залежить від питомої площі поверхні. Нарешті, водень в мезопорах зразка, що містить 1% нікелю, десорбується при

більш високій температурі, ніж з чистого MCM-41. Авторами роботи [78], був проведений детальний аналіз механізму фізичної адсорбції H_2 як експериментально (neutron diffraction) так і за допомогою моделювання. Ними спостерігалася капілярна конденсація водню всередині мезопор при відповідних параметрах структури MCM-41, температури та кількості сорбованої домішки. Автори роботи [79] при вивченні сорбції водню MCM-41 за допомогою розсіювання нейтронів (Neutron inelastic scattering), стикаються з нетривіальною поведінкою газу і конденсованої фази, і не можуть дати однозначне пояснення виявленим процесам - відбувається реверсивна конденсація-випаровування або спостерігається гістерезис.

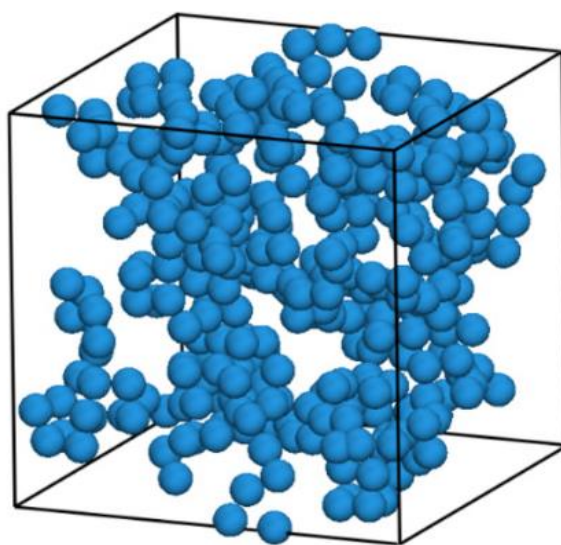
Виходячи з вищесказаного, одним із завдань даної дисертаційної роботи було порівняння кінетики адсорбції [80] різних атомів і молекул мезопористим матеріалом MCM-41 із іншими наноструктурами, що складаються з конденсованого оксиду кремнію, а також встановлення залежності їх сорбційних властивостей від форми і розміру їх пор. Результати досліджень сорбції атомарних і молекулярних домішок в порах MCM-41 зручно зіставити з результатами аналогічних експериментів з вуглецевими нанотрубками, з огляду на те, що ці системи мають близьку геометрію. Відомо, що доступні для сорбції атомів гелію пори в джгутах вуглецевих нанотрубок мають суттєво менший розмір порівняно з MCM-41 (для використаних нами зразків: $\sim 0,3$ нм міжтрубочні канали та в середньому $1,2$ нм внутрішні порожнини одностінних вуглецевих нанотрубок [81] в порівнянні з середнім діаметром $2,5$ нм порожнин MCM-41). У попередніх експериментах по дослідженню адсорбційних характеристик зразків одностінних вуглецевих нанотрубок до легких домішок [50, 82] було показано, що в інтервалі температур $16-290$ К дифузія ізотопів водню і гелію в джгутах нанотрубок підпорядковується закону Арреніуса. На ділянці температур нижче 16 К часи десорбції ізотопів гелію і водню практично не залежали від температури, що дозволило описати характер руху молекул цих домішок як тунелювання в джгутах нанотрубок. Часткова подоба геометрії джгутів вуглецевих нанотрубок з MCM-41 дає можливість припустити, що в дифузії легких домішок в каналах MCM-41 при низьких температурах також будуть проявлятися квантові ефекти.

1.3. Кремнійоксидні пористі аерогелі. Структура та властивості

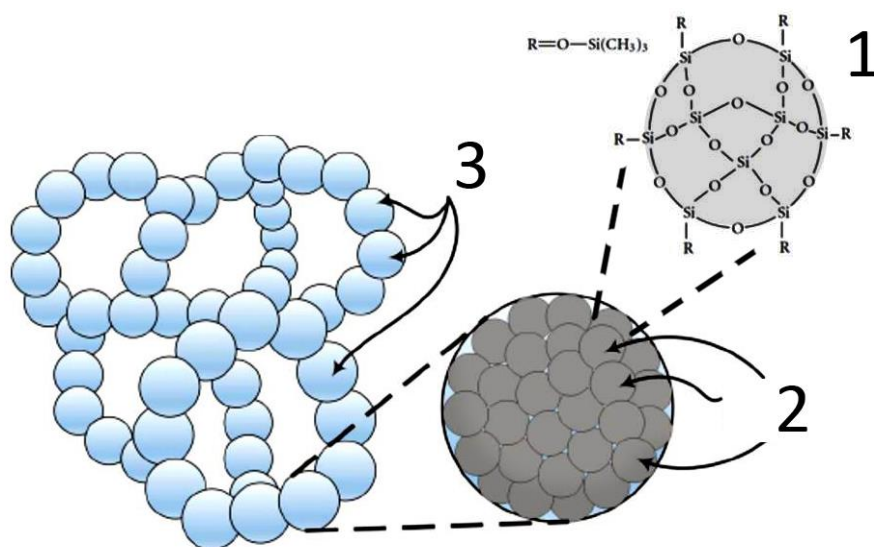
Аерогелі є представниками нового класу мезопористих матеріалів. Структура аерогелей являє собою тривимірну макромолекулярну мережу, яка відіграє роль каркасу. Його пори і порожнини, як правило, заповнені газовою домішкою або повітрям. Кремнійові аерогелі [83] належать до класу мезопористих матеріалів, порожнини яких займають 90-99% всього об'єму [84, 85], а густина аерогелей може варіюватися від 1 до 150 кг/м³. Також аерогелі мають високу оптичну прозорість (90%) [86]. Структура аерогелей складається з деревоподібних мереж кремнійоксидних кластерів [87]. Аерогелі засновані на аморфному діоксиді кремнію, який складається з ковалентно пов'язаних ланцюгів Si-O-Si, що відрізняються високою механічною міцністю [87]. Пори, які мають характерний розмір менше 2 нм називають "мікропорами"; що мають діаметри між 2 і 50 нм - "мезопорами", більше 50 нм - "макропорами". Кремнійові аерогелі містять пори всіх перерахованих розмірів, хоча, більшість пор належить до мезопористого інтервалу, з відносно малим вмістом мікропор. Приблизні значення розмірів пор знаходяться між 5 і 100 нм, із середнім діаметром пор від 20 до 40 нм і визначеною за допомогою методу BET площею поверхні між 600 і 1000 м² [84]. Особливості пористих структур кремнійових аерогелей зумовили можливість використання їх в якості фільтрів [88], висушуючих поглинаючих структур [89-91], матеріалів для поглинання відходів і навіть для захоплення частинок комет [92, 93], як носії для зберігання ракетного палива [79], прозорих ізолюючих віконних панелей і т.д. Для такого роду застосувань вельми бажана наявність гідрофобних властивостей, тому існує велика кількість напрямків хімічної модифікації аерогелей на початкових стадіях синтезу. Аерогелі вже багато років успішно використовуються як каталізатори або речовини, які містять каталізатор [94, 95]. Однією з головних характеристик кремнійових аерогелей є відкрита геометрія пор і зв'язаність пористої мережі, що робить їх ефективними матеріалами для газофазного каталізу, мікрофільтруючих мембран, адсорбентів і т.д. У сімействі гелів, кремнійові аерогелі викликають все більший інтерес в різних областях для застосувань в якості специфічних матеріалів у

фундаментальних дослідженнях [87]. Вони також широко використовуються в наукових експериментах по вивченню впливу різних домішок на фазові переходи і для вивчення критичних феноменів [96]. Як і інші мезопористі матеріали, аерогелі часто характеризують за допомогою низькотемпературної адсорбції газів\парів (таких як азот при 77,4 K), методом БЕТ (Теорія Брунауера, Еммета, Теллера визначення питомої площі поверхні, Brunauer-Emmett-Teller (BET)), який має меншу кількість недоліків в порівнянні з іншими загальноприйнятими інструментами характеристикації пористості при застосуванні до матеріалів дуже низької густини. Літературні джерела свідчать, що механічна поведінка аерогелів так само властива пористим стеклам на основі оксиду кремнію. Аерогелі - це еластичні і крихкі матеріали, і пористість обумовлює їх механічні властивості. У більш детальному дослідженні автори [87] показали, що два інших параметри: розподіл розмірів пор і вміст –ОН груп також вельми важливі для опису і розуміння властивостей структури аерогелів. Кремнійоксидні аерогелі мають дуже низьку швидкість звуку, тепло і електропровідність, а також мають фрактальну структуру. Об'єм пор аерогеля не складно відстежити під час синтезу [97-101]. Значення теплопровідності аерогеля в середньому досягає 0,015 Вт/(мК) при кімнатній температурі і атмосферному тиску. Як правило, аерогелі, засновані на диоксиді кремнію мають дуже маленьке теплове розширення, близько 10^{-6} K^{-1} при кімнатній температурі. На даний момент інформація про теплове розширення кремнійоксидних аерогелів при низьких температурах недостатня для побудови повної фізичної картини динаміки цих матеріалів [102]. Наявні літературні дані щодо лінійного коефіцієнта теплового розширення (КЛТР) зразків кремнійоксидного аерогелю суперечливі - значення КЛТР зростають із зростанням температури при низьких температурах [102], і зменшуються при підвищенні температури вище кімнатної [103]. Аерогелі часто використовуються в якості ізоляції кріогенного обладнання, космічного обладнання [104] і в інших приладах, що працюють в широкому температурному інтервалі. У зв'язку з різним тепловим розширенням матеріалів, з яких складається теплоізоляція, питання теплового розширення композитів, що містять аерогелі, досить критичне, з огляду на те, що при зміні

температурних умов в цих конструкціях можуть виникати механічні напруги, що в результаті може привести до втрати ізолюючих властивостей, і навіть до руйнування.



а)



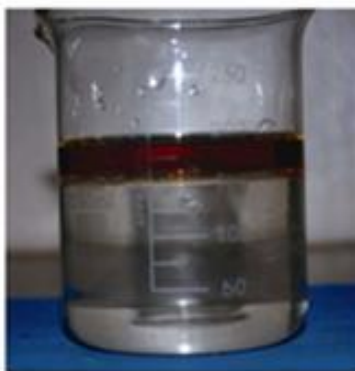
б)

Рис. 1.5. а) Схематичне зображення структури аерогелю; б) 1) кремнійоксидні ланцюжки, скручені у глобули; 2) первинні формування; 3) вторинні формування.

Таким чином, однією з цілей даної дисертаційної роботи було вивчення теплового розширення зразків кремнійоксидного аерогелю в широкому

температурному інтервалі. Останнім часом, опис поведінки певних неупорядкованих твердих матеріалів, типовими представниками яких є кремнійові оксиди з дуже низькими густинами (близько 5%-10% звичайних стекол), або аерогелей, проводиться в рамках теорії фракталів [105]. Аерогель складається з маленьких частинок оксиду кремнію, що формують фрактальні кластери [106] розміром ~ 10 нм, які безладно з'єднані. Рентгенівське і нейтронне розсіювання на малих кутах дозволяють ідентифікувати три рівня структури аерогелей. В області великих довжин матеріал виявляється гомогенним, а в області малих довжин можна спостерігати відокремлені кластери, що складаються з щільних аморфних частинок SiO_2 . Дослідження теплопровідності авторів [107] для серії зразків аерогелю демонструють дуже цікаву поведінку фізичних процесів, які залежать від того, на якому масштабі структури зразка вони розглядаються.

Сорбційні властивості аерогелю. Адсорбція газів в мезопористих тілах загалом описується в термінах капілярної конденсації, яка відповідає різкому зростанню адсорбційних ізотерм при тиску нижче тиску насиченої пари газу [108-109]. Це відповідає різкому заповненню пористого об'єму рідиною, це явище, як правило, гістерезисне, а десорбція протікає відмінно від адсорбції і при більш низькому тиску. Капілярна конденсація у відокремлених, нескінченно великої довжини порі відповідає об'ємному газорідинному переходу внаслідок обмеженості свободи молекул і інтерпретується на макроскопічному рівні за допомогою рівняння Кельвіна. Мікроскопічні статистичні теорії механіки та моделювання показують, що цей перехід може відбуватися тільки нижче певної критичної капілярної температури T_{cc} , яка залежить від геометрії пор [110]. Також, характеристика сорбційних процесів в аерогелі часто вельми проблематична, наприклад, в разі найлегших аерогелей, структура їх настільки розбавлена порожнинами, що ніяких пор (в сенсі частини простору, що обмежена твердими стінками) насправді не може бути визначено. У такій ситуації, рідина все ще адсорбується на твердій основі, але без ефекту обмеженого простору (тут ми не говоримо про "закупорювання пор").



(a)



(в)



(б)

Рис. 1.6. (а) Посудина з водою і плівкою двигунного масла; (б) дане зображення показує, що гранулами аерогелю адсорбується тільки масло; (в) показані розділені вода і адсорбоване масло в аерогелі [111].

Автори роботи [93] виявили в своїх теоретичних дослідженнях, для різних параметрів пор і температур механізми адсорбції і десорбції, що відрізнялися між собою. Ці дані підтверджуються експериментальними дослідженнями сорбції ^4He в кремнійоксидних аерогелях, зокрема, автори показали можливість існування різких перепадів сорбції в високопористих гелях при низьких температурах, незважаючи на відсутність характерного розміру пустот. Автори [112] вирішили створити зразок густиною $3\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$, який всього у 2,5 рази гущіше повітря, $1,2\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$. Маючи в своєму складі дуже мало твердого матеріалу, він мав дуже малі пори діаметром близько 20-40 нм. Так, комбінація маленьких пор і малої частини основоутворюючого матеріалу привели до вельми гарних показників теплових властивостей.

1.4. Органічні надпровідні полімери

Молекулярні низьковимірні провідники являють собою абсолютно новий тип електропровідних з'єднань, для яких характерний тонкий баланс між різними типами електронних нестійкостей [113]. Їх вивчення дало багато важливих результатів в різних областях фізики твердого тіла (переходи метал-ізолятор і метал-надпровідник, обумовлені електронними кореляціями, низьковимірний характер зміни поверхні Фермі, різкі зміни транспортних властивостей і фазові переходи, індуковані магнітним полем, кутові осциляції магнітоопору та інші). До теперішнього часу синтезовано близько 100 низьковимірних органічних надпровідників, які за своєю природою є катіон-радикальними солями. Максимальна температура надпровідного переходу в них досягла 13 К. Хоча пошук нових низьковимірних молекулярних надпровідників в класі іон-радикальних солей триває, інтерес в цій галузі в останні роки в значній мірі змістився в бік створення поліфункціональних матеріалів, що комбінують (над)провідність з іншими фізичними явищами. Дизайн і синтез гібридних молекулярних систем, що поєднують дві або більше фізичних властивості, таких як (над)провідність, магнетизм, фотохромізм, іонну провідність, нелінійні оптичні властивості та ін., в даний час є напрямками у хімії і фізиці нових матеріалів, що активно розвиваються. Поєднання цих властивостей в одній кристалічній решітці і їх синергізм може привести до нових фізичних явищ і нових застосувань в молекулярній електроніці. Незвичайні властивості органічних провідників-магнетиків обумовлені особливостями кристалічної структури цих речовин. Органічні (над)провідники і магнетики на основі катіон-радикальних солей є низьковимірними системами, квазіодномірними або квазідвомірними, структура яких характеризується наявністю провідникових стопок або шарів з органічних (металорганічних) π -електронних донорів, пов'язаних слабкими електростатичними міжмолекулярними взаємодіями [113]. Зважаючи на це, такі солі мають незвичайні електронні властивості, які відрізняють їх від металів. Їх основний стан може бути металевим, конкуруючим з Моттівським ізолятором, магнітно впорядкованим або надпровідним, в залежності від ширини і

заповненням початкової металевої зони і природи електрон-фононної взаємодії. Органічні провідникові системи незмінно привертають увагу фахівців в галузі фундаментальних досліджень і прикладних тематик, оскільки ці сполуки штучно синтезовані з металів і напівпровідників. Органічні молекули мають автономну структуру із закритою електронною оболонкою, де два електрона з різнойменними спінами приймають свої HOMO (highest occupied molecular orbitals - вищі зайняті молекулярні орбіталі). Переносники зарядів в подібних системах можуть виникати за допомогою введення електронів в LUMOs (нижчу зайняту молекулярну орбіталь), або видаленням електронів з HOMO. Існують, принаймні, три шляхи створення провідних систем в органічних твердих тілах [113]. Перший - це введення рухливих носіїв заряду при легуванні катіонів або аніонів в нейтральному кристалі π -кон'югованих молекул. Вперше така напівпровідникова органічна система була отримана в допованому галогенами пірілені [114]. Останнім часом шляхом легування твердого піцена калієм були створені нові органічні надпровідники [115]. Інший добре відомий підхід приготування провідникових систем - це синтез донорних і акцепторних солей [116]. Оскільки молекулярні структури та напрямки з'єднань молекул в цих компаундах мають сильну анізотропію, їх електронна зона збільшується, оскільки перекриття молекулярних орбіталей сусідніх молекул є низьковимірним. Третя стратегія являє собою введення носіїв заряду через інтерфейс органічного кристала і ізолюючого шару [117]. Термодинамічні дослідження органічних провідникових солей, отриманих комбінацією донорних і акцепторних молекул, були проведені над великою кількістю з'єднань [118-120]. Добре відомо, що органічні донорно-акцепторні провідникові солі можуть мати різноманітні типи електронних фаз, таких як надпровідникові хвилі спінової густини (SDW), хвилі зарядової густини (CDW), AF-антиферромагнетик і так далі. TTF-TCNQ солі найбільш вивчені і мають довгу історію досліджень, з моменту першого спостереження металевої провідності в 1973 [121]. У цьому матеріалі, TTF, TCNQ шари в кристалі формують структури у вигляді подвійних колонок. Добре відомо, що перехід метал - діелектрик в цих з'єднаннях відбувається при 50 K, зважаючи на нестабільність електронної структури Пайерлса в одновимірних зонах.

Незважаючи на численні експерименти, деталі механізму переходу досі не вивчені повністю. В TSF-TCNQ солі, що є ізоструктурною з TTF-TCNQ, перехід Пайерлса проходить в два етапи при 28 і 32 К, кожен з переходів асоційований з колонками TSF і TTF, відповідно [122]. Донор - акцепторні провідникові солі є зручними об'єктами для вивчення електронних і термодинамічних властивостей квазі- одно- і двовимірних систем. Велике число солей мають простий склад 2:1 (D_2X або A_2Y) і 1:1 (DX або AY), де літери D і A позначають донорну і акцепторну молекули, а X і Y аніони і катіони відповідно. Солі зі складним хімічним складом, а також ті, що містять розчинники, такі як THF, CH_2Cl_2 , H_2O і так далі, також досить відомі. Серед них солі 2:1 найбільш вивчені, оскільки вони утворюють безліч провідних і напівпровідних систем [123-125]. У таких з'єднаннях згадані вище різні типи основних електронних станів, таких як SDW, CDW, антиферромагнітний (AFM), впорядкований по заряду (CO) і надпровідний існують поблизу металевої фази та тісно пов'язані один з одним. Ці солі мають шарувату молекулярну структуру і провідність, обумовлену донор/акцепторними шарами. Такі сполуки включають 2:1 солі, що складаються з декількох органічних молекул: донорів, таких як BEDT-TTF, і їх протилежних іонів. Основою одного з найчисленніших родин органічних провідників є біс(етілендітіо)тетратіафульвален (BEDT-TTF), який був отриманий шляхом модифікації TTF в 1978 році [126], і є гарним електронним донором. Молекула BEDT-TTF складається з двох п'ятичленних і двох шестичленних циклів, кожен з яких містить два атоми сірки (див. рис. 1.7 (а)). На цьому ж малюнку також показана кристалічна структура сполуки [113, 116]. Завдяки такій конфігурації, молекули BEDT-TTF можуть утворити в кристалі щільні димери, стопки і інші сукупності, в яких перекриття π -орбіталей забезпечує стійкість таких утворень. У даній дисертаційній роботі були досліджені монокристали k -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br та k -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl, які мають k -упаковку молекул BEDT-TTF, що утворюють димери, розгорнуті один по відношенню до одного під кутом близько 80°. У свою чергу, в кристалі димери формують шар, в якому вони упаковані в анізотропну трикутну решітку.

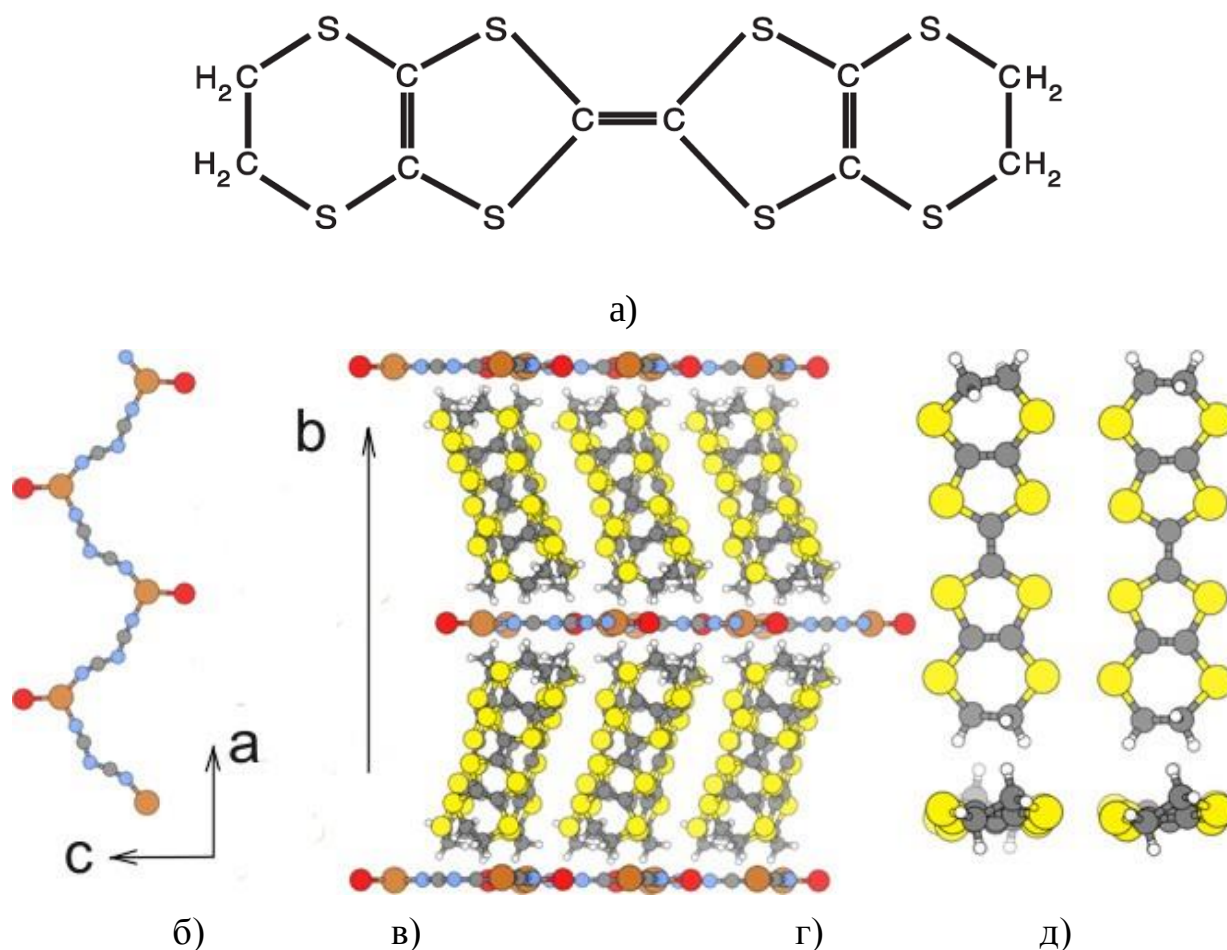


Рис. 1.7. а) BEDT-TTF молекула; б) полімерні аніони $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, стрілки показують напрямки кристалічної решітки $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$; в) кристалічна структура $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, вид збоку показує послідовність провідникових ET шарів і ізолюючих аніонних листів; схематичні зображення відносних орієнтацій молекул ET на кінцях етиленових груп (EEGs) в *staggered* (в) та *eclipsed* (д) конформаціях, відповідно [127].

Відомо, що провідні солі на основі BEDT-TTF зі структурою к-типу мають цікаві фізичні властивості завдяки кореляціям в 2D електронних зонах. У цій структурі реалізуються Моттівський діелектрик з антиферомагнітним переходом в області 10-30 К, переходи від неупорядкованого магнітного стану до спінових рідин, металеві та надпровідні стани з відносно високими температурами переходів. Важливі параметри, що визначають електронні властивості даних компаундів - це Кулонівська взаємодія з енергією U , і ширина зони провідності W . Структури к-типу відомі як високо димеризовані сполуки, в яких донорний димер розташований практично ортогонально і має

зигзагоподібну структуру решітки (просторова група $Pnma$) (див. рис. 1.8). Зокрема, органічні солі $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Z}$, (де $\text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}$), досліджені в даній дисертаційній роботі, мають двошарову орторомбічну решітку, в якій шари аніонів, розташовані в ac площині, перпендикулярні до осі b - уздовж якої знаходяться плоскі димери BEDT – TTF (чотири на елементарну комірку кристалічної решітки).

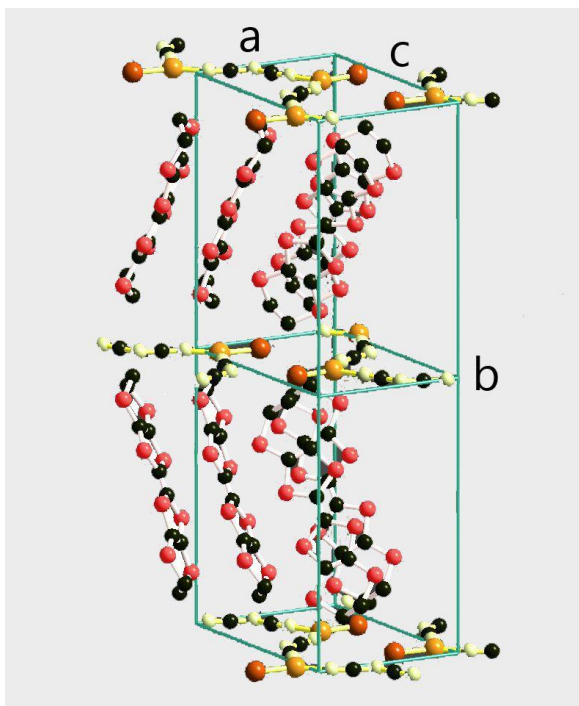


Рис. 1.8. Просторова модель структури $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$, X - аніони (ізолюючі шари).

Площини димерів нахилені уздовж a - осі в протилежних напрямках для суміжних шарів. Провідні шари катіонних молекул BEDT - TTF розділені ізолюючими шарами аніонів $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Z}$. Молекули BEDT-TTF мають два стійких конформера, що розрізняються напрямом орієнтації кінцевих етиленових груп (водневі атоми на вершинах гексагона спрямовані в одну сторону - *eclipsed*, і в різні боки - *staggered*). При близькій до кімнатної температури через теплові флуктуації ці дві конформації зазнають безперервних взаємних перетворень. При зниженні температури тепловий рух етиленових груп загальмовується і BEDT-TTF молекули утворюють склоподібну фазу. Температурний режим проходження області стекольного переходу

($T_g \approx 65\text{--}85\text{ K}$) відіграє значну роль в залишковій неупорядкованості молекул BEDT-TTF, яка зберігається потім в кристалі до найнижчих температур [128, 129]. Неспарені π -електрони каркасу молекул BEDT-TTF забезпечують можливість переносу заряду як всередині димера, так і між димерами. Необхідною умовою для переносу заряду в кристалі є наявність аніонних $(\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Z})$ шарів. Аніонний шар складається з полімерних зигзагоподібних ланцюгів, витягнутих уздовж напрямку a , до складу яких входять іони міді Cu^+ , об'єднані двома діціанамідними містками $[(\text{NC})\text{N}(\text{CN})]$ - (DCA) груп і кінцевий атом галогену (Cl, Br) (рис. 1.7, б). Аніони, що виконують функцію акцептора електронів, можуть вплинути на упаковку донорних молекул BEDT-TTF, від якої залежить характер транспортних властивостей, але не беруть безпосередньої участі в процесі провідності. Електронний стан катіон-аніонної системи інтерпретується як простий ефективно наполовину заповнений Мотт-Хаббардівський стан, і визначається тонким балансом зонної енергії W , внутрішньої/зовнішньої Кулонівської енергії димера (U і V відповідно), і електрон-фононою взаємодією π -електронів, що існують в низьковимірних кристалічних решітках. Якщо U більше ніж W , то система переходить в Моттовський діелектричний стан (AFM основний стан). З іншого боку, в області, де W перевищує U , основним станом буде сильно корельований металевий стан. У цій області спостерігається надпровідність з відносно високою T_c ($\approx 10\text{ K}$) [130-132]. На дане співвідношення великий вплив може чинити прикладений до кристалу тиск, який сприяє зменшенню співвідношення U/W , а також тип галогену в молекулі аніона, збільшення маси якого впливає як прикладення зовнішнього тиску [133]. Невеликі зміни тиску, температури, хімічного складу, можуть вирішально вплинути на властивості таких систем. Переноси енергії всередині димера, як правило, більш високоенергетичні, ніж перенесення між іншими структурними елементами у кристалі, і тому кожен димер може розглядатися як структурна одиниця в 2D площині. Жорстка димеризація, характерна для структури к-типу, приводить до унікальної ситуації в електронній структурі цих солей. Також варто зауважити, що органічні полімери, які проводять заряд, дозволяють спостерігати широке розмаїття електронних і магнітних фаз при варіації зовнішніх параметрів, таких

як температура (T), тиск (P), магнітне поле (H), та ін. Ця тенденція різко збільшується в π - d гібридних системах, де π -електрони в органічних шарах мають магнітну взаємодію з d -електронами в аніонних шарах. Вивчення співвідношень між надпровідністю і далекого порядку магнітним упорядкуванням вельми важливо для створення нових органічних провідникових систем. Новий клас багатофункціональних молекулярних матеріалів надає абсолютно унікальну можливість спостерігати конкуренцію і кооперативні явища між фізичними процесами, що відбуваються в кристалі. Одна з головних переваг використання молекулярних магнетиків полягає в широкому спектрі можливих хімічних модифікацій молекули. Для цього існує два головних шляхи: зміна молекулярної структури донора і варіація типів аніонів. До самого останнього часу, роль аніонів в низьковимірних органічних провідниках розглядалася як другорядне питання. Катіонні і аніонні шари просторово добре розділені в кристалі, і зона провідності утворена вищою зайнятою молекулярною орбіталлю радикальних катіонів. Виконання аніонами функції акцептора може мати вплив на упаковку донорних молекул, яка залежить від природи транспортних властивостей, але не бере участі безпосередньо в процесі провідності. В останні два десятиліття були синтезовані різні види молекулярних магнетиків, їх хімічні та фізичні властивості були вивчені з мікроскопічної та макроскопічної точок зору з використанням різних експериментальних методів. На зміну реальним магнітним системам на основі молекулярних магнітів останнім часом приходять композитні магнітні системи, які мають кооперативні спіново спарені мультиплетні ступені свободи. Такі системи проявляють, зокрема, спін кросовер і спін – Пайерлсовський перехід [134]. Новітні приклади складних систем магнітоелектроніки, "спінтроніки" відомі як "мультиферроїки" - матеріали, що мають більше одного магнітного параметра порядку в один і той же час. Для таких об'єктів, що мають багато ступенів свободи, правильна інтерпретація експериментальних результатів нерідко виявляється досить складним і неоднозначним завданням. Комбінація структурних і термічних методів дослідження, зокрема дослідження теплового розширення істотно сприяє правильній інтерпретації результатів, оскільки різні процеси магнітного

і структурного впорядкування по-різному проявляються в фізичних властивостях цих речовин. Прецизійні вимірювання теплового розширення при низьких температурах можуть надати інформацію також і про специфічні фазові переходи, які викликані квантовими явищами в області низьких енергій.

Великі складності під час вимірювання теплового розширення і інших теплофізичних властивостей органічних (над)провідників становить виготовлення зразків достатньої маси і розмірів. Кристали органічних провідникових сполук зазвичай вирощують електромеханічними методами або шляхом дифузії з розчинів органічних молекул. Типова вага монокристалів становить 1-100 мг, і їх розмір не перевищує 1 мм. Вирощування монокристалів, придатних для вимірювань теплових властивостей, являє собою надзвичайно важке завдання, хоча, все ж існує можливість отримання високоякісних придатних для визначення мікроструктури поверхні Фермі монокристалів з відносно великою середньою довжиною вільного пробігу електронів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ТЕПЛОВОГО РОЗШИРЕННЯ

2.1. Методика дослідження адсорбції газових домішок

Поза всякими сумнівами технологічна, біологічна і екологічна важливість адсорбції, її практичні застосування в індустрії для захисту навколишнього середовища, вирішення істотних проблем, таких як очищення води, стічних вод, повітря і ґрунту, розділення і очищення рідких і газових сумішей, хімічних речовин, ізомерів - питання пріоритетної важливості [63]. Твердий матеріал зазвичай проявляє гетерогенний розподіл енергії поверхні. Молекули газу, пари або рідини можуть прикріплюватися до поверхні, якщо вони наблизяться досить близько для взаємодії. Адсорбція відбувається тоді, коли взаємодія між частинкою та поверхнею досить сильна для подолання безладного ефекту теплового руху. Коли сили взаємодії переважно є результатом сил Ван-дер-Ваальса, тоді ми говоримо про фізичну сорбцію. Зв'язки фізичної сорбції характеризуються енергіями дисоціації, які мають значення нижче приблизно 50 кДж/моль. Хемосорбція відбувається тоді, коли перекриття між молекулярними орбіталями адсорбованої частинки і атомів поверхні дозволяють сформувати хімічні зв'язки, які характеризуються енергіями дисоціації, що типово перевищують 50 кДж/моль [135]. Фізично адсорбовані молекули можуть дифундувати вздовж поверхні адсорбенту і зазвичай не приєднуються до специфічних локацій поверхні. Фізична адсорбція легко оборотна. Ізотерми фізичної адсорбції і десорбції важливі для загальної характеристики поверхні. Найменша зміна в формі побудованої ізотерми є ідентифікатором будь-якої відокремленої властивості поверхні. Аналіз даних ізотерми фізичної адсорбції дозволяє виявити питому площу поверхні, об'єм мезопор і мікропор і їх площу, розподіл об'єму і площі пор за розмірами пор, розподіл поверхневої енергії [136]. Існує класифікація адсорбційних ізотерм IUPAC, відповідно до якої ізотерми діляться на шість типів. Ця

класифікація враховує особливості структури адсорбенту і пояснює поведінку молекул адсорбату по відношенню до сорбенту [137].

Щоб оцінити потенціал матеріалу з точки зору зберігання газової домішки, необхідно дослідити кількість сорбованого ним газу при різних температурах і тисках. Адсорбційна кількість зазвичай вимірюється як функція тиску, в той час як температура залишається незмінною [138]. На сьогоднішній день існують кілька методик вимірювання адсорбції, а також методик характеристики матеріалів, що використовують адсорбцію. Як приклад можна назвати *волюметричний метод* [145], *метод газового потоку* (Gas Flow Technique), *нейтронне розсіювання* і *гравіметричний*. *Нейтронне розсіювання* - це потужний метод дослідження структури і динаміки твердого тіла. Він зокрема застосовується для дослідження H_2 як домішки насичення в адсорбенті. Переваги методу нейтронного розсіювання обумовлені наступним: в порівнянні з електронами і рентгенівськими променями, нейтрони взаємодіють з речовиною слабо. Це означає, що з їх допомогою є можливим досліджувати динаміку водню в насипних матеріалах, тоді як електронний пучок буде розсіюватися на їх поверхні. *Волюметрична* методика більш точна при низькому тиску, оскільки в цьому випадку практично весь дозований об'єм домішки адсорбується. *Гравіметрична* методика має недоліки при низькому тиску, а саме: кількість адсорбованої речовини обчислюється як різниця між двома майже рівними числами. При високому тиску, волюметричний метод дозволяє отримати кількість адсорбованої речовини як суму великого числа доз з асоційованою кумулятивною похибкою. Гравіметричний метод більш точний при високому тиску оскільки виміряна кількість речовини, що адсорбується, відповідає вазі адсорбенту в вакуумі. Обидві методики можуть бути автоматизованими [140].

Температурно-програмована десорбція (temperature-programmed desorption (TPD)) є дуже важливим методом для визначення кінетичних і термодинамічних параметрів процесів десорбції і реакцій декомпозиції. Зразок нагрівається за температурною програмою $\beta(t)=dT/dt$ (з температурою T , яка як правило є лінійною функцією часу t) та виконується вимірювання парціальних

тисків атомів і молекул, вивільнених з зразка, наприклад шляхом мас-спектрометрії [135].

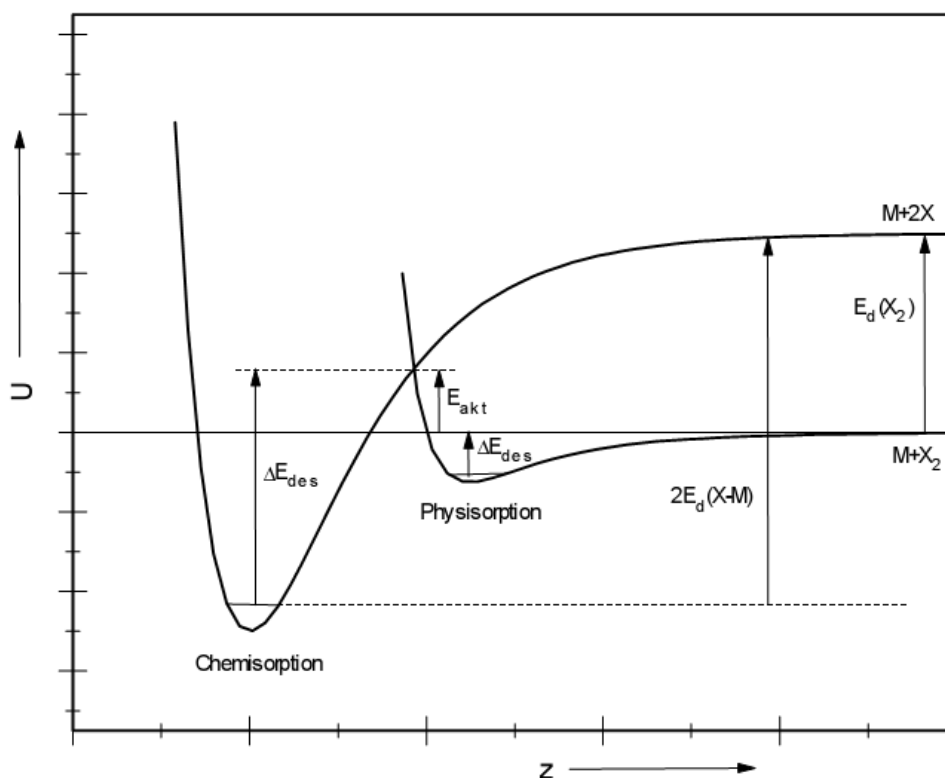


Рис. 2.1. Схематична діаграма потенціалу для активованої, дисоціативної адсорбції двоатомних молекул X_2 , які наближаються до поверхні субстрату вздовж траєкторії z . Передбачається що, потенціал фізіосорбції це потенціал Леннарда-Джонса, тоді як на цій діаграмі хемосорбція описується потенціалом Морзе.

Розглянемо адсорбцію в пористих матеріалах [140]. Їх морфологію умовно можна розділити на цілий ряд типів. Ці типи включають відокремлені кристали цеолітів з адсорбцією, в основному, в мікропорах кристала, впорядковані мезопористі матеріали, такі як MCM-41 [59] з досить однорідними циліндричними мезопорами, і розупорядковані матеріали, такі як активоване вугілля або кремнійові гелі, які представляють собою безліч пористих частинок різних розмірів з мікропорами, мезопорами і макропорами між ними. Пористі адсорбенти можуть містити мікропори з діаметрами менше 1 нм і макропори з 50 нм в діаметрі і більше. Залежно від хімічного складу і структури адсорбенту, існує три визначення для кількості газу або пари,

адсорбованої на твердому тілі: Гіббса (Gibbs excess); Мережі (Net); Абсолютна (Absolute). Перші два визначення вимірюються експериментально з використанням макроскопічних методів. Опис адсорбції мережі можна знайти в [141]. Абсолютна адсорбція являє собою реальну кількість газу в твердій фазі. Абсолютна адсорбція необхідна для термодинамічних обчислень і, природно, фігурує в теоретичних моделях і молекулярних симуляціях.

Вельми успішна теорія, що використовує ізотерми для визначення площі поверхні матеріалу була представлена вперше Brunauer і Emmett в 1935 [142] і 1937 [143]. Інший важливий метод визначення гетерогенності поверхні ґрунтується на калориметричних вимірах енергетичних ефектів адсорбції, які більш чутливі до природи конкретної адсорбційної системи, ніж адсорбційні ізотерми [144-146].

Кінетика і динаміка адсорбції та десорбції. В рамках індустріального використання адсорбентів, часові залежності адсорбції на твердих поверхнях називають кінетикою адсорбції. Дифузія в мікропорах носить характер активованої дифузії, яка часто описується другим законом Фіка (Fick) [147]. Перед тим як сорбенти можуть проникнути в мікропори, їм необхідно подолати поверхневі бар'єри [148]. У загальному випадку, можна сказати, що повне значення кінетичного процесу визначається значенням самого повільного процесу. У першому випадку, адсорбція в найменші пори виключається, оскільки молекули адсорбата занадто великі, щоб проникнути в менші об'єми. Активована дифузія має місце тоді, коли розміри молекул адсорбата лише трохи менші ніж діаметр пор. Далі, при низьких температурах молекули адсорбата не мають достатньо кінетичної енергії щоб проникнути в пори. Активована дифузія підтверджується тоді, коли при вимірюванні ізотерми при більш високій температурі рівноважний час зменшується. У цих випадках, опір поверхні проникненню може відігравати визначальну роль. Морфологію аморфних матеріалів, таких як активоване вугілля, оксиди або кремнійові гелі досі дуже складно визначати. У цьому випадку застосовується проста модель структур, в яких пори представлені у вигляді циліндрів або щілин. Другий головний недолік молекулярних симуляцій

полягає у відсутності повноцінного розуміння природи міжмолекулярних сил [149].

Адсорбційні ізотерми описують покриття поверхні як функцію тиску газу навколо зразка. Найважливішою адсорбційною ізотермою для розгляду феномена адсорбції/десорбції є ізотерма Ленгмюра [150], яка ґрунтується на наступних припущеннях:

- адсорбція локалізована, тобто адсорбовані частинки нерухомі;
- поверхня субстрату насичена при $\theta=1$ ML (моношар), тобто коли зайняті всі місця для адсорбції;
- немає жодних взаємодій між адсорбованими частинками.

В даній роботі був застосований модифікований метод термопрограмованої десорбції, який дозволив визначити не тільки кількість десорбованої домішки при заданій температурі зразка, але й дослідити особливості температурних залежностей кінетики десорбції домішок.

Низькотемпературний десорбційний газоаналізатор. Дослідження сорбційних властивостей і кінетики сорбції.

Низькотемпературна установка, за допомогою якої проводилися дослідження сорбційних властивостей та кінетики насичення газовими домішками пористих зразків в даній роботі, охоплює широкий температурний інтервал досліджень: від 2 до 290 К.

Безпосередньо перед початком досліджень, зразок зважувався, потім містився в вимірювальну комірку. Після чого, комірка зі зразком відкачувалася протягом декількох (іноді десяти) діб вакуумним насосом з метою видалення небажаних газових домішок. Щоб видалити можливу вологу зі зразка, комірка періодично промивалася чистим азотом. На кожному етапі для насичення зразків використовувалися чисті газові домішки азоту, криптону, водню, гелію, неону, в балонах, що підключали до установки (наприклад, використовувався водень з чистотою 99,98% (домішки: $O_2 \leq 0,01\%$ та $N_2 \leq 0,01\%$)). Насичення зразка виконувалося при тисках ~ 1 Торр. Мінімальна температура досліджень обумовлена найменшим тиском насиченої пари досліджуваного газу (наприклад при 7 К рівноважний тиск водню становить $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ Торр, мінімальний вимірюємий тиск: $1 \cdot 10^{-4}$ Торр).

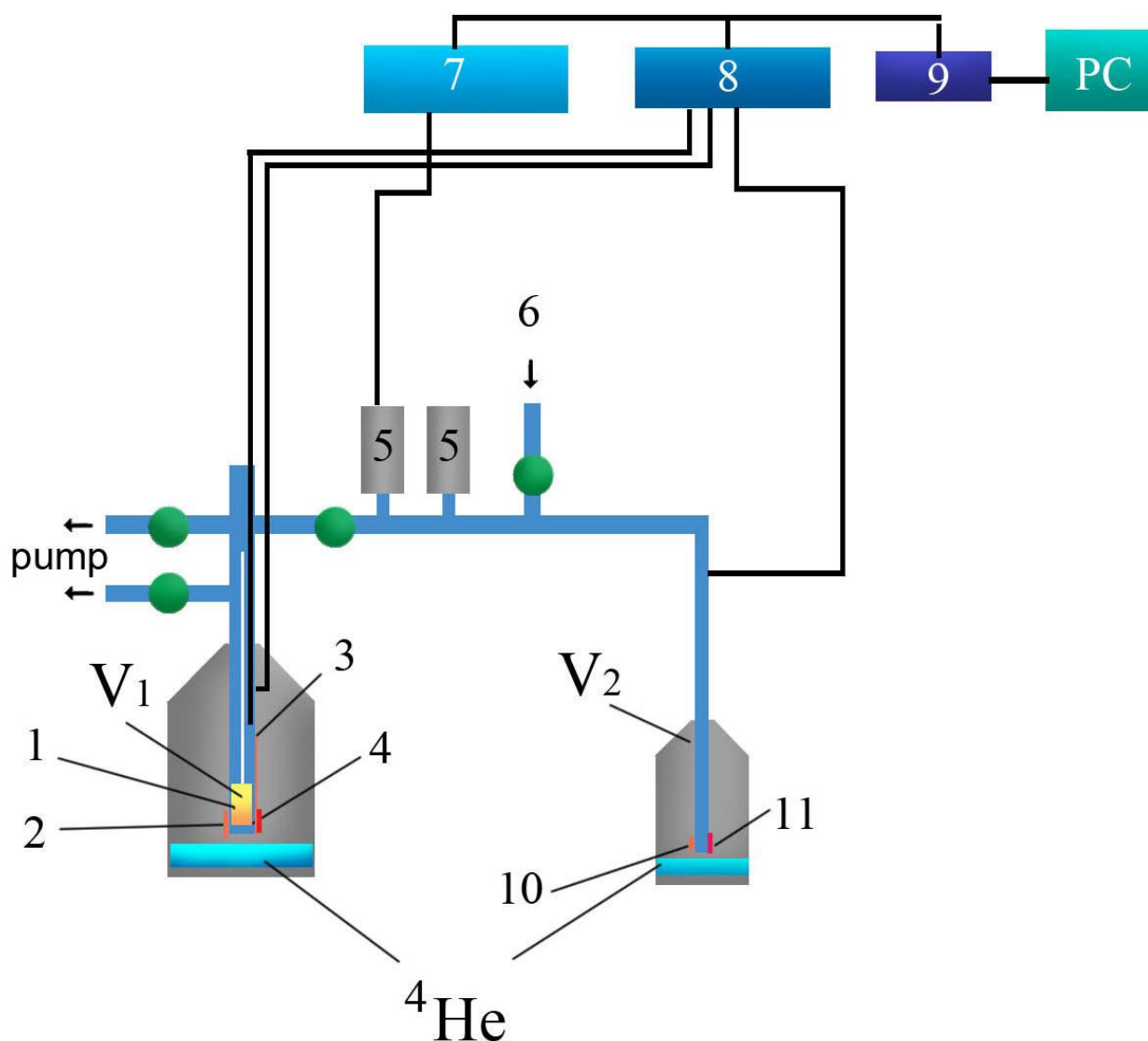


Рис. 2.2. Схема лабораторного стенду для вивчення процесів сорбції-десорбції газів зразками при низьких температурах [151]:

1 - зразок; 2, 3, 10 - нагрівачі; 4, 11 - температурні датчики (кремнієвий діод DT-470); 5 - перетворювачі тиску (MKS Baratron 627B); 6 - напуск газу; 7 - цифровий мультиметр (Keithley 2700); 8 - термоконтролер; 9 - пристрій сполучення (Advantech PCI-1670).

У процесі насичення тиск газу підтримувався в 2,5-3 рази меншим, ніж рівноважний тиск його парів при поточній температурі експерименту. Після того, як частина газу адсорбовувалася зразком, в комірку додавалися додаткові порції газу. При таких умовах насичення зразка не відбувалася небажана конденсація парів або утворення плівки газової домішки на поверхнях зразка і

на внутрішній поверхні комірки. Подача домішки насичення припинялася при досягненні в комірці рівноважного тиску 10^{-2} Торр. Потім комірка герметизувалася, і реєструвалася зміна тиску в процесі десорбції газу зі зразка при поетапному нагріванні. Газоподібна домішка, що виділяється при нагріванні, відбиралася в вакуумований термостатований калібрований об'єм V_2 , тиск в якому визначався за допомогою двох ємнісних датчиків тиску MKS-627, які дозволяють вимірювати тиск від 10^{-3} до 1000 Торр, з похибкою $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ Торр. Відбір газу із зразка не припинявся, поки тиск газу над зразком не зменшувався до 10^{-2} Торр, після чого виконувався перехід до наступного значення температури. Величина кроку нагрівання становила 1 К. Тривалість витримки зразка при стабільному значенні температури визначалася, в основному, швидкістю десорбції газу зі зразка, а також кількістю газу, десорбованого при даній температурі. Так, наприклад, при насиченні воднем досліджуваного у даній роботі МСМ-41, в температурному інтервалі 6,8-40 К середній час витримки зразка при стабільному значенні температури становив 180 хв. Після кожного вимірювального циклу, десорбований газ вилучався з об'єму V_2 .

Вимірювання кінетики адсорбції проводилися подібним чином, з наступною відмінністю: десорбований газ відбирався в калібрований вакуумований об'єм V_2 , в процесі чого фіксували швидкість десорбції газу зі зразка.

2.2. Методика дослідження низькотемпературного теплового розширення

У твердих тілах, потенціал, в якому знаходиться атом, є асиметричним завдяки електростатичним силам його сусідів, і виглядає приблизно як на рис. 2.4. При низьких температурах амплітуди атомних коливань навколо їх рівноважних позицій r_0 дуже малі. У результаті можна отримати коефіцієнт теплового розширення [152]:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left[\frac{\partial L}{\partial T} \right]_p \quad (2.1)$$

який дійсно наближається до нуля при $T \rightarrow 0$.

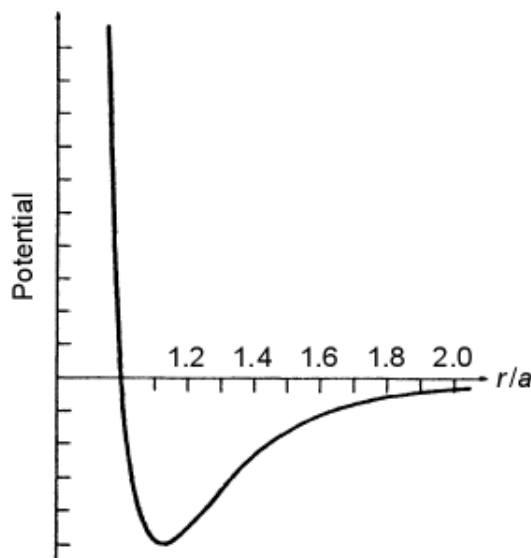


Рис. 2.3. Типовий потенціал, в якому знаходяться атоми або іони в комірці кристалічної решітки, як функція відстані r між ними (нормалізований до параметру комірки a).

Коли температура зростає, теплові коливання атомів зростають, при цьому збільшується асиметричність, або "ангармонізм" коливань. Таким чином матеріал розширюється зі збільшенням температури.

Для вимірювання коефіцієнта теплового розширення, як правило використовують ємнісний датчик переміщення через його високу чутливість (до 0,1 нм) і простоту. У таких пристроях (дилатометрах), зміна довжини зразка передається на рухому частину конденсатора, що приводить до зміни ємності. Детальний опис дилатометра з використанням ємнісного датчика переміщення, який може вимірювати теплове розширення зразків в інтервалі 4-300 К можна знайти в [153].

Дослідження коефіцієнта лінійного теплового розширення зразків в даній роботі були проведені на низькотемпературному ємнісному дилатометрі. Низькотемпературна частина дилатометра, що складається з вимірювальної комірки і вимірювача малих переміщень, показані на рис. 2.4:

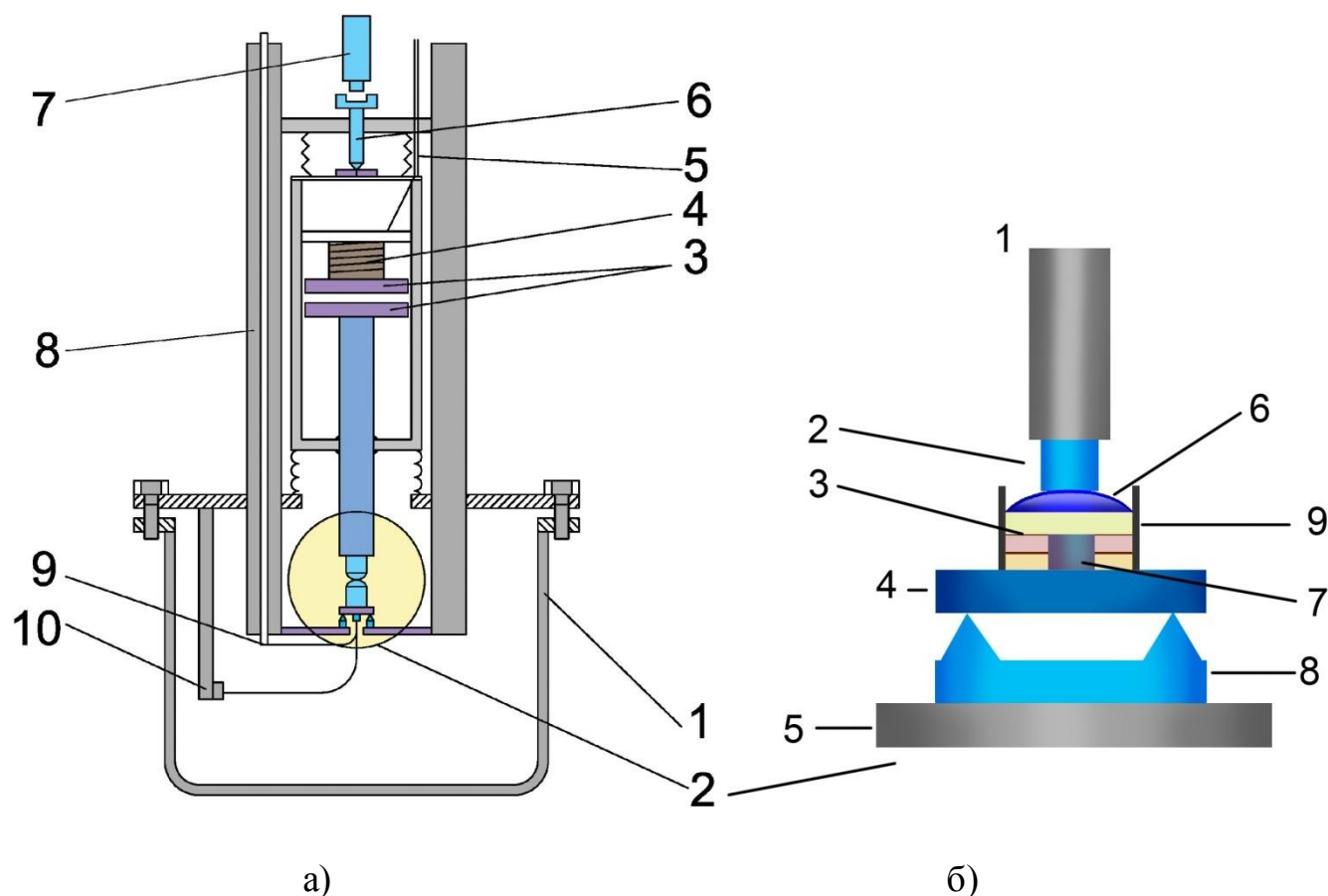


Рис. 2.4. а) Схематичне зображення низькотемпературної частини дилатометра [154]:

- (1) вакуумний стакан;
- (2) вимірювальна комірка;
- (3) ємнісний сенсор малих переміщень;
- (4) високочастотний генератор;
- (5) коаксіальний фідер;
- (6) мікрометричний гвинт;
- (7) поворотний шток;
- (8) вакуумпровід;
- (9) тепловий ключ;
- (10) хладопровід із блоком нагрівача і термометра;

б) вимірювальна комірка:
 (1) шток вимірювача малих переміщень;

- (2) сапфіровий наконечник штока вимірювача малих переміщень;
- (3) алюмінієва прокладка;
- (4) сапфіровий предметний столик дилатометра;
- (5) предметний столик;
- (6) півсфера з сапфіру;
- (7) досліджуваний зразок;
- (8) сапфірове підставка предметного столика дилатометра;
- (9) тефлонова центруюча прокладка

Дилатометр був сконструйований так, що всі елементи, які можуть впливати на вимірювані значення коефіцієнта лінійного теплового розширення зразка, перебували у ванні з рідким гелієм при постійній температурі, і не могли впливати на результати вимірювань. З метою збільшення точності вимірювань сенсор малих переміщень (3) (див. рис. 2.4 (а)) і високочастотний генератор (4) також перебували при температурі рідкого гелію. Температура зразка була виміряна кремнійовим напівпровідниковим термометром (Lake Shore DT-470). Необхідна температура зразка була забезпечена тепловим ключем (9), що представляє собою капіляр, який в разі потреби був заповнений рідким або газоподібним гелієм, і мідним хладопроводом (10), що мав хороший тепловий контакт з гелійовою ванною, а також оснащений нагрівачем і термометром. Теплова ізоляція була забезпечена за допомогою знаходження зразка в вакуумі близько 10^{-6} Торр. Спрощене зображення вимірювальної комірки дилатометра показано на рис. 2.4. Елементи (1), (2), (5), (8) (див. рис. 2.4 (б)) перебували при постійній температурі гелійової ванни. Елементи термометричного блоку, що складається з вимірювального термометра, термометра для підтримання температури і нагрівача зразка, були встановлені на столику (4) дилатометра і мали хороший тепловий контакт із ним. Досліджуваний зразок (7) був розташований на такому ж столику. Температурна різниця між верхньою і нижньою частинами зразка контролювалася диференціальною термопарою (золото-залізний сплав - мідь), що вимірювала температурну різницю між дилатометричним столиком зразка (4) і тонкою плівкою алюмінієвої фольги (3), яка була розташована між верхівкою зразка і сапфіровою лінзою (6), і мала товщину 0,02 мм і ширину 7 мм. Правильне розміщення маленького зразка монокристала на столику і центрування сапфірової лінзи відносно зразка було забезпечено за допомогою спеціальної тефлонової втулки (9). Теплова розв'язка предметного столика дилатометра з іншими елементами, так само як і сенсора малих переміщень, була забезпечена за допомогою точкових контактів сапфір-сапфір. Такі контакти, як правило, часто використовують в дилатометрах зважаючи на високу твердість і теплопровідність монокристалічного сапфіру [155, 156]. Це забезпечує необхідну жорсткість і велику теплопровідність, з одного боку,

через що температурний градієнт в товщині сапфірових лінз може вважатися незначним, а з іншого боку, вся температурна різниця між зразком і фіксучими елементами сконцентрована в точках контактів сапфір-сапфір. В результаті, шток і кріплення комірки під час експерименту знаходяться при постійній температурі гелійової ванни і не впливають на вимірюване подовження. Відповідно до [155] коефіцієнт теплового розширення монокристалічного сапфіру в напрямку $\sim 60^\circ$ відносно гексагональної осі дорівнює всього лише $\alpha = 1,2 \cdot T^{2,2} \cdot 10^{-11} \text{ K}^{-1}$ при низьких температурах. У напрямку вздовж осі це значення має бути ще менше. Таким чином, з метою мінімізації теплового розширення сапфірових компонент, вони були вирізані з монокристала штучного сапфіра так, щоб напрямок вимірювання теплового розширення зразків збігався з напрямком гексагональної осі сапфірового монокристала. Щоб визначити реальний внесок в теплове розширення сапфірових елементів і алюмінійової фольги, були проведені додаткові дослідження, які показали що цей внесок нижче роздільної здатності установки.

Чутливим елементом дилатометра до малих переміщень служив ємнісний сенсор, який включено в ланцюг польового транзистора. Блок, що складається з сенсорів малих переміщень і генератора, перебував при постійній температурі в ванні з рідким гелієм. Стабільність генератора була близько $2 \cdot 10^{-8}$ протягом декількох годин при робочій частоті близько 30 МГц, зважаючи на високу добротність резонатора при температурі рідкого гелію. Калібрування дилатометра було проведено безпосередньо перед кожною серією вимірювань двома способами: 1) механічно змінюючи зазор ємнісного датчика малих переміщень за допомогою мікрометричного гвинта (рис. 2.4 а, (6)); 2) вимірюючи теплове розширення спеціального зразка чистої міді (чистота міді 99,999%). Під час проведення калібрувальних вимірювань не спостерігалось ніякого впливу на теплове розширення елементів конструкції дилатометра у всьому температурному інтервалі 2-290 К. Максимум чутливості дилатометра склав $2,6 \cdot 10^{-10}$ см/Гц. Висока роздільна здатність дилатометра ($2 \cdot 10^{-9}$ см) обумовлена не тільки високою стабільністю генератора, але також специфічними заходами, прийнятими для збільшення теплової і вібраційної

стабільності всієї системи в цілому. Зміну довжини зразка було визначено як при збільшенні, так і при зменшенні температури. Під час експерименту тиск штока на зразок був близько 1 г/см^2 . Коефіцієнт лінійного теплового розширення α був отриманий як похідна подовження зразка $\Delta L/L$.

$$\alpha(T_s) = -\frac{\Delta F}{\Delta T l_0 K(F_s)} \quad (2.2) \text{ , де}$$

α – коефіцієнт лінійного теплового розширення;

ΔF – зміна частоти; ΔT – зміна температури; l_0 – довжина зразка; $K(F_s)$ – функція чутливості дилатометричного сенсора від середньої частоти F_s ; T_s – середня температура.

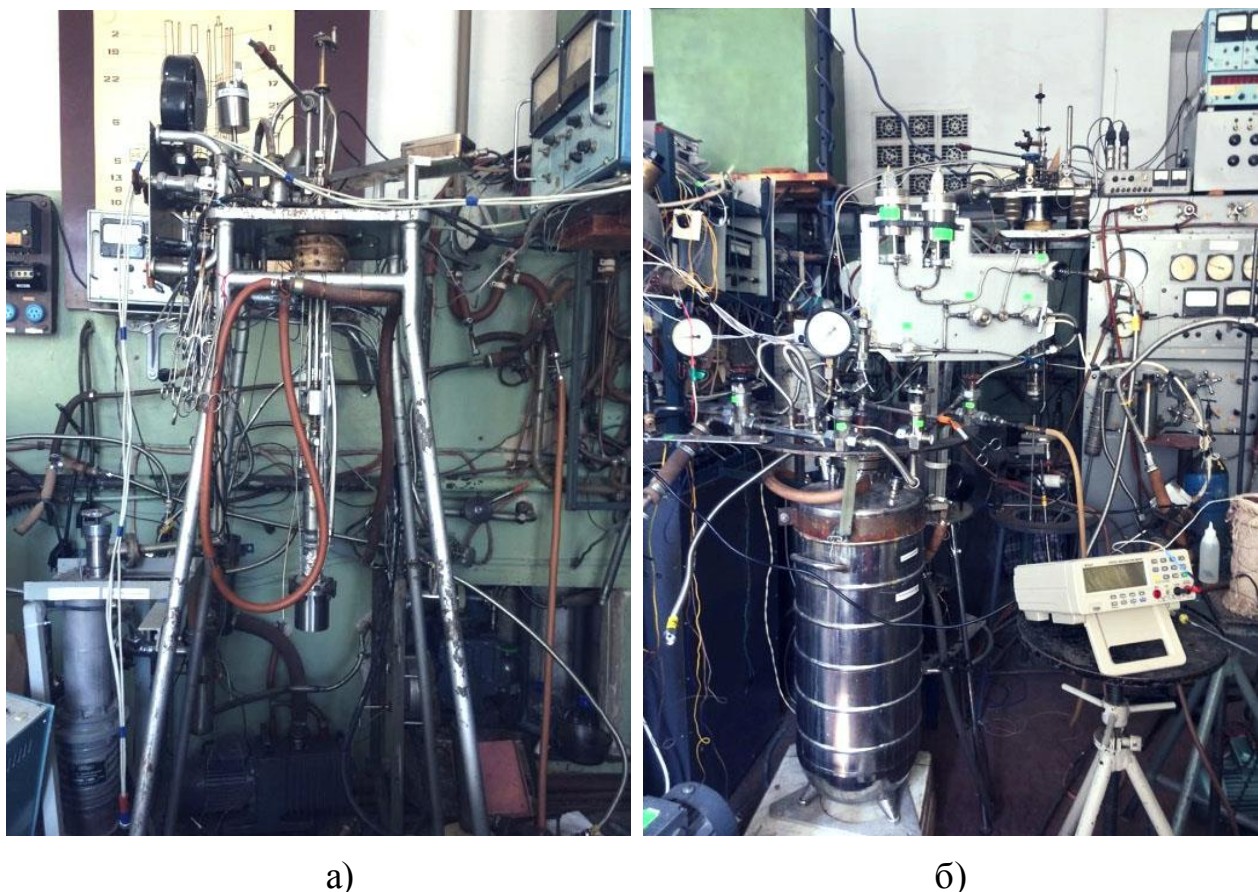


Рис. 2.5. Фотографії а) дилатометра, вид оболонки із вимірювальною коміркою, зовнішній кріостат знятий; б) низькотемпературного десорбційного газоаналізатора, за допомогою яких були виконані дослідження даної дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ВІДНОВЛЕННЯ НА СОРБЦІЙНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ ГРАФЕНА

3.1. Вплив температури відновлення на структуру та сорбційну ємність оксиду графена

Для дослідження впливу температури відновлення на сорбційні і структурні властивості оксиду графена були приготовлені зразки вихідного оксиду графіта і п'ять зразків термічно відновлених при різній температурі оксидів графена [1]. Вихідний оксид графіту (GtO) був приготовлений з графітового порошку (Sigma-Aldrich) в крижаній ванні модифікованим методом Хаммерса, з використанням сильних окисних агентів NaNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 [29, 41]. 170 мл концентрованої H_2SO_4 було додано в суміш NaNO_3 (3,75 г) і графітових пластивців (5,0 г). Суміш була охолоджена в крижаній ванні і перемішувалася протягом 30 хвилин. Потім в суміш був повільно доданий KMnO_4 (25 г), після чого все перемішувалося ще 30 хвилин. Отриману суміш потім нагріли до $35\text{ }^\circ\text{C}$ і перемішували протягом двох годин. Після цього, повільно додали 250 мл води і 30% H_2O_2 (20 мл). Суміш перемішувалася протягом години і відфільтровувалася. Одержаний порошок був багаторазово промитий 400 мл $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1:10) і висушений. Термічна ексfolіація порошку GO (в порціях по 300 мг) була проведена при різних температурах (200, 300, 500, 700 та $900\text{ }^\circ\text{C}$) протягом 15 хвилин в середовищі аргону. Отримані графеноподібні матеріали були промарковані: TRGO-200, TRGO-300, TRGO-500, TRGO-700 і TRGO-900.

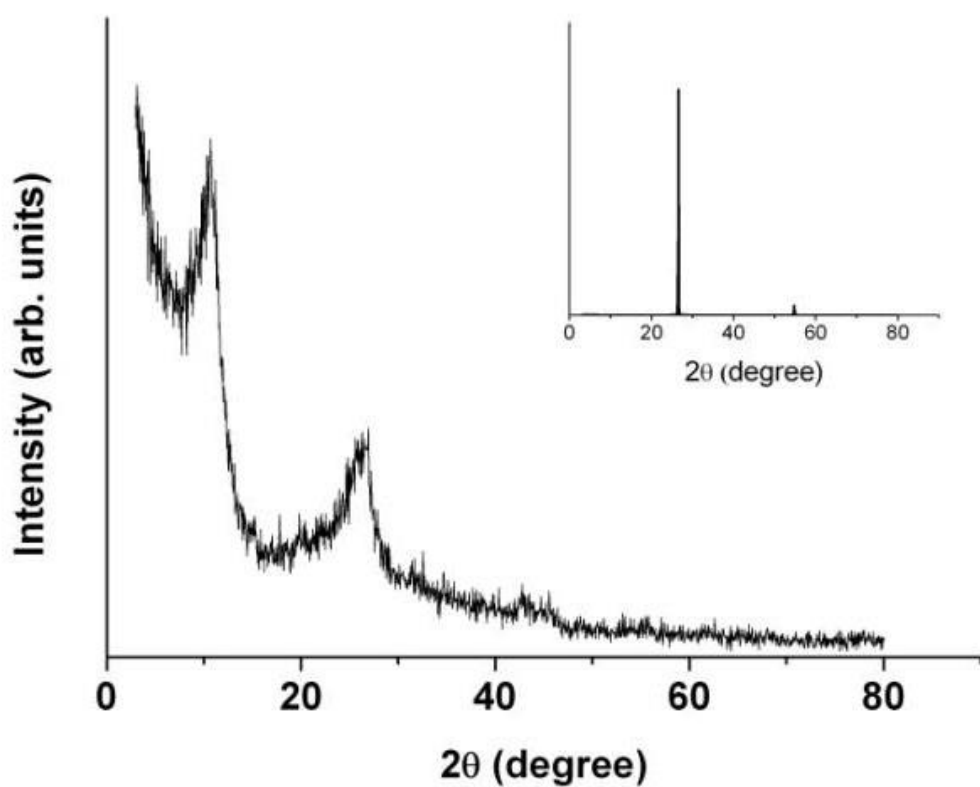
Була проведена повна характеристика GtO і TRGO матеріалів за допомогою трансмісійного (просвічуючого) електронного мікроскопа (TEM) JEOL -2000 FXII. Дослідження за допомогою рентгенівської дифракції (XRD) були проведені на Bruker AXS D8 Advance diffractometer з використанням $\text{CuK}\alpha$ випромінювання. Мікро Раманівська спектроскопія була виконана на HORIBA Jobin Yvon спектрометрі (model HR 800 UV, довжина хвилі лазера збудження 532 нм). Були розглянуті від трьох до чотирьох

характерних спектрів різних ділянок зразка кожного матеріалу. XPS аналіз був виконаний на ESCA Plus Omicron спектрометрі, обладнаним Mg анодом (1253,6 eV) 150 Вт, (15 мА, 10 кВ). При необхідності, позиції енергії зв'язку були скориговані шляхом установки ароматичного вуглецевого зв'язку при 284.5 eV. Термогравіметрія (TGA) була виконана за допомогою Setaram balance, model Setsys Evolution в інертній атмосфері N_2 з постійним кроком нагріву $10\text{ }^{\circ}\text{C хв}^{-1}$.

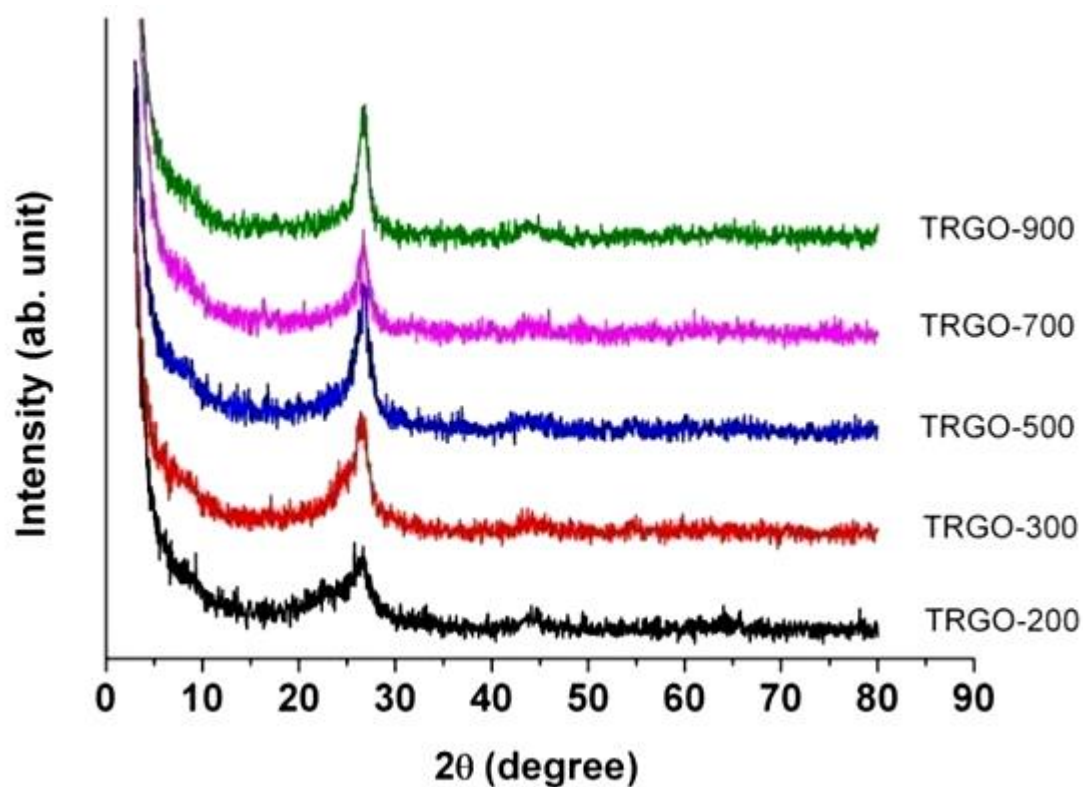
Термічно відновлений оксид графіту (TRGO). XRD залежності на рис. 3.1 показують, що окислення графіту методом Хаммерса призводить до високого ступеня неупорядкованості і втрати кристалічної структури графіту. Це видно з розширення і зменшення інтенсивності (002) дифракційного піку при $2\theta=26,7^{\circ}$. Крім того, зсув піку (002) в $2\theta=25,6^{\circ}$ і піку (001), що з'являється при $2\theta=10,3^{\circ}$, говорить про зміни міжшарової відстані від 3,4 Å в вихідному графіті до 8,6 Å в оксиді графіту. Дані зміни викликані інтеркаляцією води, яка проникла в простір між графітовими шарами, а також включенням кисневмісних функціональних груп (далі oFGs) в графенову решітку під час бурхливого процесу окислення [157, 158].

Як показано на рис. 3.1 (б), під час процесу термічного нагріву зникає пік (001), в той час як пік (002) переходить в позицію, типову для графіту ($2\theta=26,7^{\circ}$). Це може бути пов'язано з видаленням інтеркальованої води, видаленням oFGs і частковим відновленням sp^2 решітки [168-160]. В процесі термічного нагріву пік (002) не відновлює свою первісну інтенсивність і ширину, що вказує на хорошу ступінь ексfolіації GtO під час термічної обробки.

При термічній обробці понад $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ пік (002) не зазнає значних змін, ні в розташуванні, ні по ширині, що дозволяє припустити, що графенові шари оброблених матеріалів мають подібний міжшаровий простір і схожу товщину упаковки. Однак, (002) піки зразків, отриманих при 200 і $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ трохи ширше, і з'являються нижче значень 2θ (26,4 і 26,5 відповідно), що показує, що деяка кількість інтеркальованої води і/або oFGs все ще присутні і не були повністю видалені.



(a)



(б)

Рис. 3.1. XRD залежності а) GtO (вставка: об'ємний графіт і б) TRGO матеріали, відновлені при різних температурах.

ТЕМ аналіз показує, що термічна обробка приводить до ексфоліації оксиду графіту. TRGO матеріали складаються з площин графену з малим числом шарів (1-10), розміри яких обмежені декількома мікрометрами (рис. 3.2). Базисні площини всіх матеріалів, оброблених при $T < 700$ °С, в повному обсязі впорядковані і не виявляють морфологічних відмінностей. Що стосується матеріалів, отриманих при 900 °С, вони мають більше складок і ознак пошкодження на краях пластів. Ймовірно, видалення води в процесі ексфоліації більш агресивно при цій температурі, внаслідок чого більш інтенсивно руйнується вуглецева структура. Однак, цей факт практично не впливає на XRD спектри. Можливо, високі температури компенсують цей ефект завдяки частковому відновленню sp^2 решітки.

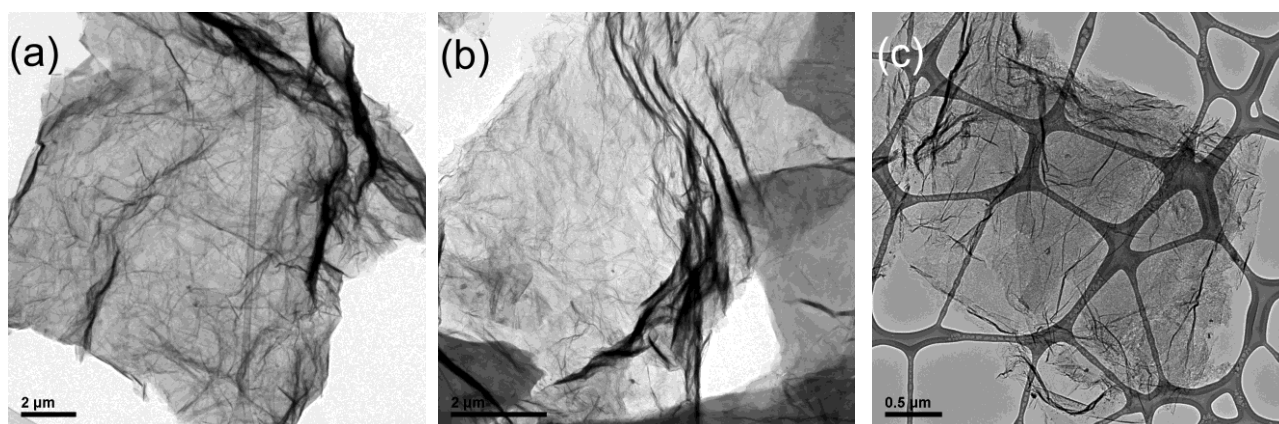


Рис. 3.2. ТЕМ мікрофотографії відновлених графенових матеріалів: а) TRGO-200; б) TRGO-700; в) TRGO-900.

Типові поверхні TRGO матеріалів після термічної обробки показані на рис. 3.3 (оптична мікроскопія). Гофрування TRGO при 200 °С підтверджує ушкодження поверхні, яке викликане видаленням інтеркальованої води і oFGs під час відпалу. Поверхня значно більш гладка в матеріалі, отриманому при 900 °С (рис. 3.3 (б)), що відповідає відновленню sp^2 структури і відповідної релаксації механічних напружень.

Передбачається, що додатково до видалення інтеркальованих молекул води під час термічного відновлення, графенові матеріали зазнають структурні зміни зважаючи на втрату кисню (див. Raman і XPS спектри). Raman спектр оксиду графіту (рис. 3.4) показує характерну G -моду при 1580 cm^{-1} , яка вкрай

чутлива до коливань вуглецевої sp^2 площини [161, 162], і сильну (яскраво виражену) D-моду при 1350 см^{-1} , що відповідає коливанням sp^3 -гібридизованих атомів вуглецю.

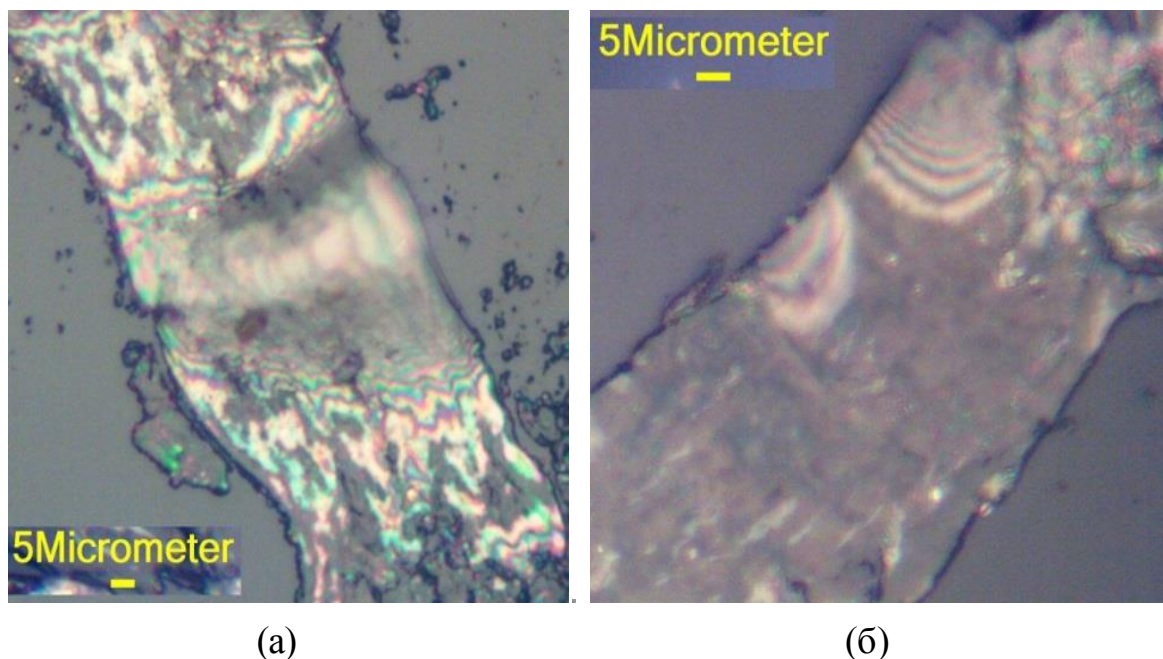


Рис. 3.3. Фрагменти TRGO матеріалів відновлених при: (а) $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ - гофрована поверхня після випаровування інтеркальованої води; (б) $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ - гладка поверхня після високотемпературного нагріву.

Це ідентифікує високу кількість структурних дефектів, які можуть бути пов'язані з кисневими функціональними групами, що приєднані до базової вуглецевої площини, і іншими дефектами, що утворилися під час різкого окислення. Двовимірний (2D) мод при частоті 2681 см^{-1} менш інтенсивний в порівнянні з D і G модами.

Після термічного відновлення, співвідношення I_D/I_G характеризує спад структурного розупорядкування графенових матеріалів. Це може бути пов'язано з видаленням oFGs і частковим відновленням sp^2 решітки. Це підтверджується значним збільшенням інтенсивності двовимірної моди (при 2700 см^{-1}) після процесу відновлення [163-165]. Також можливо очікувати збільшення середнього розміру sp^2 областей в залежності від умов термічної обробки.

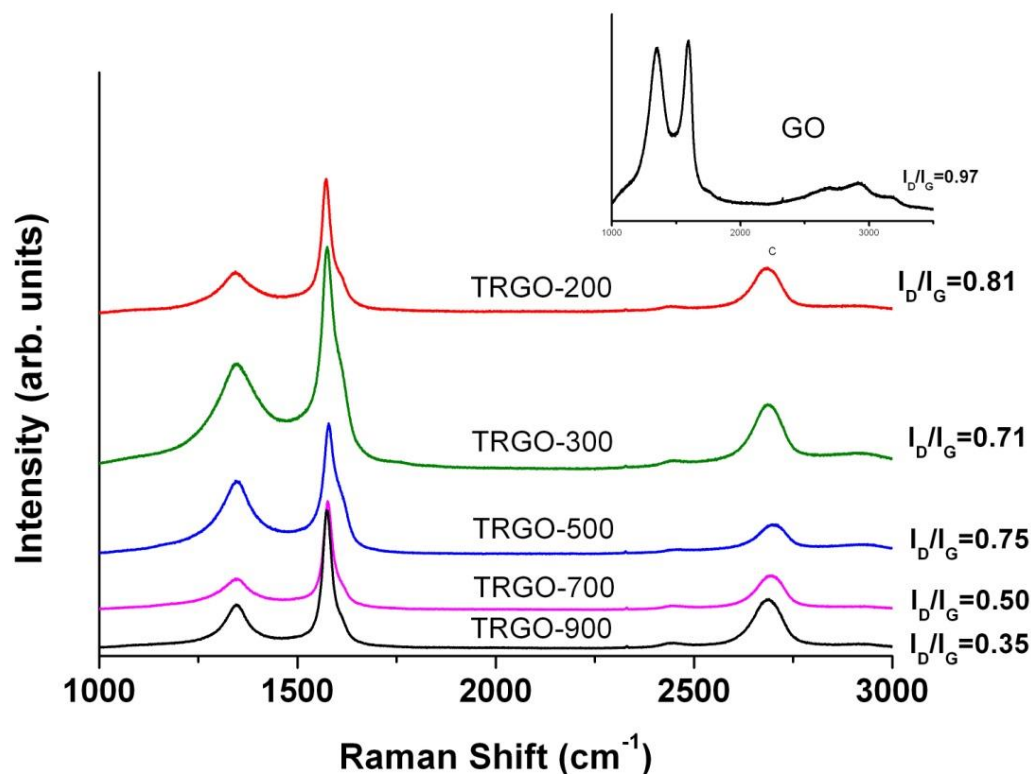


Рис. 3.4. Raman спектри термічно відновлених графенокислих матеріалів. Вставка: Raman спектр оксиду графіту.

XPS аналіз є ще одним доказом високого ступеня відновлення, одержаного при термічній обробці. Атомне відношення O/C, обчислене з XPS спектра: 0,35 (GtO); 0,13 (TRGO-200); 0,11 (TRGO-300); 0,06 (TRGO-500); 0,04 (TRGO-700) і 0,03 (TRGO-900). Значне зменшення O/C ат. відношення під час термічної обробки є показником успішного процесу термічного відновлення/видалення кисню. XPS аналіз також дає інформацію про тип кисневих функціональних груп, які залишилися в графеновій структурі. C1s XPS спектри GtO і TRGO матеріалів показані на рис. 3.5. Залежність C1s спектра містить шість компонентів: вуглецеві атоми в неокисленій sp^2 структурі при 284,6 eV, вуглецеві атоми в sp^3 структурі (285,5 eV), C-O групи спирту/ефіру/епоксидної смоли (286,6 eV), C=O карбонільні групи (287,8 eV), O-C=O групи карбонової кислоти/ефіру (289,2 eV), і $\pi - \pi^*$ змішаний сигнал (290,5 eV), типовий для sp^2 гібридизованого вуглецю. C1s спектр термічно відновленого матеріалу значно відрізняється за типом кисневих функціональних груп від вихідних GtO матеріалів. Сигнали,

відповідні кисень-пов'язаному вуглецю, значно зменшуються під час відновлення, і практично зникають для матеріалу, відновленого при 900 °С. Однак, кисневмісні функціональні групи все ще присутні в цьому матеріалі (див. C1s спектр в таблиці 3.1, де показані кількості кожного компонента для всіх матеріалів). C=C компонента збільшується під час термічного відновлення, що вказує на більшу кількість sp^2 областей. Вміст sp^3 C-C областей збільшується під час термічного відновлення нижче 500 °С в експерименті і зменшується вище цієї температури.

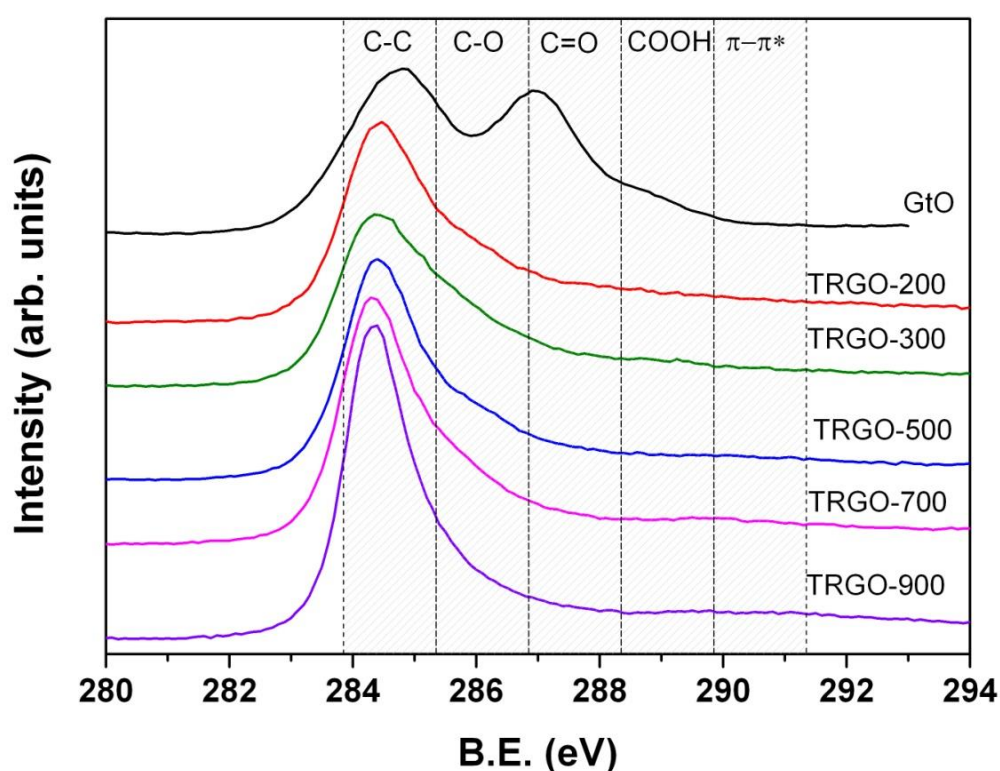


Рис. 3.5. C1s спектр високої роздільної здатності GtO і TRGO матеріалів.

Цілком можливо, що під час термічного відновлення має місце конкуренція між різким видаленням oFGs, що пошкоджує структуру, і відновленням sp^2 решітки. В цьому випадку, для компенсації завданих ушкоджень необхідні температури понад 500 °С. Високе зростання вмісту $\pi - \pi^*$ зв'язків явно вказує, що число sp^2 областей збільшується в процесі термічної обробки. Число oFGs значно зменшується після відновлення, ефект є більш вираженим для карбонільних і карбоксильних груп.

Термогравіметричний аналіз (рис. 3.6 і таблиця 3.2) підтверджує результати XPS. Нижче 120 °С GtO значно втрачає вагу, що асоціюється з видаленням фізично сорбованої води. Найбільша втрата ваги спостерігається при T=120-300 °С, і, можливо, пов'язана з декомпозицією лабільних кисневих груп (епоксидних, гідроксильних, карбоксилатних, ангідридних) або лактонових груп [166]. Втрата ваги при T=300-500 °С може вказувати на видалення більш стабільних кисневих карбонільних C=O груп. При температурі понад 500 °С починає грати роль піроліз вуглецевого скелета, що збільшує втрату матеріалу. При нагріванні до 900 °С повна втрата ваги складає близько 70%. Для порівняння, TRGO матеріали мають більшу термічну стабільність, ніж GtO.

Таблиця 3.1

Кількісний аналіз вуглецевих компонентів в C1s XPS спектрі GtO і TRGO матеріалів (ат.%)

	C=C	C-C	C-O	C=O	O-C=O	$\pi-\pi^*$
GtO	29,92	18,85	15,69	25,30	10,22	0,02
TRGO-200	43,89	27,41	10,47	11,17	5,57	1,5
TRGO-300	43,32	20,34	16,48	10,52	7,39	1,94
TRGO-500	46,47	32,54	7,84	5,93	6,14	1,09
TRGO-700	60,12	13,65	9,71	10,74	2,84	2,94
TRGO-900	62,03	14,53	12,23	6,709	2,22	2,28

Вони показали меншу втрату ваги при нагріванні до 900 °С (38; 20,8; 18,8; 8 і 3% в TRGO-200, TRGO-300, TRGO-500, TRGO-700 і TRGO-900, відповідно). Найменша втрата ваги спостерігалася для матеріалів, відновлених понад 700 °С, що пов'язано з відсутністю більшості оксидних функціональних груп і узгоджується з попередніми результатами XPS. Більш того, матеріали, відновлені при температурі понад 700 °С, практично не містять адсорбованої

води. Зменшення міжшарової відстані, що спостерігається в XRD дослідженнях, і ефективне відновлення sp^2 мережі (XPS і Raman дані) можуть перешкоджати поглинанню води цими матеріалами.

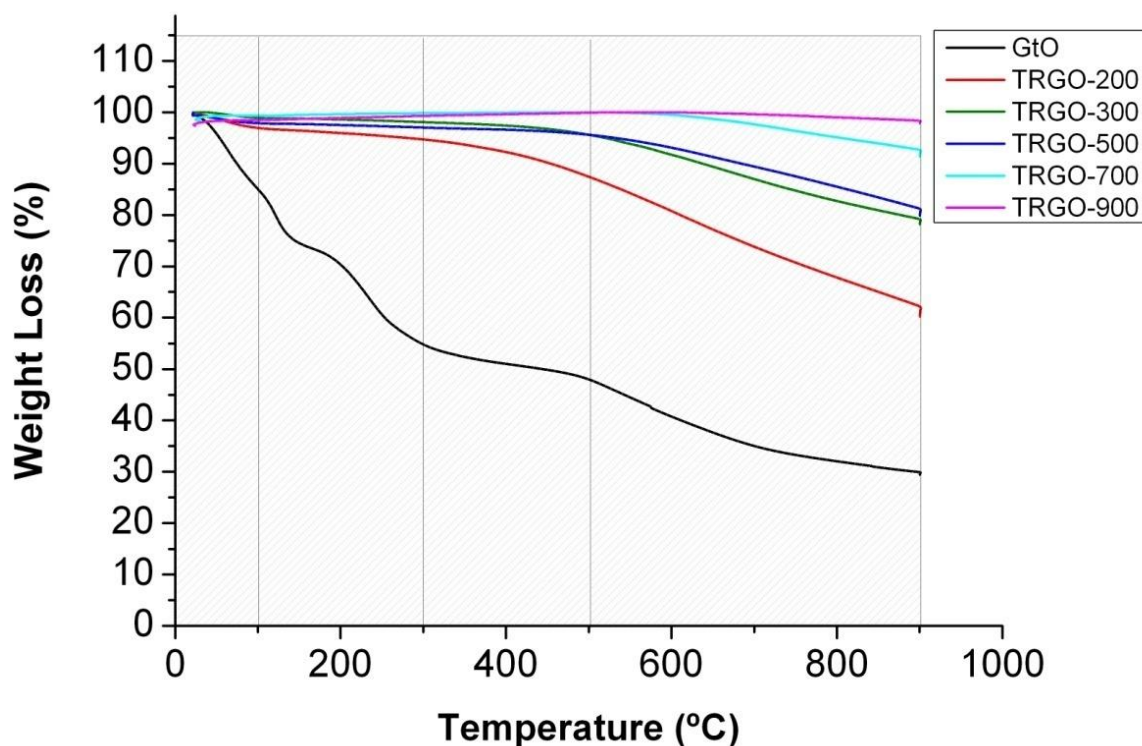


Рис. 3.6. Результати TGA досліджень GtO і TRGO матеріалів. TRGO матеріали мають поліпшену термічну стабільність.

Таблиця 3.2

TGA втрата ваги (wt.%) GtO і термічно відновлених графеноксидних матеріалів.

	< 120 °C	120-300 °C	300-500 °C	500-900 °C
GtO	19.62	25.55	6.83	18.1
TRGO-200	3.31	1.95	7.28	25.46
TRGO-300	1.14	0.76	2.47	16.46
TRGO-500	2.21	0.73	1.43	14.41
TRGO-700	0.69	0	0	7.33
TRGO-900	1.46	0	0	1.53

Сорбційні властивості.

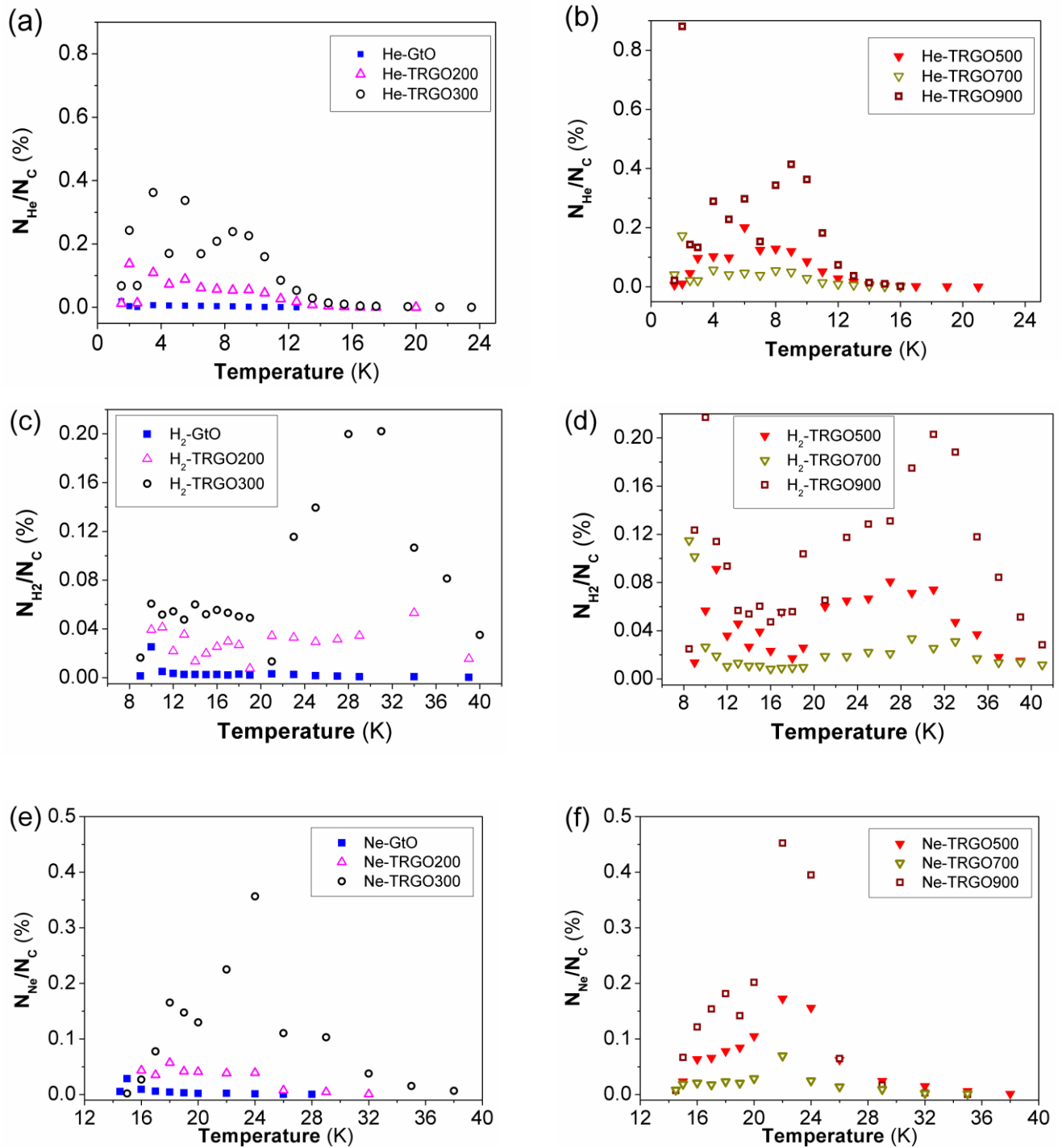
Сорбційні властивості термічно відновлених GO матеріалів були досліджені в температурному інтервалі $T=2-290$ К [1]. Температурні залежності кількості газових домішок, які були десорбовані з GO і TRGO, показані на рис. 3.7. Питомі кількості десорбованих газових домішок показані на рис. 3.8 і таблиці 3.3. Кількість десорбованих домішкових частинок (атомів і молекул) N_d нормалізовано до повної кількості атомів вуглецю в зразку.

З рис. 3.8 видно, що найвищі концентрації домішок отримані для зразків, насичених гелієм. Це може бути пов'язано з кращим співвідношенням діаметра атомів гелію і характерним розміром пор. Атоми гелію, які мають маленькі розміри, можуть проникати в міжшаровий простір оксиду графена через структурні вакансії в вуглецевій поверхні, які вже з'являються у зразка, нагрітого до 300 °С. Цей висновок підтверджується тим фактом, що сорбція великих атомів криптону набагато слабша для зразків TRGO-300. Варто зазначити, що процеси адсорбції-десорбції газових домішок зразком були повністю оборотні: повні об'єми адсорбованих і десорбованих домішок збігалися в межах похибки експерименту, що характерно для процесів фізичної сорбції.

Вихідний оксид графіту мав найменшу сорбційну ємність по відношенню до всіх досліджених газів. Це узгоджується зі спостереженою високою кількістю інтеркальованої води і наявністю oFGs в цьому матеріалі, що могло блокувати пори. Термічне відновлення покращує сорбційну ємність зразків навіть при найнижчих температурах обробки. У порівнянні з GtO, термічна обробка при 200 і 300 °С збільшує сорбційну ємність до десяти разів у TRGO-200 і до сорока разів у TRGO-300. Як сказано раніше, нижче 300 °С інтеркальована вода і лабільні oFGs були видалені з графенових шарів. Декомпозиція oFGs також видаляє вуглецеві атоми з вуглецевої решітки, що утворює структурні пошкодження графенових листів. Потім, різке вивільнення CO або CO₂ газів з графенових листів викликає ексfolіацію вуглецевих площин. Заблоковані пори звільняються, і нові порожнини і дефекти (вакансії) утворюються при поділі вуглецевих площин. Приблизно 65% маси оксиду графіту були втрачені під час процесу відновлення/ексfolіації,

залишаючи дефекти решітки по всьому графеновому листі. При обробці вище 300 °C також виявляється вплив на більш стабільні oFGs, що приводить до формування графенової структури з великим числом дефектів, що, в свою чергу, підвищує сорбційну ємність. Однак, сорбційна ємність матеріалів, оброблених при 500 і 700 °C, зменшується (рис. 3.8). При $T = 500$ °C інші фактори, такі як піроліз вуглецевого матеріалу, з втратами маси близько 80%, починають діяти поряд з частковим відновленням sp^2 решітки [167]. Нагрівання до 700 °C видаляє oFGs і значно зменшує міжшарову відстань. У той же час, це відновлює графенову решітку. Одержаний матеріал більш впорядкований, і, таким чином, має меншу сорбційну ємність, можливо, при цій температурі формуються макропори, і кількість доступних для сорбції порожнин зменшується. Більш того, розмір пор збільшується, і, таким чином, кількість пор, які непорівнянні до розміру молекул газу, зростає. Це знижує сорбційну ємність. Подібним чином, термічна обробка при 900 °C призводить до видалення oFGs, часткового відновлення sp^2 мережі і одночасного піролізу вуглецевих матеріалів. При цій температурі інтенсивно відбувається часткове розкладання вуглецевої структури (більше 90% масових втрат), в результаті чого виникає більше число топологічних дефектів на графенових листах. Крім того, короткочасна теплова обробка не в змозі забезпечити більш високу ступінь відновлення sp^2 мережі. Це дозволяє молекулам газових домішок заповнювати нові утворені дефекти і міжшарові пори, тобто внутрішній простір між складками і листами графенової структури, куди вони можуть проникати не лише через відкриті крайові ділянки, але і безпосередньо в згенеровані отвори, тріщини і складки в площинах. Ці дефекти забезпечують додаткові місця для частинок газових домішок, і, таким чином, збільшують сорбційну ємність зразка, термічно обробленого при 900 °C (рис. 3.8). Ймовірно, великі пори формуються при цій високій температурі, що полегшує доступ домішки газу до внутрішніх пор і збільшує сорбційну поверхню зразка. Це узгоджується з низькоенергетичними піками десорбційних діаграм, які найбільш виражені для маленьких домішок He і H_2 (рис. 3.7 b і d). Більш того, результати Nuh S. H. [167] показують, що деякі макропори в зразках,

оброблених при 900 °C, частково можуть містити С-О групи, що узгоджується зі збільшеним вмістом С-О груп (див. XPS на рис. 3.5 і таблиці 3.1).



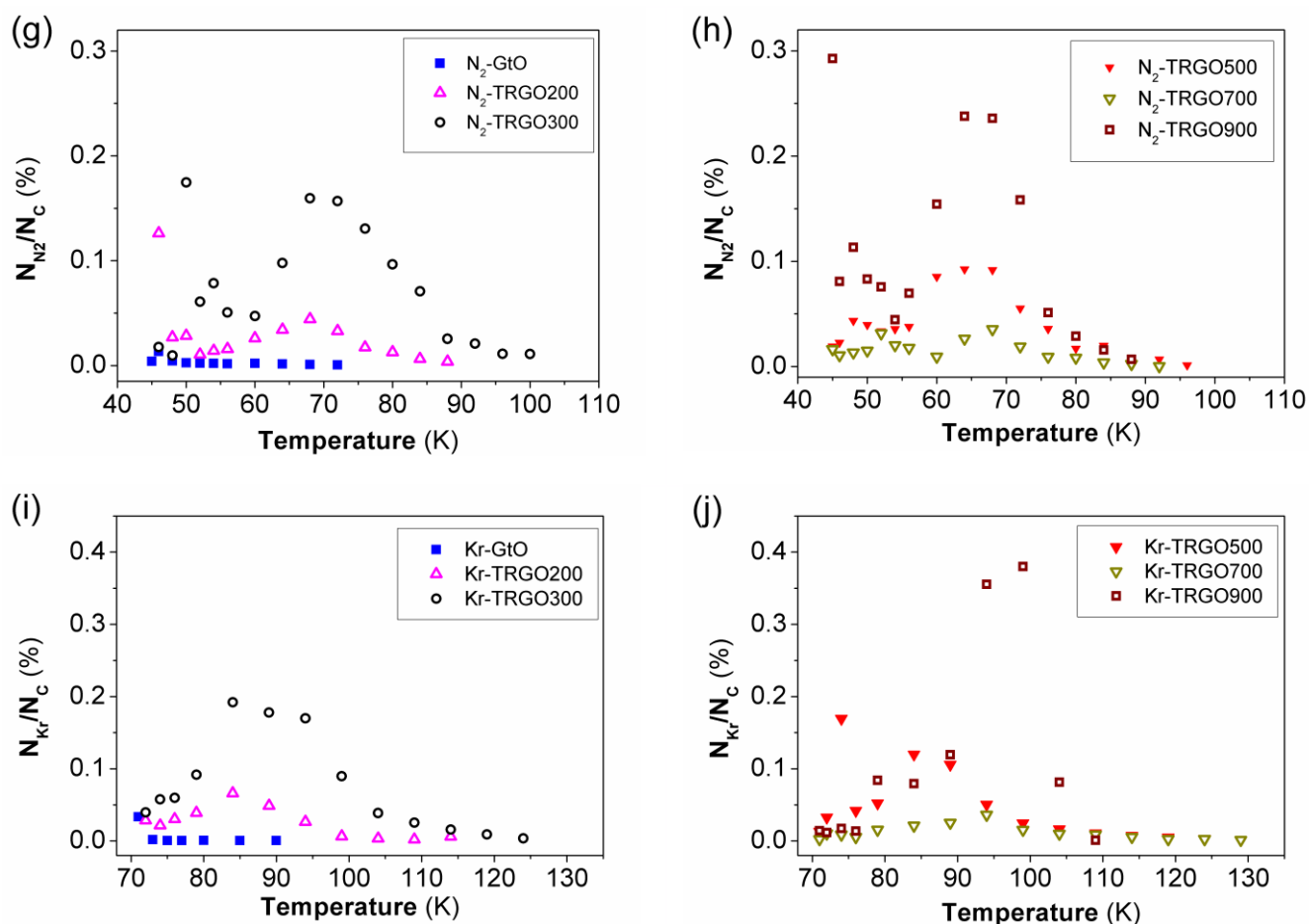


Рис. 3.7. Температурні залежності відносних кількостей а), б) гелію; с), d) водню; е), f) неону; g), h) азоту; i), j) криптону, десорбованих із зразків GtO (■), TRGO, відновлених при 200 °C (▲), 300 °C (○), 500 °C (▼), 700 °C (▽) і 900 °C (□).

В результаті, зменшується міжшарова відстань, також, завдяки формуванню зовнішніх макропор, відкривається доступ до внутрішніх, раніше недоступних нано- та мікропор, це призводить до того, що у загальному співвідношенні ефективний діаметр пор зменшується. Внаслідок цього, пори отриманого матеріалу стають пропорційними атомам або молекулам сорбованої домішки, що збільшує сорбційну ємність зразка.

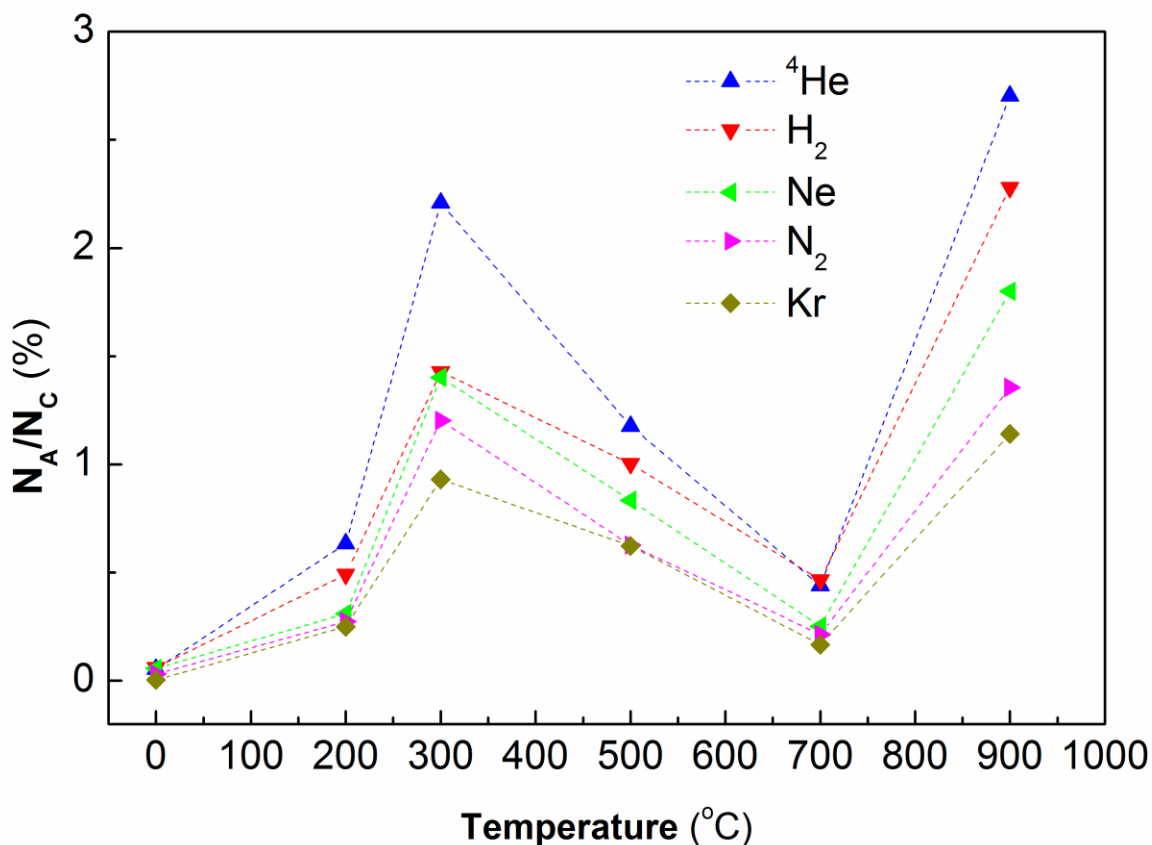


Рис. 3.8. Залежність відносних кількостей сорбованих домішок N_A/N_C від температури відновлення зразка.

Таким чином, сорбційна ємність досліджених зразків залежить не тільки від міжшарової відстані між графеновими площинами, але також від дефектів, що утворилися, макропор і наноотворів, які дозволяють молекулам газу проникати в міжшаровий простір. Це пояснює найвищу сорбційну ємність для всіх досліджених зразків для газових домішок, що складаються з найменших частинок (He і H_2), які можуть проникати в міжшаровий простір через дефекти малого розміру.

Таблиця 3.3

Питомі концентрації газових домішок в GtO і TRGO зразках при різних температурах відновлення як кількість десорбованих домішкових частинок (атомів або молекул) N_A на питому кількість вуглецевих атомів N_C в зразках. Значення wt. % - вказані в дужках.

N_A/N_C , % (wt. %)	GtO	TRGO-200	TRGO-300	TRGO-500	TRGO-700	TRGO-900
He	0,054 (0,018)	0,063 (0,211)	2,21 (0,736)	1,18 (0,392)	0,44 (0,146)	2,70 (0,901)
H ₂	0,061 (0,010)	0,49 (0,082)	1,43 (0,238)	1,00 (0,167)	0,465 (0,078)	2,28 (0,38)
Ne	0,057 (0,095)	0,31 (0,515)	1,40 (2,374)	0,834 (1,39)	0,252 (0,42)	1,80 (3,00)
N ₂	0,031 (0,036)	0,273 (0,32)	1,20 (1,404)	0,627 (0,73)	0,214 (0,25)	1,36 (1,582)
Kr	0,0044 (0,030)	0,250 (1,73)	0,931 (6,44)	0,623 (4,31)	0,167 (1,155)	1,14 (7,90)

3.2. Вплив температури відновлення на кінетику низькотемпературної сорбції гелію оксидом графена

Кінетика адсорбції і подальшої десорбції гелію для зразків вихідного оксиду графіту і термічно відновлених оксидів графена при різних температурах відновлення була досліджена в температурному інтервалі 1.5 - 20 К [2]. Отримані часові залежності зміни тиску ^4He в комірці зі зразком в процесі адсорбції/десорбції добре описувалися експоненціальною функцією з одним параметром (τ) (див. рис. 3.9).

$$\Delta P = A(1 - \exp(-t / \tau)) \quad (3.1)$$

При постійній температурі характеристичні часи адсорбції/десорбції, що були виміряні для всіх зразків, збігалися в межах експериментальної похибки. Температурні залежності характеристичних часів адсорбції/десорбції ^4He представлені на рис. 3.10 для GtO (рис. 3.10 а) і зразків TRGO (рис. 3.10 а, б). Варто зауважити, що на всьому температурному інтервалі похибка вимірювання, викликана встановленням теплової рівноваги в вимірювальній газовій системі (час термалізації) була, принаймні, на порядок менше ніж виміряні характеристичні часи сорбції для всіх досліджених зразків.

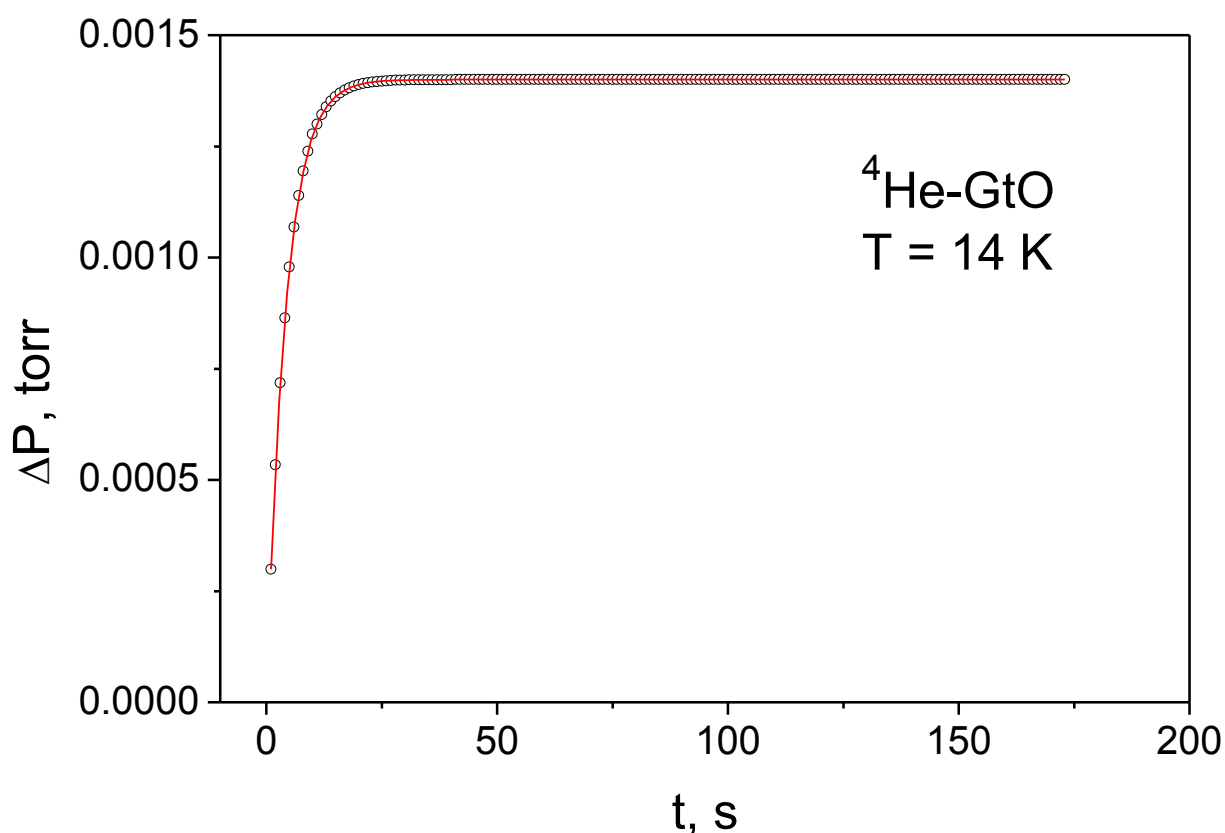
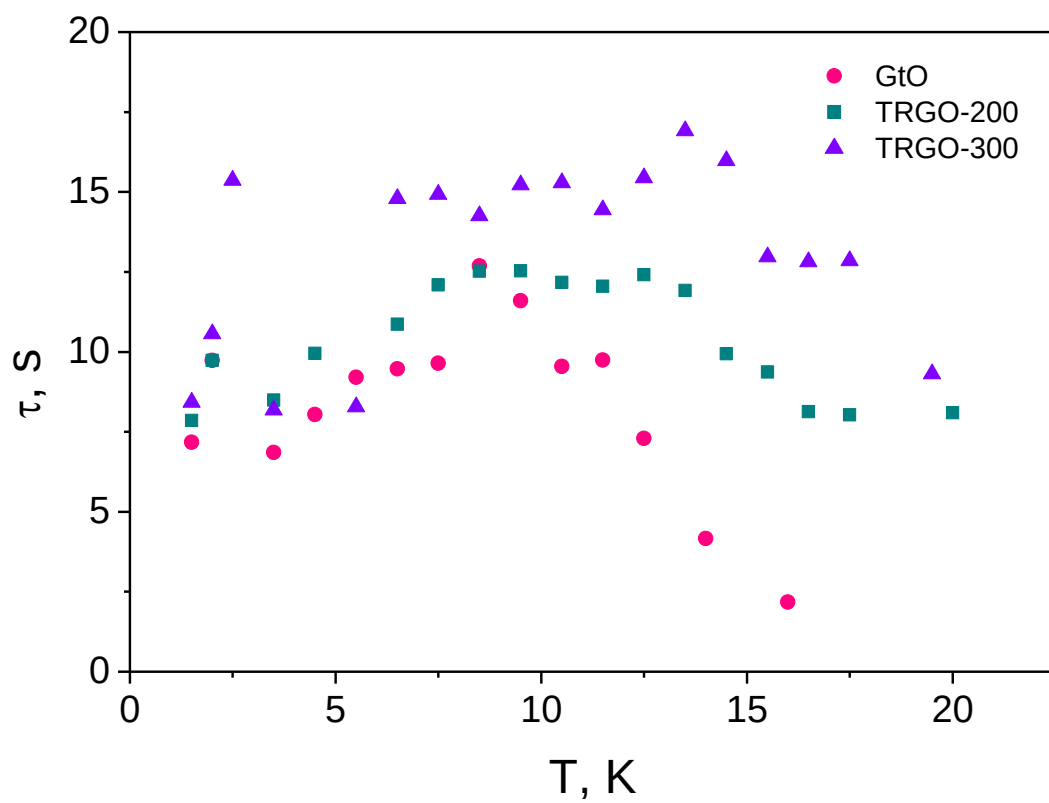
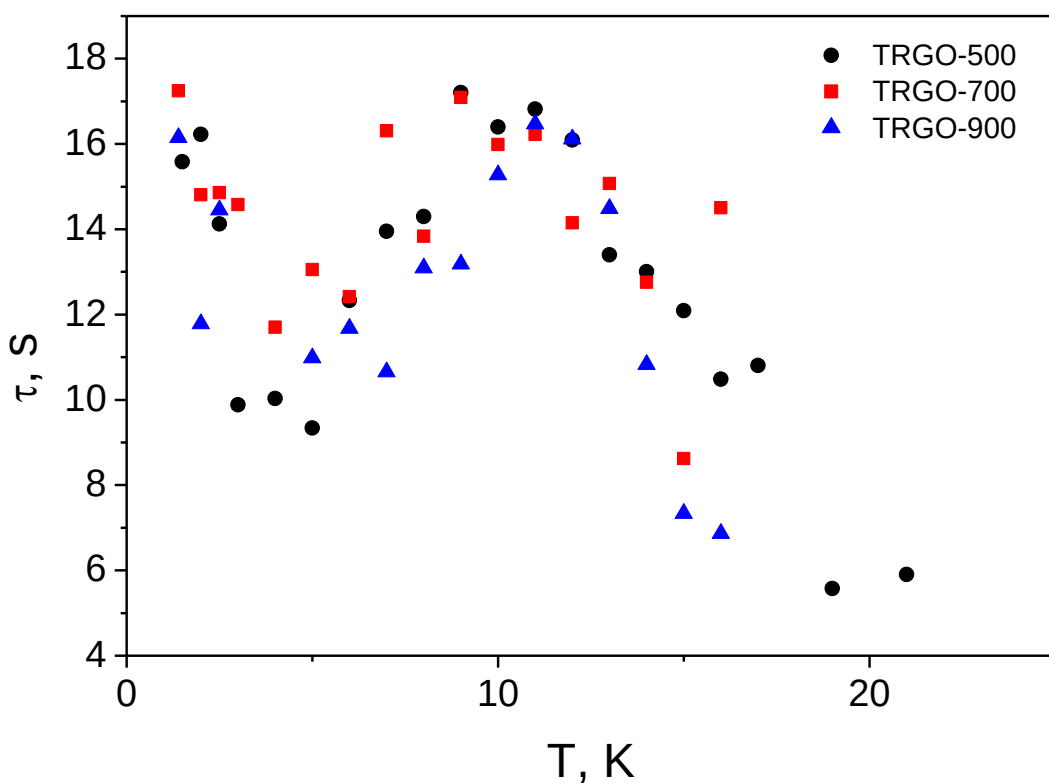


Рис. 3.9. Зміна тиску в процесі десорбції ^4He з GtO зразка (символи) і їх апроксимація експоненційною функцією (3.1) (лінія). Результати, виміряні при $T=14 \text{ K}$, представлені в якості прикладу.



a)



б)

Рис. 3.10. Температурні залежності характеристикних часів сорбції ^4He зразками а) GtO, TRGO-200, TRGO-300 і б) TRGO-500, TRGO-700, TRGO-900.

Часи сорбції ^4He зростали для всіх зразків у міру зниження температури від 20 К до 11-12 К (див. рис. 3.10 а, б). Така поведінка показує, що в цьому температурному інтервалі переважає термоактиваційний механізм дифузії сорбції атомів ^4He . Під час подальшого зниження температури часи сорбції почали зменшуватися, і при $T < 5$ К характеристичні часи сорбції ^4He для GtO і TRGO-200 зразків лише слабо залежали від температури (рис. 3.10 а). Особливості, що були спостережені дозволяють припустити, що нижче 5 К показники сорбції /десорбції визначаються домінуванням процесів тунелювання атомів ^4He між вуглецевими площинами ГО. Немонотонна поведінка температурних залежностей характеристичних часів сорбції ^4He зразками GtO і TRGO-200 імовірно обумовлена конкуренцією термоактиваційної дифузії, яка переважає при $T > 12$ К, і процесами тунелювання, що переважають при низьких температурах. Подібні явища також спостерігалися під час дослідження адсорбції газу фулереном C_{60} , одностінними вуглецевими нанотрубками [49, 51] і хімічно відновленим графеном [19]. Тенденція зростання характеристичних часів сорбції ^4He зі зростанням температури відновлення спостерігалася для зразків TRGO-200 і TRGO-300, у порівнянні з вихідним GtO (рис. 3.10 а), вірогідно, це викликано структурними і морфологічними змінами, що відбуваються в процесі відновлення під час випаровування води, що знаходилася у міжшарових вуглецевих порожнинах. Нижче 5 К характеристичні часи зразків TRGO, термічно відновлених при більш високих температурах (TRGO-300, TRGO-500, TRGO-700 і TRGO-900), збільшувалися з пониженням температури (рис. 3.10 а, б). Це може бути пов'язано зі зростаючою кількістю дефектів вуглецевих площин через термічно стимульоване видалення кисневмісних функціональних груп (oFGs). Таким чином, при термічній обробці зразків відбувається виникнення додаткових потенційних бар'єрів, що перешкоджають дифузії в місцях дефектів, що знижує ймовірність тунелювання.

Отримані значення τ були використані для оцінки коефіцієнтів дифузії гелію в GtO і термічно відновлених TRGO:

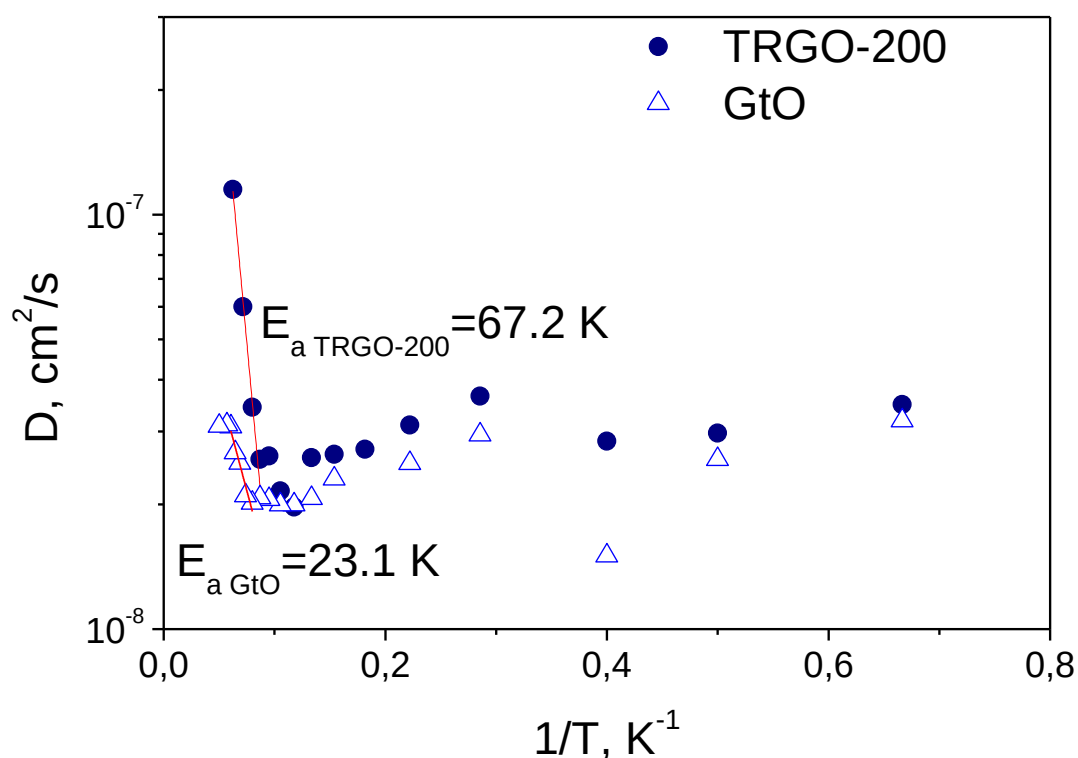
$$D \approx \frac{\bar{\ell}^2}{4 \cdot \tau}, (3.2)$$

де $\bar{\ell}$ – це середній розмір зерен GtO і TRGO порошоків ($\sim 10 \mu\text{m}$); τ - це характеристичний час дифузії. Оскільки атоми ^4He заповнюють зерна GO в основному уздовж вуглецевих площин, коефіцієнт пропорційності (знаменник у виразі (3.2)) дифузії близький до двовимірного випадку і дорівнював ~ 4 .

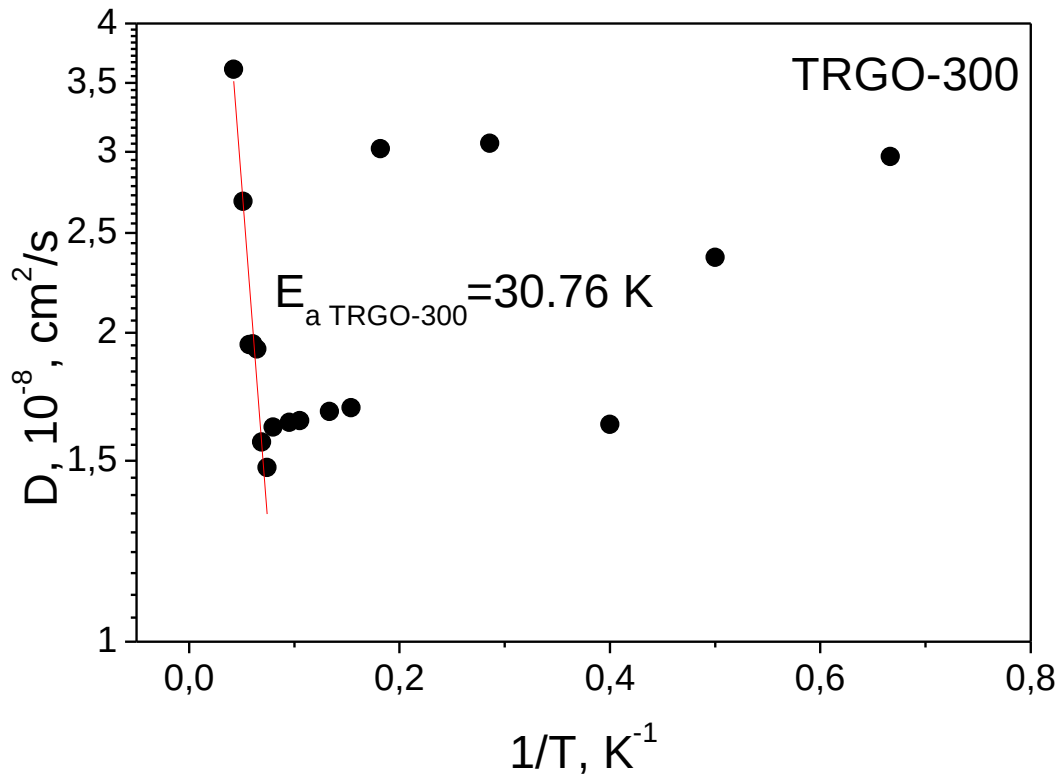
Для визначення енергії активації (E_a) дифузії ^4He в оксиді графена температурна залежність коефіцієнтів дифузії була побудована в координатах $Y=\ln(D)$ від $X=1/T$ (див. рис. 3.11). Енергія активації визначалася лінійним наближенням експериментальних даних $Y=\ln(D)$ від $X=1/T$ термоактиваційної ділянки для кожної температури відновлення (термічної обробки зразка):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), (3.3)$$

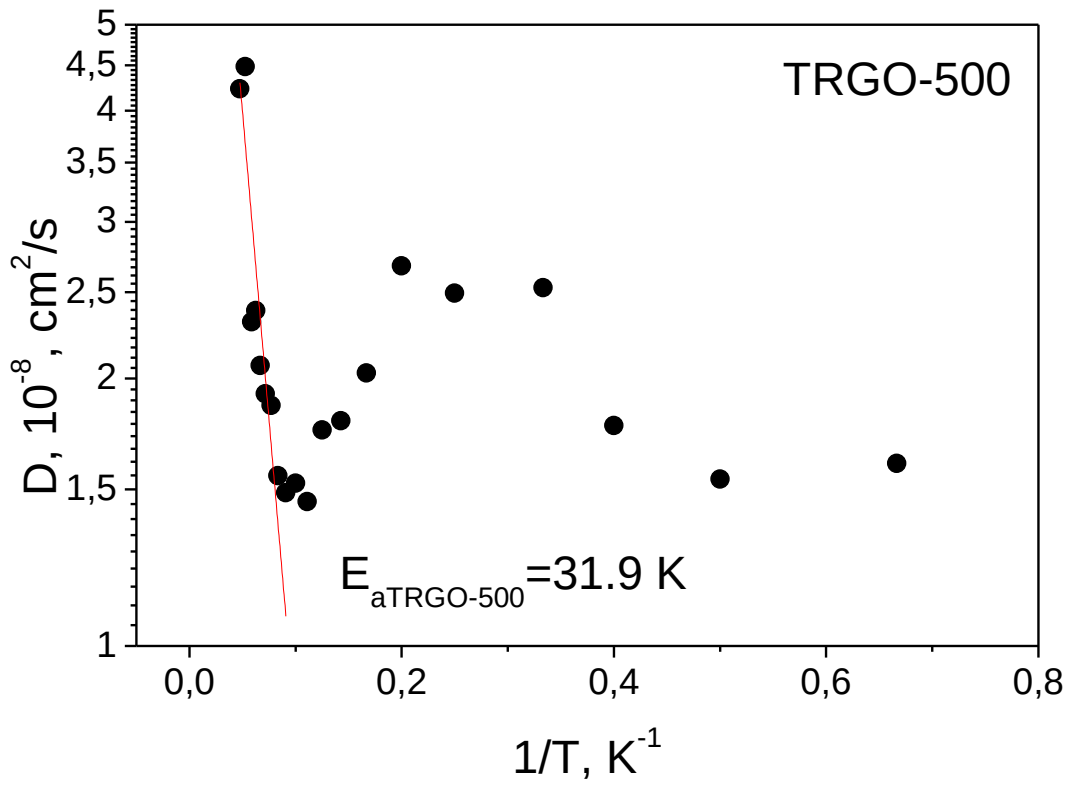
де D_0 - ентропійний фактор, що залежить від частоти зіткнень між матрицею і молекулами домішок, k_B - постійна Больцмана.



a)



6)



B)

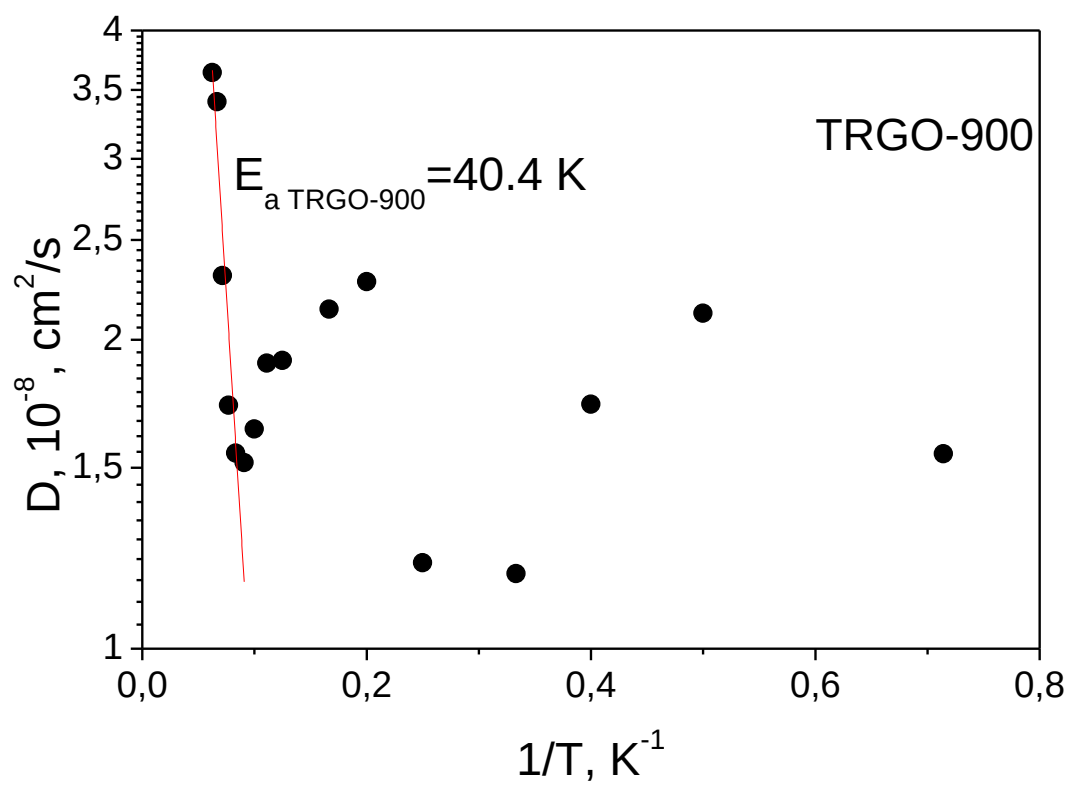
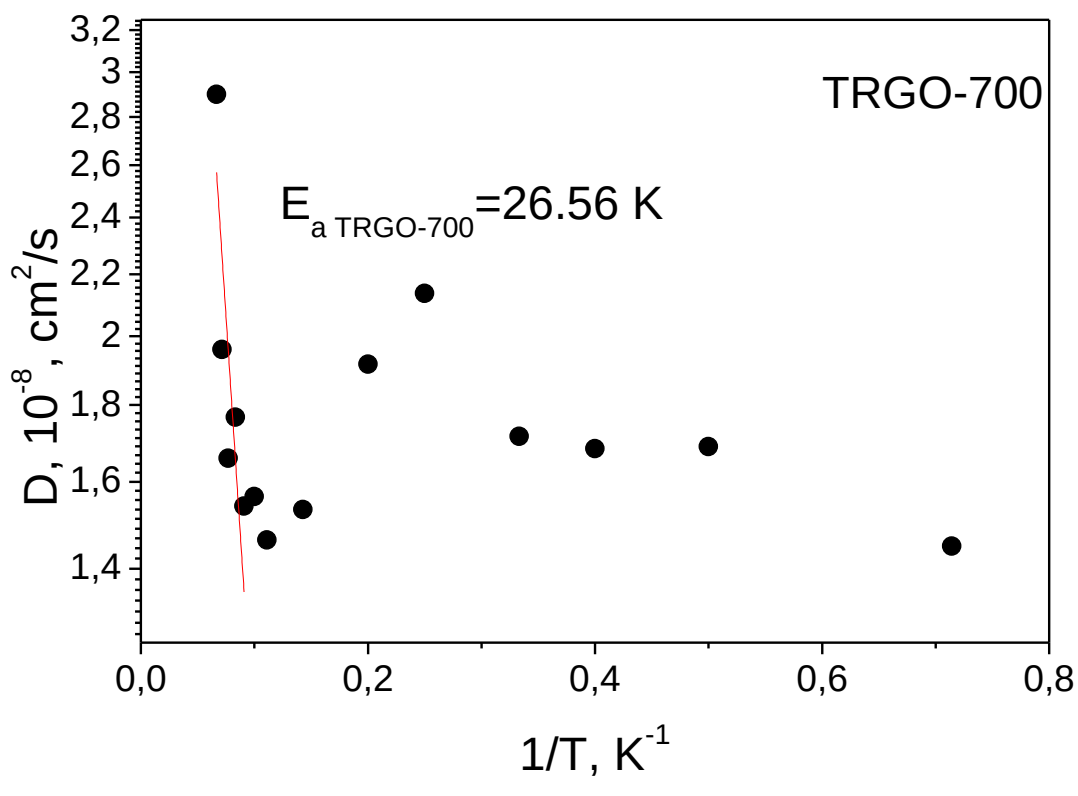


Рис. 3.11. Коефіцієнти дифузії ^4He в зразках: а) GtO і TRGO-200; б) TRGO-300; в) TRGO-500; г) TRGO-700 і д) TRGO-900. Лініями позначені частини залежності $Y = \ln(D) - X = 1/T$.

Аномальна поведінка коефіцієнтів дифузії ^4He при температурі нижче 5 К для зразків TRGO-300, TRGO-500, TRGO-700 і TRGO-900 можливо пояснюється переходом домішкових атомів ^4He в стан двовимірної квантової рідини [168] (див. підрозділ 4.1, де більш детально розглядається це питання). Слід зазначити, що дані отримані у [169] свідчать про те, що графен із товщиною близько 0,3 нм сорбує гелій краще за всі інші матеріали, такі як нанотрубки, AlPO_4 , Nh.

З даних рентгенівської дифракції та рамановської спектроскопії, відомо, що нагрівання зразків до 200 °C викликає інтенсивне випаровування інтеркальованої між вуглецевими площинами води і розшарування пакетів на окремі листи [167]. Оскільки при цьому кількість міжшарових порожнин і вплив на атоми ^4He другої стінки порожнини істотно зменшується, енергія активації дифузії гелію для обробленого при 200 °C зразка різко знижується в порівнянні з вихідним оксидом графіту (рис. 3.12). При нагріванні зразків до більш високих температур має місце кілька процесів, що впливають на кінетику сорбції гелію термічно відновленими зразками. По-перше, видаляються кисневмісні групи, в результаті чого сусідні площини графена знову "злипаються" під дією Ван-дер-Ваальсових сил [167, 170]. Крім того, нагрів сприяє релаксації механічних напружень і згладжує нерівності і складки. Ці явища сприяють відновленню вихідної шаруватої структури оксиду графену і збільшують енергію активації (див. рис. 3.12, температури відновлення 300 і 500 °C).

З іншого боку, видалення кисневмісних груп приводить до відриву вуглецевих атомів від площин і утворенню дефектів - це відкриває додаткові ділянки поверхні і шляхи для сорбції, що знижує енергію активації (для зразка, термічно відновленого при 700 °C, рис. 3.12).

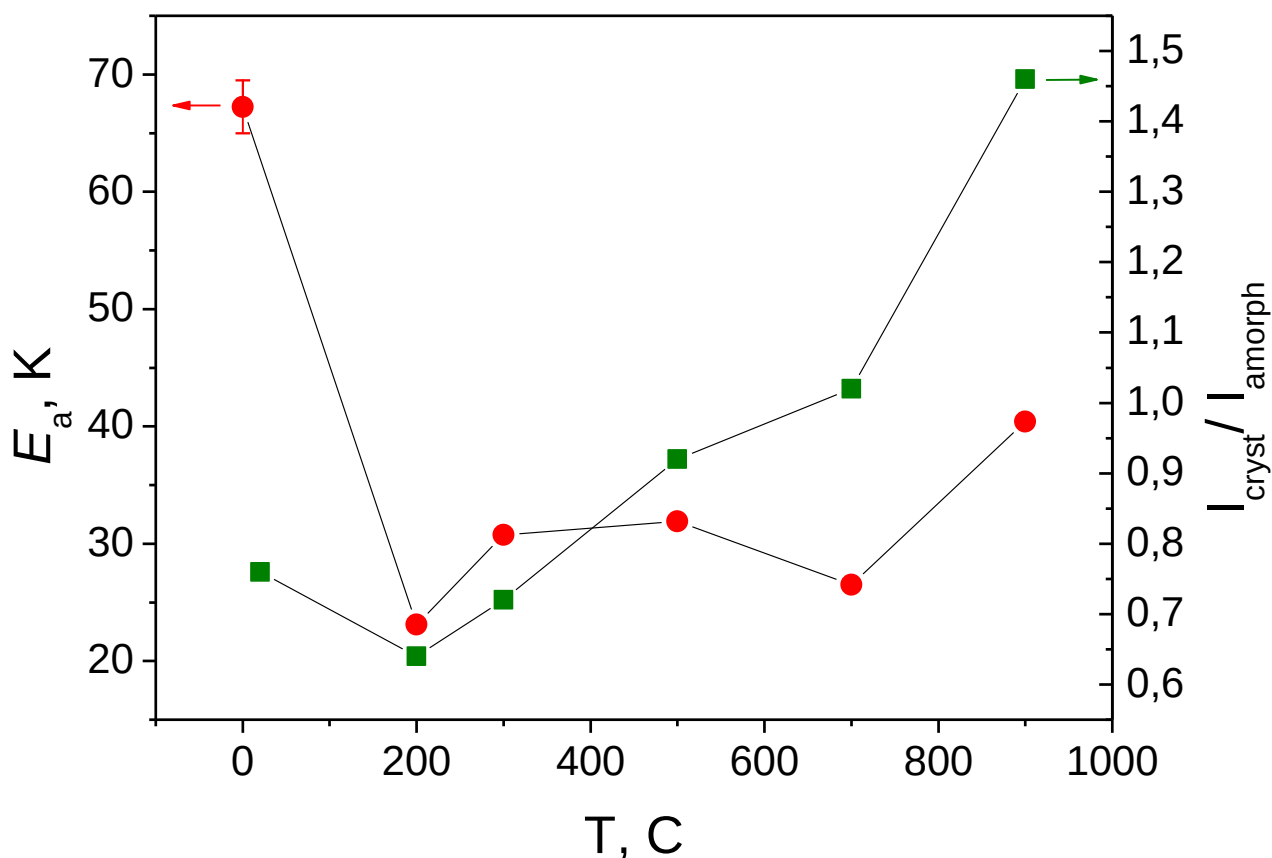


Рис. 3.12. Залежності енергії активації дифузії ^4He (●) і зростання кристалічної фази TRGO (■ – дані рентгенівських досліджень [6]) в залежності від температури термічного відновлення оксиду графену.

Для термічно обробленого при 900 °C зразка вплив відновлення шаруватої структури і графізації виявився превалюючим. Таким чином, нагрів зразків оксиду графіту вище 200 °C обумовлює два конкуруючі процеси, що визначають характер температурних залежностей коефіцієнтів дифузії гелію в оброблених зразках - відновлення графітової вуглецевої структури (рис. 3.7), що збільшує енергію активації, і утворення дефектів, що знижує енергію активації. В результаті, залежність енергії активації дифузії гелію від температури термічного відновлення оксиду графену має немонотонний характер (рис. 3.12), що досить добре корелює з результатами рентгенівських досліджень [6, 157].

Висновки

1. Була досліджена кінетика сорбції та подальшої десорбції гелію в температурному інтервалі 1,5 - 20 К, а також сорбція і подальша десорбція ^4He , H_2 , Ne , N_2 , Kr газів в температурному інтервалі $T=2-290$ °С для термічно відновлених в середовищі аргону графенових матеріалів.

2. Після обробки при 200 і 300 °С сорбційна ємність зразків збільшилася відповідно в 10 і 40 разів, у порівнянні з вихідним оксидом графіту. Температурна обробка при більш високих температурах (500-700 °С) знизилася сорбційну ємність зразків. Найвищу сорбційну ємність продемонстрував термічно відновлений при 900 °С зразок. Це може бути обумовлено формуванням додаткових дефектів на вуглецевій поверхні, що відкрило доступ для газових молекул у внутрішній простір між складками і листами графенової структури.

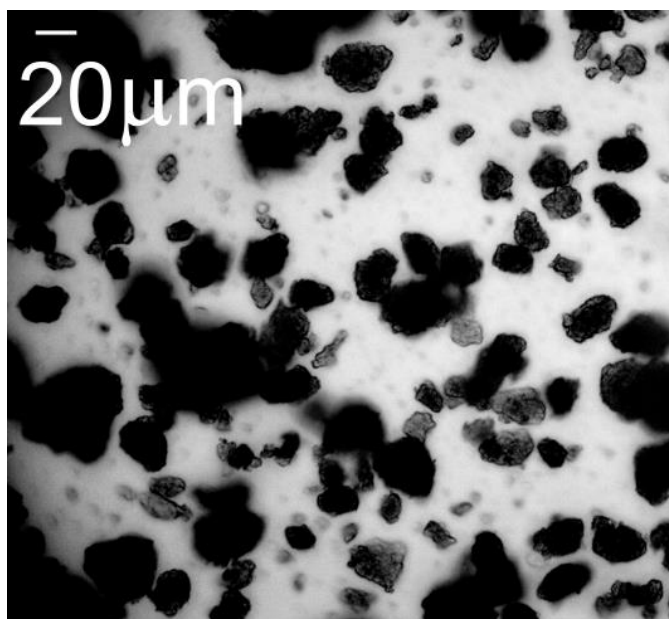
3. Нижче 5 К для TRGO-300, TRGO-500, TRGO-700 і TRGO-900 зразків спостерігалися аномалії поведінки коефіцієнтів дифузії ^4He , що могло бути викликано переходом атомів домішки ^4He в стан двовимірної квантової рідини. Були зроблені оцінки енергії активації E_a дифузії ^4He для вихідного і термічно оброблених зразків GtO. Для TRGO-200 енергія активації дифузії ^4He зменшилася в 2,9 разів у порівнянні з вихідним оксидом графіту завдяки процесам ексfolіації GtO листів, що була викликана випаровуванням інтеркальованої в міжшаровий простір води.

РОЗДІЛ 4

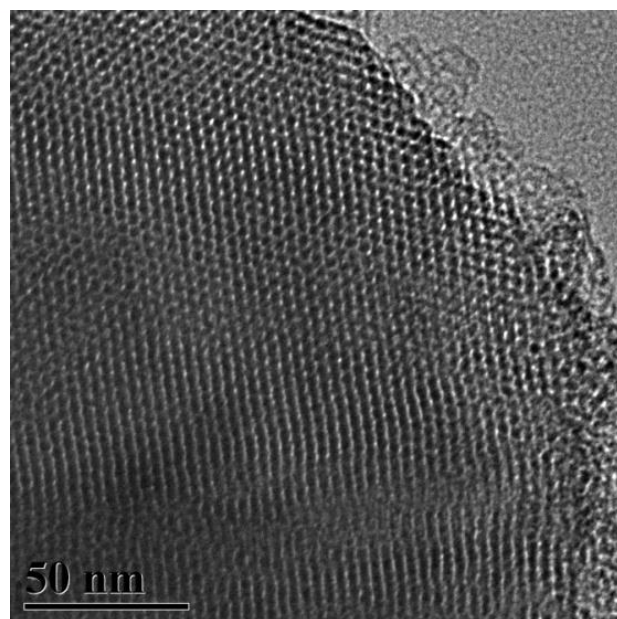
КВАНТОВІ ЕФЕКТИ У КІНЕТИЦІ СОРБЦІЇ ГЕЛІЮ ТА ВОДНЮ МЕЗОПОРИСТИМИ МАТЕРІАЛАМИ

4.1. Низькотемпературна сорбція гелію мезопористим матеріалом МСМ-41

Зразок МСМ-41 являв собою порошок білого кольору з розміром гранул близько 12 мкм і діаметром пор 2,5 нм [3], більш детальна інформація про структуру та приготування зразка наведена у розділі 1.2. Оцінка розміру зерен порошку МСМ-41 була виконана за допомогою оптичної мікроскопії (мікроскоп - МБС-10 з CCD камерою оцифровки зображення). Аналіз оптичних знімків з використанням програмного пакета обробки мікроскопічних зображень Image J, дозволив побудувати розподіл зерен порошку по спостереженим площинам.



а)



б)

Рис. 4.1. Отримані за допомогою оптичної мікроскопії (а) і ТЕМ [171] (б) зображення зерен порошку МСМ-41.

Обробка оптичних зображень (див. рис. 4.1, а) показала, що в порошку МСМ-41 переважно знаходяться зерна із розмірами від $30 \mu^2$ до $300 \mu^2$, при цьому максимальна площа утворень досягає $3500 \mu^2$. На підставі вищезазначеного аналізу оцінювалися середня площа і характерний середній розмір зерна, який склав приблизно 12 мкм. Площі конгломератів, що складаються з декількох злипких зерен, в розрахунках не враховувалися. Потрібно сказати, що отримані значення характерних розмірів зерен носять суто оціночний характер, оскільки реальні довжини силікатних каналів, що складають окреме зерно, можуть істотно різнитися. Зображення на рис. 4.1 б отримано за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа, наведена фотографія демонструє фрагмент зерна порошку МСМ-41 фірми ACS Material [171], який за своїми фізичними характеристиками найбільш близький до нашого зразка.

Для порівняння в експериментах був використаний вихідний порошок одностінних вуглецевих нанотрубок (SWNT), що складається з закритих одностінних вуглецевих нанотрубок з двома основними діаметрами 1,02-1,06 і 1,69-1,72 нм [172]. Один із зразків SWNT масою 0,07 г був нагрітий поступово до температури 500°C в умовах динамічного вакуумування $\sim 10^{-3}$ торр і витриманий протягом 8 годин. Такий підхід дозволив очистити зразок від залишкових газів, і, очевидно, сприяв відкриттю кінців нанотрубок [173]. Дослідження були виконані в температурному інтервалі 1,5-290 К.

Температурні залежності кількостей ^4He , десорбованого із зразка МСМ-41, а також з вихідного і термічно обробленого зразків вуглецевих нанотрубок представлені на рис. 4.2.

Звертає увагу якісна подібність десорбційних діаграм для зразків МСМ-41 і вуглецевих нанотрубок, що, ймовірно, за все, пояснюється схожістю їх геометрії. Однак, розглянемо насамперед наявні суттєві відмінності. У випадку десорбції гелію з джгутів вуглецевих нанотрубок крім десорбційного піку при $T_2 \approx 10 \text{ К}$ спостерігався низькотемпературний пік десорбції при $T_1 = 2-3 \text{ К}$. Особливо яскраво цей пік був виражений для джгутів нанотрубок, які зазнали термічної обробки (див. дані для o-SWNT, рис. 4.2). У попередніх

роботах було показано, що десорбційний пік при $T_1 \approx 2$ К відповідає десорбції ^4He з зовнішніх поверхонь джгутів вуглецевих нанотрубок [174], або вуглецевих площин зерен оксиду графену [19].

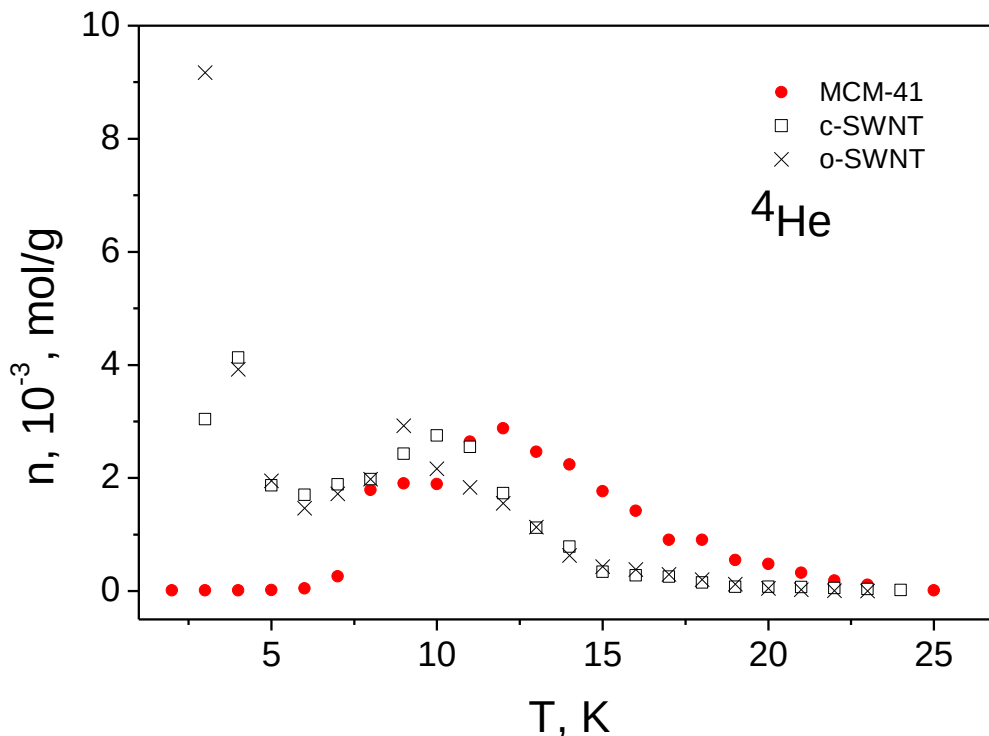


Рис. 4.2. Температурні залежності відносної кількості гелію (молей ^4He на грам порошку), десорбованого із зразків: MCM-41 (●), вихідного зразка c-SWNT (□) і термічно обробленого зразка o-SWNT (×).

Термічна обробка може призводити до часткового розпаду джгутів нанотрубок [175], зменшення розмірів і збільшення кількості джгутів, внаслідок чого зростає їх загальна зовнішня поверхня [176], і, відповідно, висота десорбційного піку при 2 К. На відміну від вуглецевих нанотрубок, зерна порошку MCM-41 мають впорядковану структуру, що складається з декількох десятків тисяч каналів, внаслідок чого зовнішня поверхня зерен порошку набагато менше в порівнянні з ефективною площею каналів. В результаті цього, низькотемпературний пік, обумовлений десорбцією атомів гелію з поверхні зерен, для MCM-41 практично відсутній.

Логічно було б припустити, що термічна обробка джгутів нанотрубок збільшить сорбцію гелію їх внутрішніми порожнинами за рахунок розкриття торців нанотрубок. Однак, подібна обробка не збільшила висоту другого десорбційного піку при $T_2=10$ К. Цей факт, пояснюється тим, що нанотрубки у вихідному порошку ще до термічної обробки мали дефекти (вакансії гексагонної вуглецевої решітки, яка складає поверхні вуглецевих нанотрубок). Невеликі атоми гелію можуть проникати всередину нанотрубок, що не піддавалися термічній обробці не тільки через дефекти торців нанотрубок, а й через міжтрубочні канали в джгуті (interstitial channels) і вакансії в стінках нанотрубок [177, 178]. Таким чином, можна зробити висновок, що для сорбції ^4He були доступні внутрішні порожнини вуглецевих нанотрубок як в термічно обробленому зразку, так і в тих зразках, що не були термічно оброблені.

Основний десорбційний максимум для зразка МСМ-41 відносно до другого десорбційного піку для зразків вуглецевих нанотрубок декілька зсунутий в область більш високих температур, що, вірогідно, пояснюється особливостями структури МСМ-41, які більш детально будуть розглянуті під час обговорення результатів дослідження кінетики сорбції і десорбції ^4He з МСМ-41.

Кінетика сорбції та десорбції ^4He зразком МСМ-41 була досліджена методом вимірювання часової залежності тиску газу, що знаходився в контакті зі зразком в замкнутому об'ємі. Методика досліджень і опис експериментального обладнання детально викладені в розділі 2.

Експериментальні часові залежності зміни тиску ΔP при сорбції (або десорбції) ^4He порошком МСМ-41 задовільно описувалися експоненційною функцією з одним параметром експоненти τ (формула 3.1, рис. 4.3).

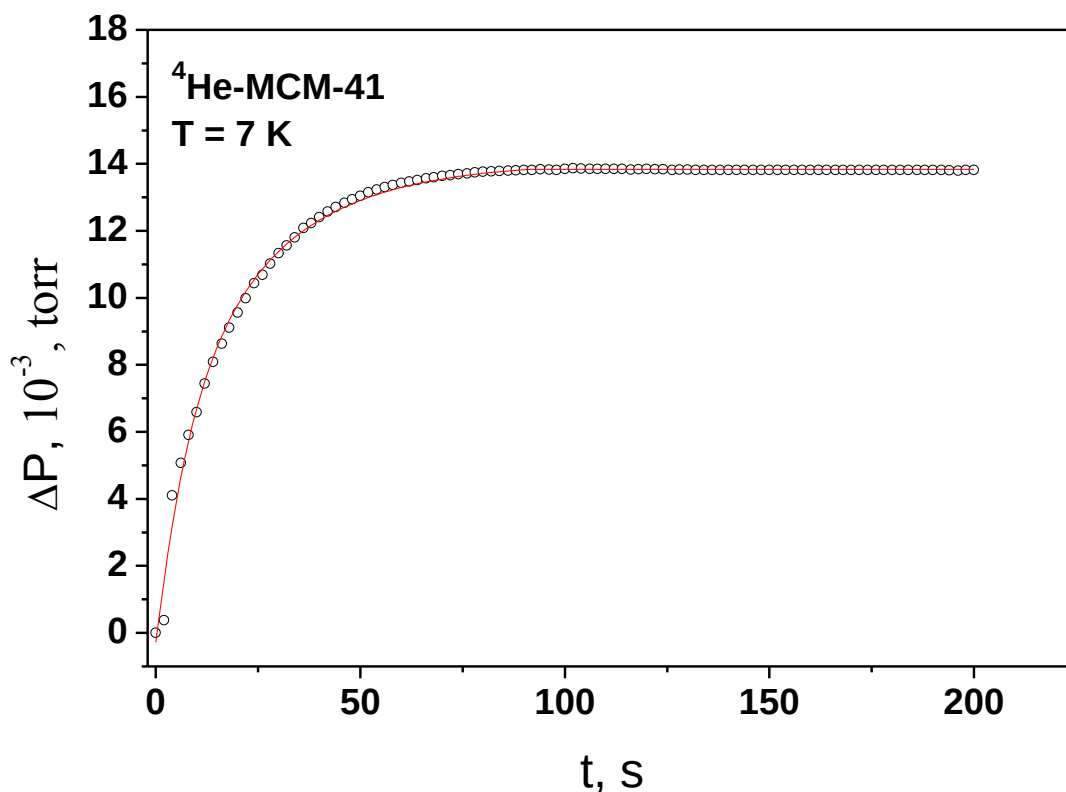


Рис. 4.3. Зміна тиску в процесі десорбції ^4He із зразка MCM-41 (кола) і їх апроксимація за допомогою виразу 3.1 (суцільна лінія) (в якості прикладу наведені дані, отримані при температурі зразка 7 K).

Значення параметра експоненти τ , а також параметра A знаходилися шляхом підгонки до експериментальних даних. Часові залежності зміни тиску, отримані при сорбції та десорбції ^4He , для одного і того ж значення температури зразка, відрізнялися незначно, і їхні характеристичні часи збігалися в межах похибки методики експерименту. Отримана температурна залежність характеристичних часів τ сорбції (десорбції) показана на рис. 4.5. Для порівняння на рис. 4.5 також нанесена температурна залежність сумарної концентрації ^4He в зразку $q(T)$.

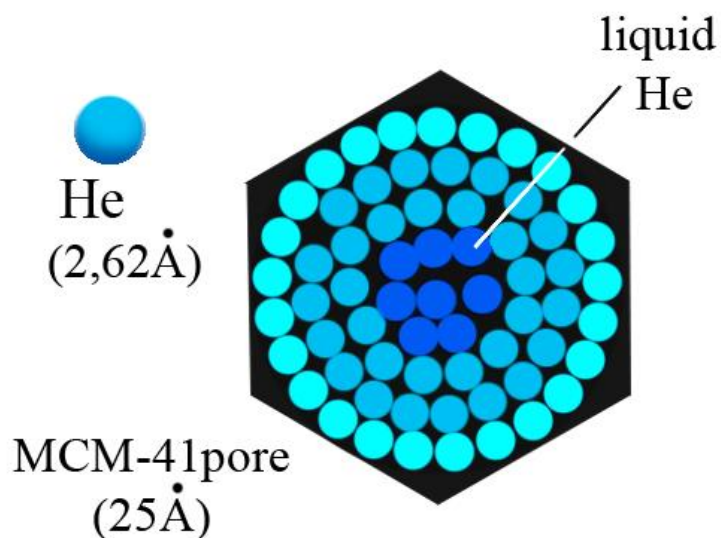


Рис. 4.4. Гексагональна пора MCM-41 заповнена кількома шарами гелію.

Необхідно відзначити, що при нагріванні зразка в температурному інтервалі 6-12 К спостерігалось істотне збільшення десорбції ^4He зі зразка, що супроводжується помітним розкидом експериментальних значень τ .

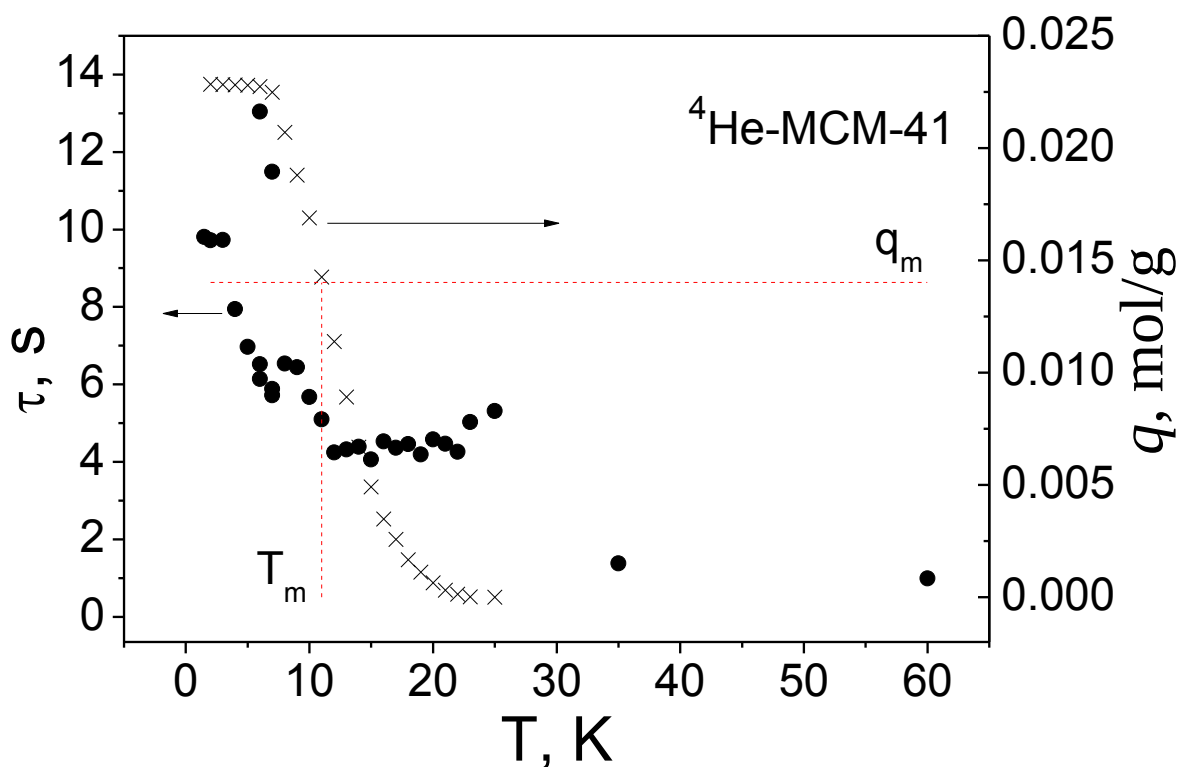


Рис. 4.5. Температурні залежності характеристик часів десорбції (τ , ●), а також сумарної концентрації ^4He в зразку MCM-41 (q , ×), нагрітому до

температури T . Горизонтальною штриховою лінією показана концентрація ^4He в моношарі на поверхні каналів зразка МСМ-41.

На підставі літературних даних про густину моношару атомів гелію ($0,0637 \text{ ат}/\text{\AA}^2$, $q_m = 0,0106 \text{ моль}/\text{г}$ [174]), питому площу поверхні зразка МСМ-41 ($S \approx 1000 \text{ м}^2/\text{г}$, [179], а також концентрацію атомів ^4He в моношарі на внутрішній поверхні каналів мезопористих силікатних матеріалів ($17.1 \text{ }\mu\text{моль}/\text{м}^2$ або $q_m = 0,0171 \text{ моль}/\text{г}$ [180]; $2,97 \text{ }\mu\text{моль}/0,207 \text{ г} = 0,0143 \text{ моль}/\text{г}$ [181]), була оцінена концентрація атомів ^4He в моношарі (q_m) на внутрішній поверхні каналів зразка МСМ-41. Усереднене значення $\bar{q}_m \approx 0,014 \text{ моль}/\text{г}$ нанесено пунктирною лінією на рис. 4.5, температура перетину цієї лінії з залежністю $q(T)$, $T_m \approx 11 \text{ К}$ приблизно відповідає температурі формування при охолодженні (або розпаду при нагріванні) моношару атомів ^4He на внутрішній поверхні каналів зразка МСМ-41. Нагадаємо, що всі експериментальні дані рис. 4.2 – 4.5 були отримані для рівноважного тиску ^4He в комірці зі зразком $P_0 \approx 10^{-2} \text{ Торр}$.

На підставі отриманих характеристичних часів τ була виконана оцінка коефіцієнтів дифузії ^4He в канали МСМ-41 (за допомогою формули 3.2).

Оскільки заповнення зерен порошку МСМ-41 атомами ^4He відбувалося переважно вздовж тубулярних каналів, довжина яких приблизно на два порядки перевищує діаметр, коефіцієнт пропорційності, що знаходиться в знаменнику формули 3.2, для близької до одновимірного випадку дифузії дорівнює приблизно двом. Для визначення енергії активації (E_a) дифузії ^4He в МСМ-41 температурна залежність коефіцієнтів дифузії була побудована в координатах $Y = \ln(D)$ від $X = 1/T$ (див. рис. 4.6). У разі відповідності процесу дифузії закону Арреніуса (3.3), залежність $Y(X)$ повинна бути лінійною.

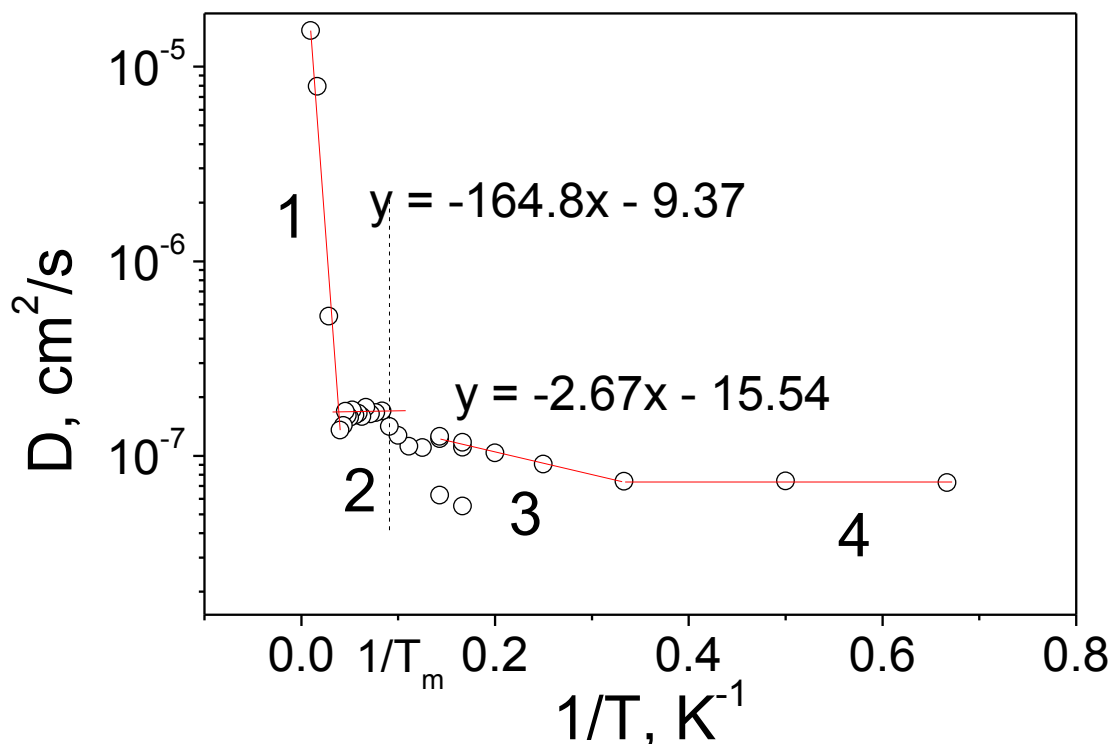


Рис. 4.6. Лінійні ділянки залежності $Y=\ln(D)$ від $X=1/T$ для коефіцієнтів дифузії ^4He в МСМ-41. Штриховою лінією показана зворотна температура формування моношару ($T_m \approx 11$ K) ^4He на внутрішній поверхні каналів МСМ-41.

З рисунка 4.6 видно, що залежність $Y(X)$ для дифузії атомів ^4He в зразку МСМ-41 має чотири виражені ділянки з різним характером температурних залежностей (рис. 4.6, 1-4). Похила лінійна ділянка 1 (25-290 K) відповідає температурному інтервалу, в якому домінує термоактиваційний характер дифузії, для якої отримана за допомогою виразу (3.3) оцінка енергії активації складала $E_a \approx 164,8$ K. Практично паралельна осі абсцис ділянка 2 (температурний інтервал 12-23 K) відповідає низькій концентрації ^4He в МСМ-41 (менше 0,4 від загальної кількості ^4He в зразку МСМ-41 при 12 K) і домінуванню внеску тунелювання атомів ^4He в дифузійному процесі. Ділянка 3 (температурний інтервал $T=6-11$ K), вірогідно, відповідає завершенню формування моношару ^4He при охолодженні, або його руйнуванню при нагріванні зразка ($T_m \approx 10,5$ K), при цьому рухливість атомів ^4He різко змінюється. Ця область, в якій має місце структурне переупорядкування атомів ^4He [182], відрізняється великим розкидом характеристичних часів і

відповідних цим часам коефіцієнтів дифузії. Дифузія атомів ^4He в умовах сформованого моношару на внутрішній поверхні каналів МСМ-41 характеризується невеликим зменшенням коефіцієнтів дифузії з пониженням температури (ділянка 3,6-11 К). Саме на цьому температурному інтервалі в ході десорбційного процесу можливе утворення вакансій в моношарі і наступних шарах (до трьох шарів) ^4He на внутрішній поверхні каналів МСМ-41. Оцінка енергії активації цього явища дає дуже мале значення (2,67 К). При температурі нижче 2 К коефіцієнти дифузії ^4He знову слабко залежать від температури (ділянка 4), що, імовірно, відповідає поведінці квантової рідини ^4He в каналах МСМ-41, покритих першим і подальшими шарами атомів ^4He [181].

Раніше була досліджена за допомогою волюметричного методу, поведінка гелію у низьковимірних структурах (0, 2D, 3D), де, всередині 1-вимірного каналу МСМ-41 із діаметром 2,8 нм, формувався циліндр із рідким ^4He 1,8 нм у діаметрі [168, 180] при температурах близьких до 1 К. Можливо припустити, що при низьких температурах (2-5 К), декілька слоїв ^4He , які адсорбовані на внутрішні стінки каналів МСМ-41, являють собою тверду фазу [181]. Наступні сорбовані атоми гелію без перешкод прослизують по сформованим шарам, цей процес не супроводжується енергетичним обміном між субстратом та гелієм, про що свідчить відсутність залежності від температури коефіцієнтів дифузії, тобто гелій у цьому випадку може бути розглянутий як квантова рідина [180]. Взагалі, гелій дуже чутливий до морфології та структури адсорбенту і температури [169]. Теоретично, ефективний розмір квантового гелію більший, ніж у звичайного завдяки квантовим флуктуаціям, таким чином при зниженні температури збільшується розмір атому, і як наслідок, зростає потенційний бар'єр на кінцях пори [169]. Що стосується можливої надплинності рідкого ^4He , сорбованого у МСМ-41, та особливостей процесів, - це питання вимагає більш ретельного розглядання за допомогою додаткових експериментальних методів дослідження. Кінетика сорбції та десорбції ^4He вихідним і термообробленим зразками вуглецевих нанотрубок була досліджена раніше [50]. Оскільки для джгутів вуглецевих нанотрубок визначити довжину сорбційного шляху $\bar{\ell}$ було важко (через

велику кількість сорбційних ділянок з різною геометрією) зіставити кінетику сорбції домішки ^4He МСМ-41 і джгутами SWNT можна лише шляхом порівняння зворотних часів сорбції-десорбції ($1/\tau$), нормованих до максимального значення $\tau_{\max}$ для кожної речовини (рис. 4.7).

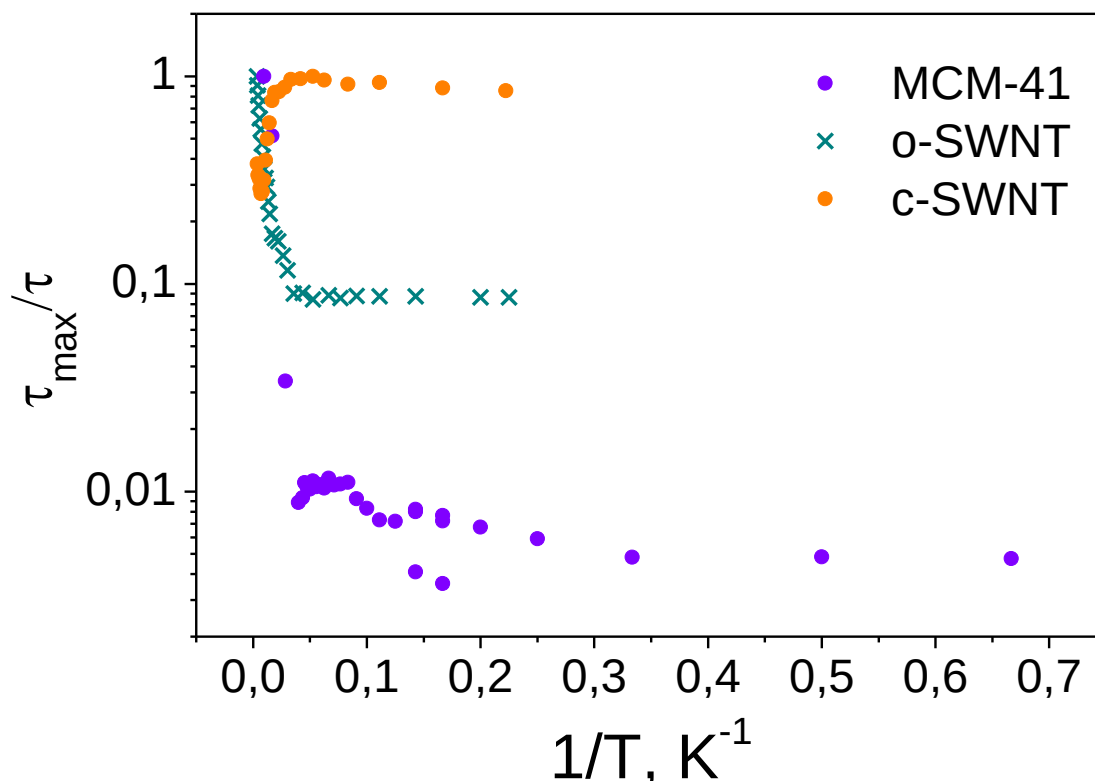


Рис. 4.7. Зворотні часи сорбції (десорбції) ^4He зразками МСМ-41 (●) і зразками одностінних вуглецевих нанотрубок: вихідними (c-SWNT) (●) і термообробленими (o-SWNT) (×).

З малюнка 4.7 видно, що поведінка температурних залежностей зворотних часів сорбції - десорбції ^4He якісно відрізняється для всіх трьох досліджених зразків. У разі термообробленого зразка, в якому кінці вуглецевих нанотрубок були переважно відкриті, добре помітні дві ділянки залежності $\tau^{-1}(T^{-1})$ - похила термоактиваційна і практично не залежна від температури ділянка, на якій домінує тунельний механізм дифузії. Особливості, які пов'язані з утворенням шарів на внутрішній поверхні каналів, добре помітні для зразка МСМ-41, але в разі вуглецевих нанотрубок виражені слабо. Це пояснюється меншим діаметром внутрішніх порожнин вуглецевих нанотрубок (середній

діаметр 1,2 нм у порівнянні з 2,5 нм для MCM-41), в результаті чого відмінності в поведінці кінетики десорбції першого і наступних шарів ^4He нівелюються впливом протилежної стінки внутрішньої порожнини трубки [181]. Що стосується вихідного зразка c-SWNT, в якому кінці нанотрубок були переважно закриті, і доступ атомів ^4He у внутрішні порожнини трубок міг здійснюватися тільки крізь дефекти їх поверхні, а також через міжтрубочні канали в джгуті, вплив температури на характер дифузійних процесів виявився набагато більшим у порівнянні з термообробленим зразком SWNT і зразком MCM-41. Це, очевидно, обумовлено прискоренням дифузії крізь вузькі місця (вакансії вуглецевих атомів, або канали в джгуті нанотрубок) при зміні механізму дифузії з термоактиваційного на тунельний.

4.2. Низькотемпературна сорбція водню зразком MCM-41

Сорбція водню зразком MCM-41 була досліджена в температурному інтервалі 6,8-290 К [5]. Температурна залежність кількості десорбованого зі зразка MCM-41 водню представлена на рис. 4.8. Для порівняння на малюнку наведені залежності, які отримані при десорбції водню з одностінних вуглецевих нанотрубок: закритих на кінцях [183], термічно оброблених з метою розкриття торців [178], а також вуглецевих нанотрубок, опромінених γ -квантами (1,2 MeV) у середовищі водню [184]. Всі десорбційні діаграми рис. 4.8 мають два максимуми. Низькотемпературний максимум, очевидно, відповідає десорбції водню з найбільш низькоенергетичних ділянок поверхні досліджених об'єктів - другого і наступних шарів на внутрішніх стінках каналів у випадку MCM-41, зі зовнішніх поверхонь джгутів вуглецевих нанотрубок для зразків SWNT [178]. На відміну від джгутів вуглецевих нанотрубок, що включають зазвичай від кількох десятків до сотень трубок, зерна порошку MCM-41 мають впорядковану структуру, що складається з декількох десятків тисяч каналів, внаслідок чого зовнішня поверхня зерен порошку багато менше в порівнянні з ефективною площею внутрішніх стінок каналів.

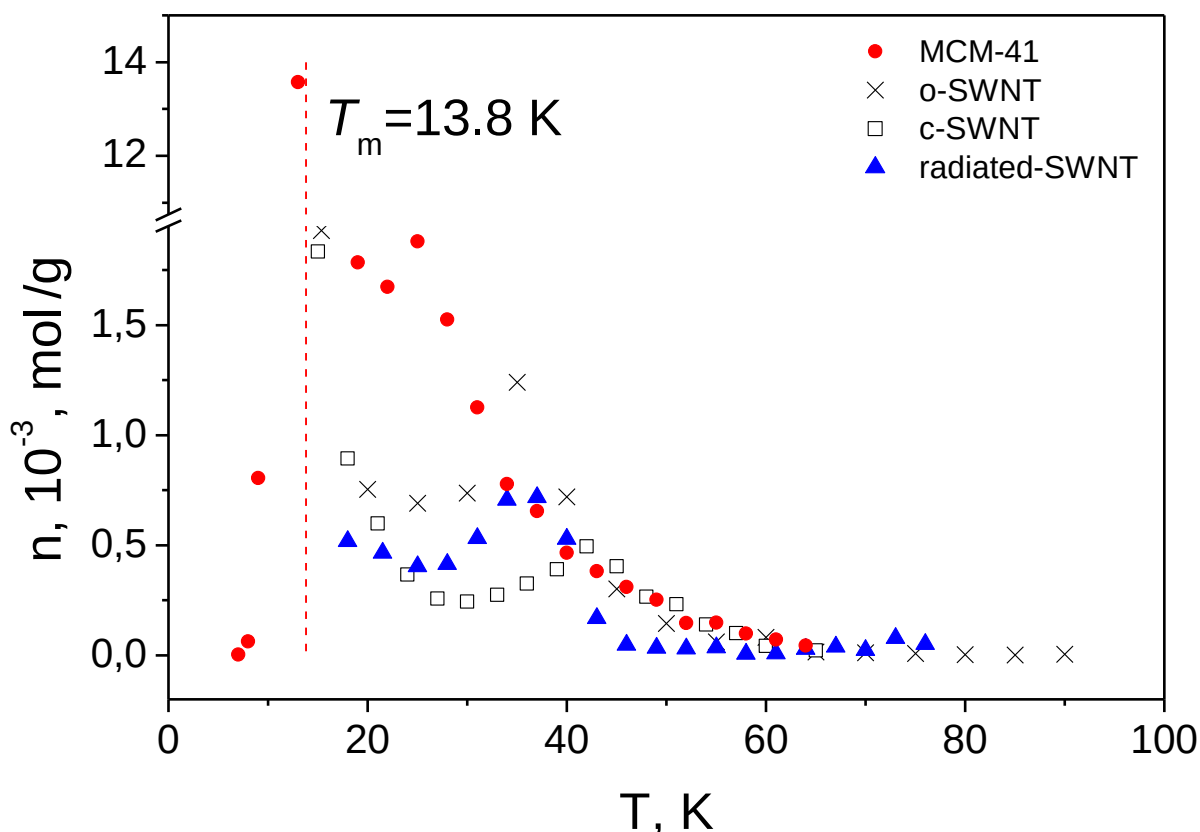


Рис. 4.8. Температурні залежності відносної кількості водню (молей H_2 на грам порошку), десорбованого зі зразків: MCM-41 (●), зразка c-SWNT (□) [183], o-SWNT (×) [178] і зразка SWNT, опроміненого γ -квантами в середовищі водню (▲) [184].

В результаті цього низькотемпературний десорбційний пік для зразка MCM-41, обумовлений десорбцією молекул водню з покритих сорбованим воднем каналів, зміщений в область більш низьких температур щодо низькотемпературних десорбційних піків джгутів вуглецевих нанотрубок.

Другий, більш високотемпературний десорбційний максимум для зразка MCM-41 по відношенню до другого десорбційного піку для зразків вуглецевих нанотрубок, також декілька зрушений в область більш низьких температур, що, очевидно, пояснюється особливостями структури MCM-41, які більш детально будуть розглянуті під час обговорення результатів дослідження кінетики сорбції та десорбції водню з MCM-41.

Штриховою лінією на рис. 4.8 показана температура формування (або руйнування при десорбції) моношару молекул водню T_m на внутрішній

поверхні пор МСМ-41, отримана виходячи з наступних міркувань: на підставі літературних даних про густину моношару молекул водню ($0,097 \text{ молекул}/\text{\AA}^2$ $Q_m=0,0158 \text{ моль/г}$ [79]), питомої площі поверхні зразка МСМ-41 ($S \approx 1000 \text{ м}^2/\text{г}$, [179]), нами була оцінена концентрація молекул H_2 в моношарі (Q_m) на внутрішній поверхні каналів зразка МСМ-41. Отриманий результат ($0,015 \text{ моль/г}$) досить добре відповідав експериментально встановленій в роботі [185] концентрації молекул H_2 в моношарі на внутрішній поверхні каналів мезопористих силікатних матеріалів ($Q_m=0,013 \text{ моль/г}$).

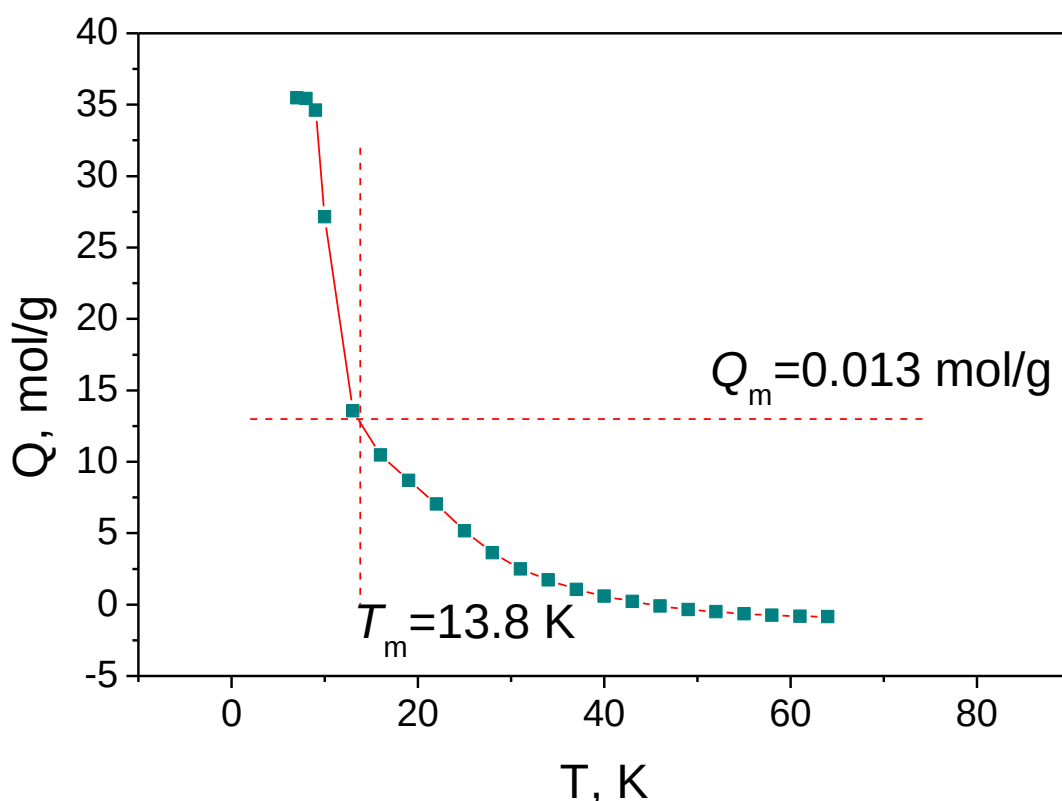


Рис. 4.9. Температурна залежність сумарної концентрації H_2 в зразку МСМ-41, який нагрітий до температури T . Горизонтальною штриховою лінією наведено концентрацію водню в моношарі на внутрішній поверхні каналів зразка МСМ-41.

Концентрація моношару H_2 була нанесена штриховою лінією на температурну залежність сумарної концентрації H_2 в зразку $Q(T)$ (рис. 4.9). Значення $T_m=13,8 \text{ К}$ було отримано як температура перетину лінії концентрації моношару Q_m (рис. 4.9) з нашими експериментальними даними. При

знаходженні проміжних значень $Q(T)$ використовувалася лінійна інтерполяція (ділянки прямої, що з'єднують експериментальні точки рис. 4.9). Всі експериментальні дані рис. 4.8 - 4.9 були отримані для рівноважного тиску H_2 в комірці із зразком $P_0 \approx 10^{-2}$ Торр.

Кінетика сорбції та десорбції водню зразком МСМ-41 була досліджена методом вимірювання часової залежності тиску газу над зразком в замкнутому об'ємі. Методика досліджень і опис експериментального обладнання детально викладені в розділі 2. Експериментальні часові залежності зміни тиску ΔP при сорбції (або десорбції) водню порошком МСМ-41 задовільно описувалися експоненціальною функцією з одним параметром експоненти (τ) (формула 3.1) (рис. 4.10).

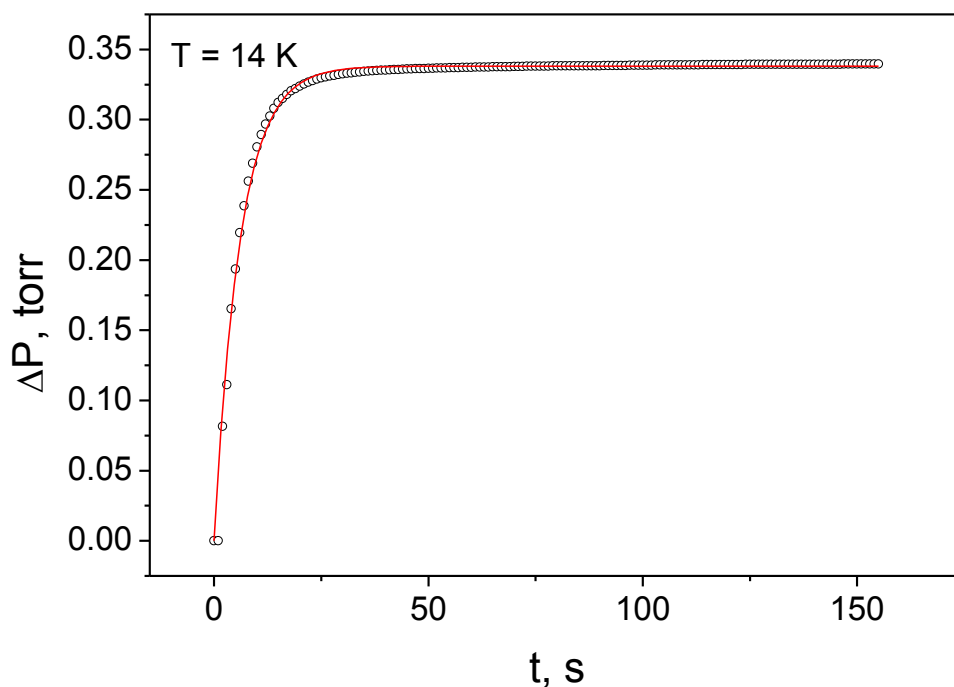


Рис. 4.10. Зміна тиску в процесі десорбції H_2 із зразка МСМ-41 ($\circ$) і апроксимація $\Delta P(t)$ за допомогою виразу 3.1 (суцільна лінія) (в якості прикладу наведені дані, отримані при температурі зразка 14 K).

Значення параметра експоненти τ , (характеристичний час дифузії), а також параметра A знаходилися шляхом підгонки до експериментальних даних. Часові залежності зміни тиску, отримані при сорбції та десорбції водню для одного і того ж значення температури зразка, відрізнялися незначно, і їхні

характеристичні часи збігалися в межах похибки методики експерименту. На рис. 4.11 помітна різка зміна характеру температурної залежності коефіцієнтів дифузії водню в каналах МСМ-41 при температурі, близькій до T_m . Ймовірно, така зміна обумовлена утворенням моношару H_2 при охолодженні, або його руйнуванням при нагріванні зразка.

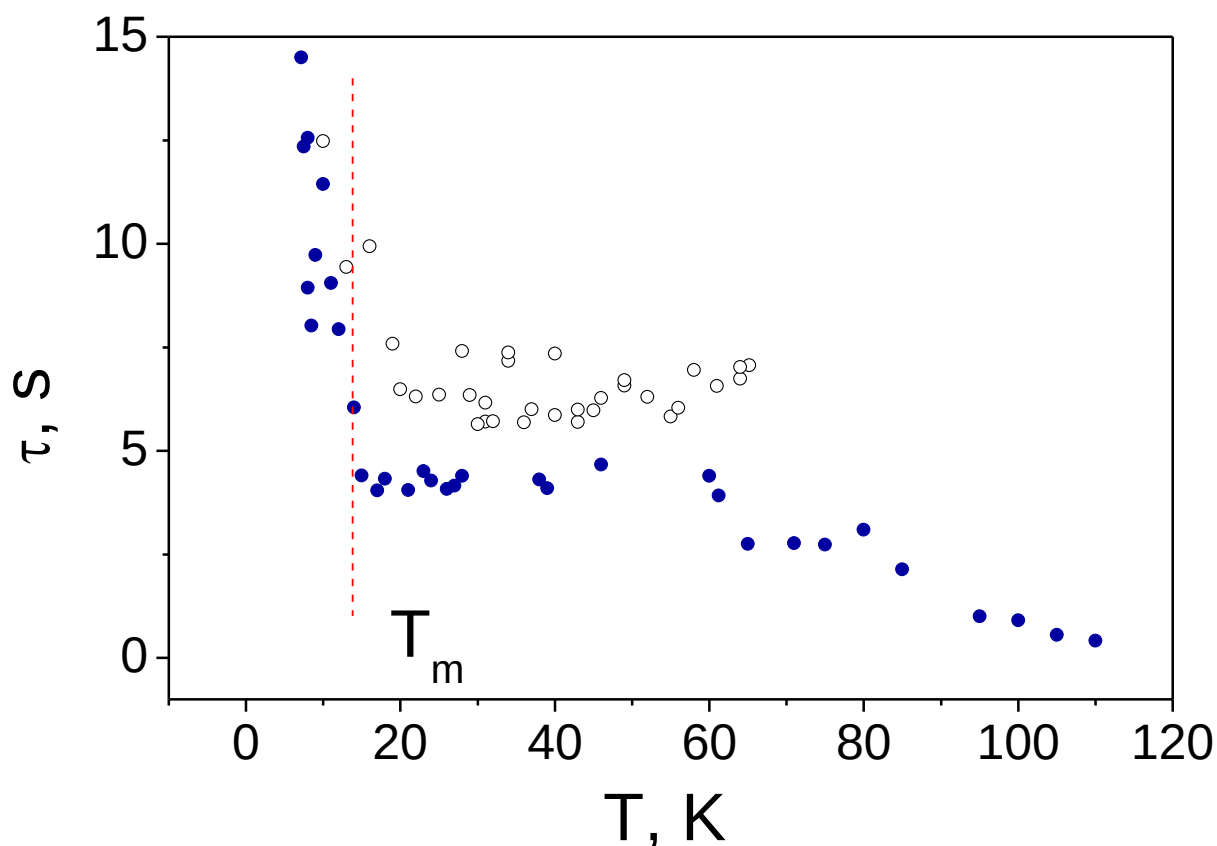


Рис. 4.11. Температурна залежність характеристичних часів дифузії H_2 в МСМ-41 (•). (○) – характеристичні часи, отримані після витримки зразка не менше 3 годин при стабільному значенні температури вимірювань. Штриховою лінією показана температура утворення моношару H_2 на внутрішній поверхні каналів МСМ-41.

На характеристичні часи дифузії водню в каналах пор МСМ-41 може впливати конверсія між орто- і пара- спіновими модифікаціями молекул H_2 [185]. Відомо, що зважаючи на сильні впливи стінок каналу МСМ-41 на обертальну динаміку сорбованих молекул водню, шар молекул H_2 , що

знаходиться в безпосередньому контакті з внутрішніми стінками каналів МСМ-41, містить підвищену кількість орто- H_2 , тоді як молекули H_2 , які зосереджені у внутрішньому об'ємі каналів і не мають безпосереднього контакту зі стінками, містять збіднену ортоводнем суміш модифікацій [185]. Середній час конверсії між спін-ядерними модифікаціями H_2 в обмеженому об'ємі каналів МСМ-41 в температурному інтервалі становить понад годину [185].

З метою усунення впливу спін-ядерної конверсії на результати вимірювань, була застосована методика, що передбачає проведення вимірювань характеристичних часів сорбції та десорбції протягом короткого часу, за який спін-ядерна конверсія практично не встигала відбуватися. Показані на рис. 4.11 заповненими колами, зворотні характеристичні часи були отримані в процесі вимірювань, що тривали не більше 0,5 години для кожних температурних умов. Після кожного вимірювання водень видалявся з комірки при нагріванні вище 80 К. Для подальших вимірювань комірка знову заповнювалася нормальним воднем, який перебував при кімнатній температурі. Така методика вимірювань дала підставу припустити, що спін-ядерна конверсія практично не встигає відбуватися за час вимірювань, і її внесок в отримані результати мінімальний. Для перевірки цього припущення була виконана серія вимірювань характеристичних часів після витримки насиченого воднем зразка не менше трьох годин при стабільному значенні температури вимірювань. Отримані таким чином значення (див. рис. 4.11, порожні кола) виявилися істотно більшими, ніж характеристичні часи, виміряні в умовах, при яких спін-ядерною конверсією водню в каналах МСМ-41 можна було знехтувати. Така відмінність, вірогідніше за все, пояснюється конверсією водню в каналах МСМ-41 при витримці зразка при постійній температурі нижче 20 К, при цьому концентрація параводню в каналах зростала. Оскільки рухливість молекул параводню істотно нижче ніж ортоводню [185], цей процес призводить до збільшення характеристичних часів дифузії водню в каналах МСМ-41.

На підставі характеристичних часів τ , отриманих відповідно до мінімізуючої вплив конверсії методики, була виконана оцінка коефіцієнтів дифузії водню в каналах МСМ-41 (формула 3.2).

Оскільки МСМ-41 має добре впорядковану структуру, було зроблено припущення, що довжина каналу приблизно відповідає розміру зерна (гранули) порошку МСМ-41 (для даного зразка оцінка середнього розміру гранул була виконана в попередньому підрозділі і склала ~ 12 мкм);

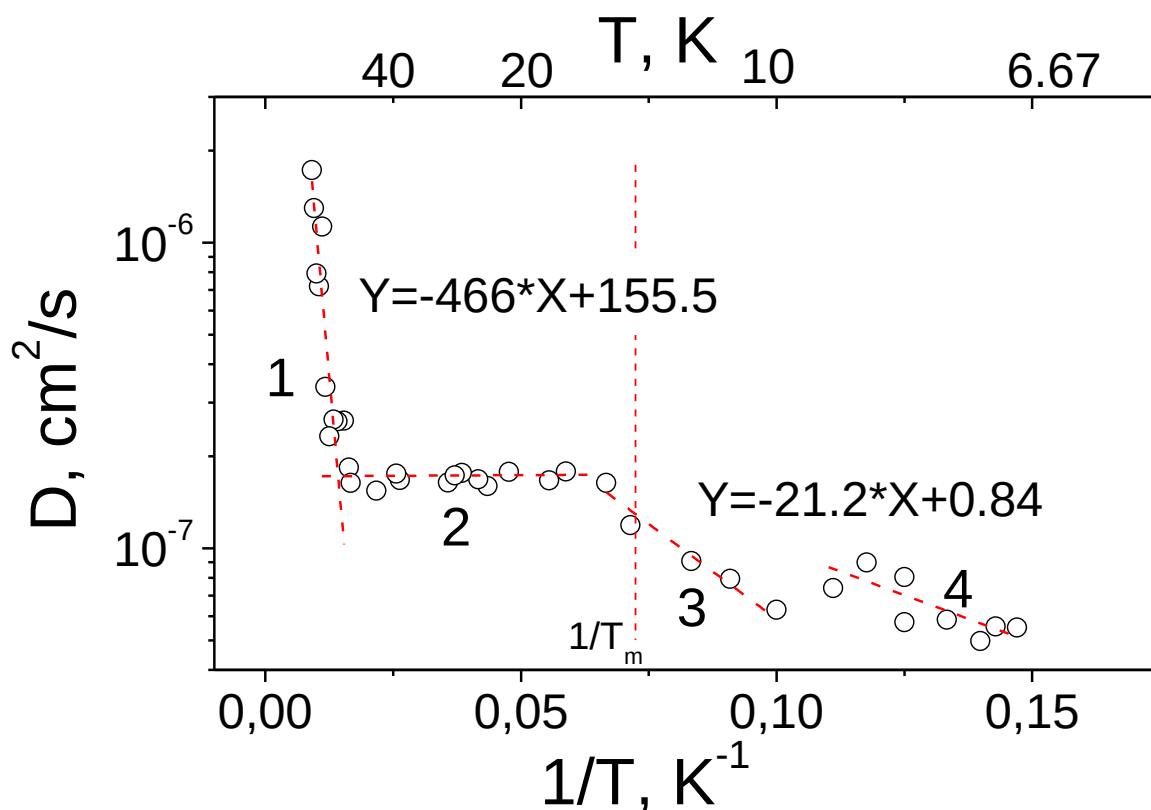


Рис. 4.12. Лінійні частини залежності $\ln(D)$ від $X=1/T$ для коефіцієнтів дифузії H_2 в МСМ-41. Вертикальна штрихова лінія відповідає формуванню моношару ($T_m \approx 13,8$ K) H_2 на внутрішній поверхні каналів МСМ-41.

Заповнення зерен порошку МСМ-41 молекулами H_2 відбувалося переважно вздовж напрямку осей каналів, довжина яких приблизно на два порядки перевищує діаметр. Зважаючи на це, коефіцієнт пропорційності, що знаходиться в знаменнику формули 3.2, для близької до одновимірного випадку дифузії вважався приблизно рівним 2.

Для визначення енергії активації (E_a) дифузії водню в МСМ-41 температурна залежність коефіцієнтів дифузії була побудована в координатах $Y = \ln(D)$ від $X = 1/T$ (див. рис. 4.12). Для процесу дифузії, що

відповідає закону Арреніуса (3.3), залежність $Y(X)$ повинна бути лінійною. З малюнка 4.12 видно, що залежність $Y(X)$ для дифузії молекулярного водню у зразку МСМ-41 має чотири ділянки з різним характером залежності $\ln[D(I/T)]$. Похила лінійна ділянка 1 (70-290 К) відповідає температурному інтервалу домінування термоактиваційного характеру дифузії. Оцінка енергії активації за допомогою виразу (3.3) для цієї ділянки склала $E_{a1} \approx 466$ К. Ділянка 2, на якій залежність коефіцієнтів дифузії від температури практично відсутня (температурний інтервал 17-70 К), отримана для концентрацій водню в зразку МСМ-41 до 0,01 моль/г (при 17 К). У цьому температурному інтервалі домінує практично безактиваційний (тунельний) механізм дифузії молекул водню уздовж внутрішньої поверхні каналів МСМ-41. Ділянка 3 (температурний інтервал $T=10-17$ К), вочевидь, відповідає завершенню формування моношару молекулярного водню при охолодженні, або його руйнуванню при нагріванні зразка ($T_m \approx 13,8$ К). Цей процес супроводжується зміною рухливості молекул водню і є термоактиваційним ($E_{a2} \approx 21,2$ К), оскільки пов'язаний зі структурним переупорядкуванням H_2 , яке завершується утворенням одно- або двошарової фази водню, що безпосередньо примикає до стінок каналу; властивості цієї фази близькі до твердого стану водню. В температурному інтервалі 10-17 К в ході десорбційного процесу можливе виникнення вакансій в моношарі і наступних шарах H_2 на внутрішній поверхні каналів МСМ-41, що також обумовлює термоактиваційний характер ділянки 3. При температурі нижче 10 К коефіцієнти дифузії водню в МСМ-41 виявляють слабку температурну залежність (ділянка 4). Така поведінка температурної залежності коефіцієнтів дифузії може бути пояснена зміною механізму заповнення каналів МСМ-41 від пошарового зростання (43% всіх молекул, 1,25 молекулярних шарів [78]) до капілярної конденсації молекул, доки канали не будуть заповнені повністю [78].

Порівняти кінетику сорбції та десорбції водню зразками МСМ-41 можна з аналогічними дослідженнями, виконаними раніше для зразків джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок, оскільки ці об'єкти можна вважати близькими за морфологією.

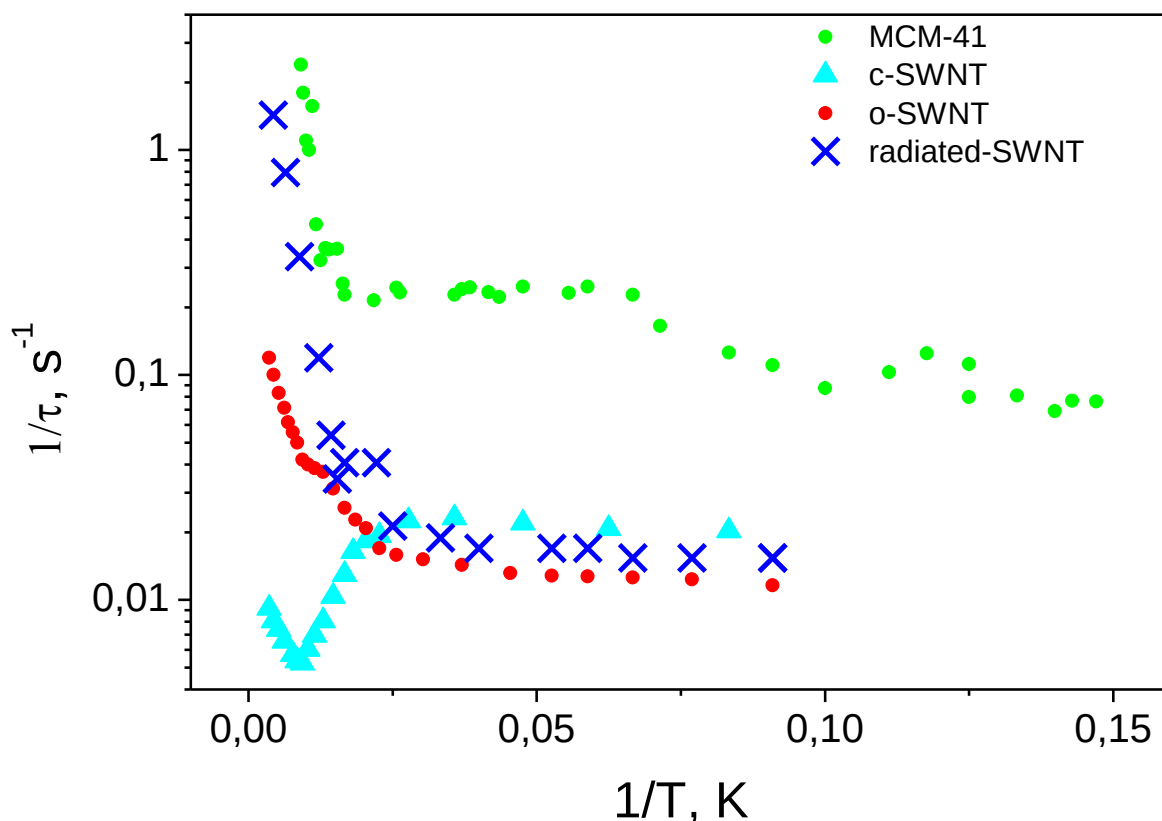


Рис. 4.13. Зворотні характеристичні часи сорбції (десорбції) водню зразками MCM-41 (●) і зразками одностінних вуглецевих нанотрубок [50]: c-SWNT (▲), o-SWNT (●) і SWNT, опромінених γ -квантами в середовищі водню (×).

Для джгутів вуглецевих нанотрубок було важко визначити довжину сорбційного шляху (через велику кількість сорбційних ділянок з різною геометрією). Тому були зіставлені зворотні характеристичні часи сорбції-десорбції водню цими структурами (рис. 4.13). Видно, що залежності, отримані при насиченні воднем MCM-41 та термічно оброблених з метою розкриття торців SWNT, а також SWNT, опромінених гамма-квантами в середовищі водню, мають подібний характер. Однак, у випадку зразків вуглецевих нанотрубок, на залежностях практично повністю були відсутні низькотемпературні особливості, обумовлені утворенням або розпадом моношару молекул H_2 . Ймовірно, це пояснюється меншим діаметром внутрішніх порожнин вуглецевих нанотрубок, їх середній діаметр становив 1,2 нм, тоді як діаметр каналів MCM-41 - 2,5 нм. Зважаючи на це, особливості в

поведінці кінетики десорбції першого і наступних шарів молекул H_2 , як і в випадку десорбції атомів 4He (див. підрозділ 4.1), практично повністю нівелюються впливом протилежної стінки внутрішньої порожнини трубки [181].

Відмінності виявилися більш істотними для закритих на торцях нанотрубок, коли водень міг проникати у внутрішні порожнини трубок не тільки крізь дефекти їх поверхні, а також через міжтрубочні канали в джгуті. В цьому випадку, вплив температури на характер дифузійних процесів виявився набагато сильнішим у порівнянні з термообробленим зразком SWNT і зразком MCM-41, що зумовило прискорення дифузії водню через вузькі місця (вакансії вуглецевих атомів, або міжтрубочні канали в джгуті нанотрубок) при зміні механізму дифузії з термоактиваційного на тунельний. Максимальні концентрації водню Q_{max} , сорбованого зразками MCM-41, вуглецевих нанотрубок і активованого вугілля, а також енергії активації водню в цих структурах [49, 183, 186, 187] зіставлені в таблиці 4.1:

Таблиця 4.1 *Максимальні концентрації і енергії активації водню у MCM-41, SWNT, а також активованому вугіллі*

Зразок	Q_{max} , mmol/g	масові %	Енергія активації, E_a , К
MCM-41	35,5	7,0	466
SWNT-с [49, 183]	6,9	1,18	230
SWNT-о [49, 183]	6,7	1,17	212
SWNT-опроміненні [49, 183]	7,1	1,22	480
Activated carbon	2,9–10,6 (при 77 К) [187]	2–4 (при 77 К) [186]	469–625 (3,9-5,2) кДж/моль [187]

Висновки

1. Дослідження сорбції-десорбції ^4He і H_2 пористим силікатним матеріалом МСМ-41 показали, що в сорбційних процесах гелію і водню зразком МСМ-41 можна виділити кілька механізмів, які проявляються в різних температурних інтервалах.

2. В температурному інтервалі 6-12 К спостерігалася зміна рухливості атомів ^4He і молекул H_2 (10-17 К) в каналах МСМ-41, що, ймовірно за все, відповідає формуванню при охолодженні (або розпаду при нагріванні) моношару і наступних шарів ^4He або H_2 на внутрішній поверхні каналів.

3. При температурі нижче 2 К коефіцієнти дифузії ^4He практично не залежать від температури, що, імовірно, відповідає поведінці квантової рідини ^4He в каналах МСМ-41, покритих декількома шарами атомів ^4He .

4. При температурі нижче 8 К коефіцієнти дифузії H_2 слабо залежать від температури, що, імовірно, відповідає зміні механізму заповнення каналів МСМ-41 від пошарового зростання плівки на внутрішній поверхні каналу до капілярної конденсації молекул H_2 .

РОЗДІЛ 5

ТЕПЛОВЕ РОЗШИРЕННЯ КРЕМНІЙОКСИДНОГО АЕРОГЕЛЮ ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. СОРБЦІЯ ВОДНЮ

5.1. Низькотемпературне теплове розширення кремнійоксидного аерогелю

Комерційні зразки аерогелю були синтезовані в Active Aerogels, Lda., Coimbra, Portugal. Інформація з описом синтезу досліджених зразків аерогелю докладно викладена в [188], також доступні дані про характеризацію та технології синтезу аерогелю в [188-193]. Лінійне теплове розширення двох зразків аерогелю P_1 і P_2 було досліджено в температурному інтервалі 5-290 К. Густина зразка P_1 склала $\sim 105 \text{ кг/м}^3$, теплопровідність $0,028 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ при 10°C , і попередньо виміряний КЛТР $\sim 12 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при 50°C , і $\sim 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при 150°C . Довжина зразка P_1 у напрямку вимірювань була $L=5,35 \text{ мм}$, діаметр циліндра в напрямку, перпендикулярному вимірам, склав $\sim 10 \text{ мм}$. Густина зразка $P_2 \sim 160 \text{ кг/м}^3$, довжина в напрямку вимірювань $L=4,07 \text{ мм}$.

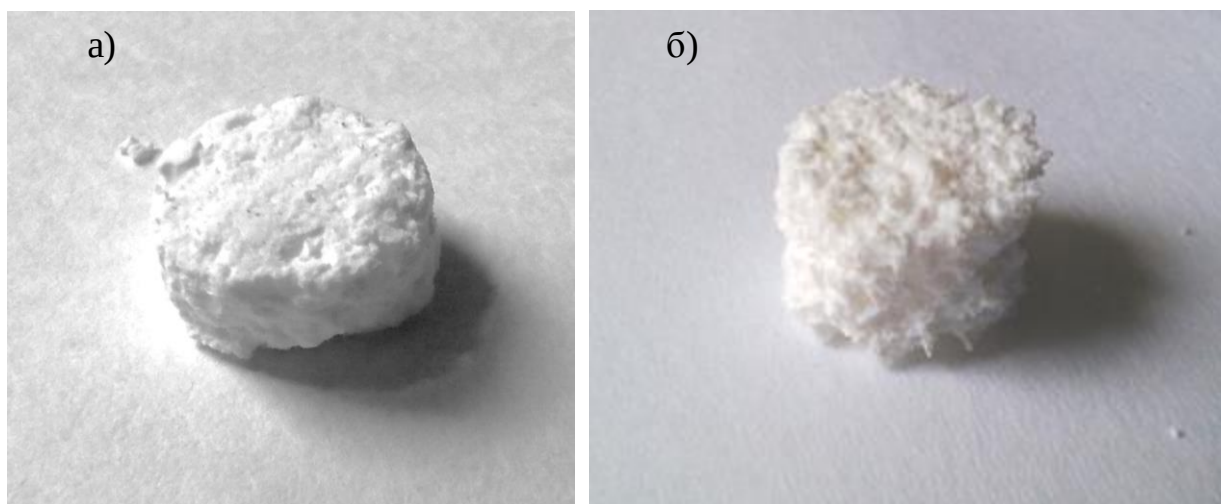


Рис. 5.1. Оптичні фотографії зразків: а) P_1 ; б) P_2 .

Результати вимірювань лінійного теплового розширення dL/L зразків аерогелю показані на рис. 5.2 [7]. З малюнка 5.2 легко помітити, що теплове подовження зразка P_1 систематично менше, ніж зразка P_2 в усьому температурному інтервалі досліджень, що може бути пояснено більшою

густиною аерогелю P_2 . Виняток становить температурний інтервал, близький до кімнатної температури, де температурні залежності dL/L перетинаються. Спробувати прояснити таку поведінку dL/L можна, розглянувши похідну від dL/L по температурі, або ж коефіцієнт лінійного теплового розширення (КЛТР) $\alpha(T)$ (див. рис. 5.3).

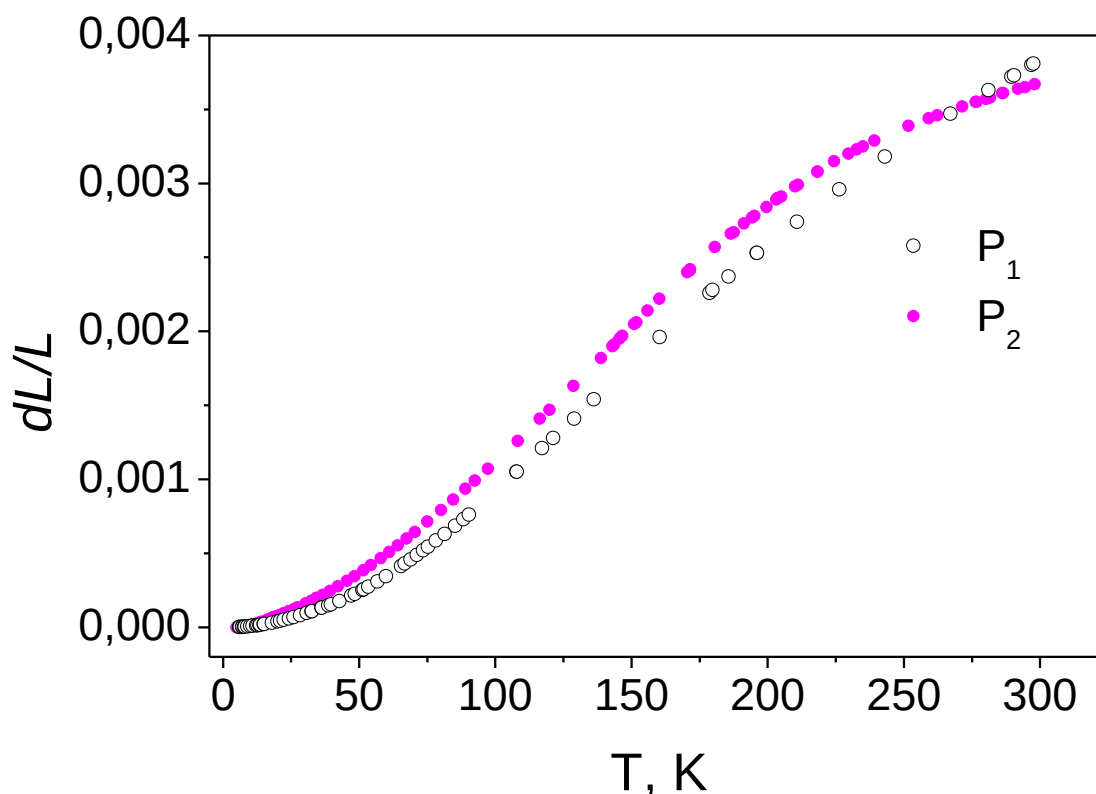


Рис. 5.2. Відносне подовження dL/L P_1 (○) і P_2 (●) зразків аерогелю.

Температурні залежності $\alpha(T)$ КЛТР зразків P_1 і P_2 і їх поліноміальні апроксимації показані на рис. 5.3. Отримані експериментальні дані мали максимум в температурному інтервалі 120-150 К. Низькотемпературний максимум КЛТР кремнійоксидного аерогелю виявлений вперше. Наявність максимуму прояснює суперечливий характер літературних даних КЛТР кварцового аерогелю: зростаючий [102] і спадаючий [103] характер КЛТР зі збільшенням температури (див. рис. 5.3). Пояснити появу максимуму КЛТР можна конкуруючим впливом декількох чинників. Максимум КЛТР аерогелю, вочевидь, обумовлений особливостями вібраційного спектру, який залежить від структури аерогелю. У низькотемпературному інтервалі позитивний внесок в

теплове розширення вносить ангармонізм низькочастотних тривимірних коливань кремнійоксидних кластерів [194]. Цей фактор переважає при низьких температурах і викликає збільшення КЛТР зі зростанням температури. З іншого боку, збільшення температури викликає високочастотні поперечні коливання [195] одновимірних кремнійоксидних ланцюжків, які складають кластери, що вносить від'ємний внесок в теплове розширення [196, 197]. Цей фактор переважає при близьких до кімнатної температурах і викликає зменшення КЛТР при збільшенні температури. Був проведений порівняльний аналіз експериментальних даних КЛТР, отриманих нами, і даних з літературних джерел [198]. Для цих цілей були взяті похідні [102] по температурному параметру (рис. 5.3).

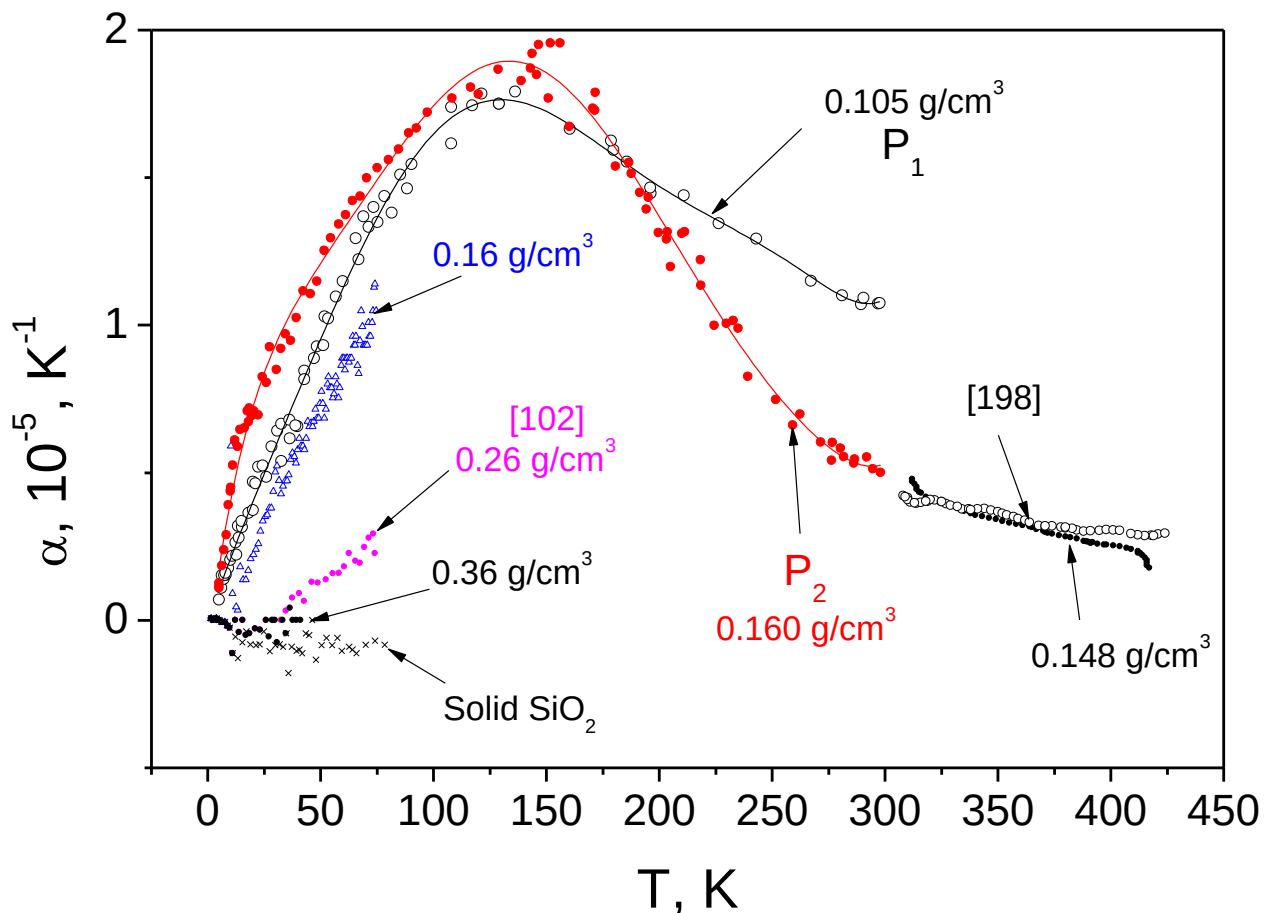


Рис. 5.3. Результати вимірювання КЛТР для зразків аерогелю P_1 ($\circ$) і P_2 ($\bullet$). Для порівняльного аналізу також представлені дані КЛТР з літературних джерел [102], [198] для зразків аерогелю з різною густиною. Лініями показані поліноміальні апроксимації експериментальних даних.

Структурні зміни в зразку аерогеля можуть вагомо вплинути на його теплове розширення [199]. Поведінка теплового розширення зразків аерогелю також може бути вельми залежною від їх густини [200] і жорсткості [201], особливо при низьких температурах. З рис. 5.3 легко бачити, що КЛТР аерогелю сильно залежить від густини матеріалу. Розглянемо вплив густини зразка аерогелю на його теплове розширення. При низьких температурах (4,5-120 K) теплове розширення кремнійоксидного аерогелю, як було сказано вище, визначається ангармонізмом низькочастотних коливань тривимірних кремнійоксидних кластерів [107, 194, 195], які дають позитивний внесок у теплове розширення. Для двовимірних поверхонь або одновимірних ланцюгів, такий внесок від'ємний [195, 196], це пояснює дуже малі, і навіть від'ємні, значення КЛТР кристалічного кремнію (рис. 5.3). Для тривимірних об'єктів ангармонізм низькотемпературних низькочастотних коливань приводить до позитивного теплового розширення. Таким чином, низькотемпературне теплове розширення аерогелю вельми сильно залежить від наявності ковалентних зв'язків, що «зшивають» кремнійоксидні ланцюжки в тривимірний каркас кластеру. Оскільки в зразку P_2 збільшення густини призвело до зростання кількості тривимірних зв'язків [188], при низьких температурах КЛТР зразка P_2 перевищує КЛТР зразка P_1 , який має меншу густину. Цей же фактор пояснює відміну КЛТР зразка P_2 від літературних даних зразка, що має таку ж густину (0.16 г/см^3). Можна припустити, що така різниця зумовлена великою кількістю «зшиваючих» кремнійоксидні ланцюжки ковалентних зв'язків у зразку P_2 при однаковій густині зразків. При більш високих температурах (150-290 K) збуджуються високочастотні поперечні коливання кремнійоксидних ланцюжків, що вносить від'ємний внесок в теплове розширення аерогеля. Існування ковалентних зв'язків між кремнійоксидними ланцюжками збільшує частоту, і зменшує амплітуду поперечних коливань. Зважаючи на цей процес, частота коливань кремнійоксидних ланцюжків збільшується, а амплітуда зменшується [202, 203]. В результаті, теплове розширення зразка аерогеля P_2 при кімнатній температурі менше ніж P_1 . Збільшення густини аерогелю підвищує його жорсткість, особливо в низькотемпературній області. Жорсткість полімерного зв'язуючого також збільшується при низьких

температурах, що може впливати на теплове розширення зразків аерогеля. Можна зробити висновок, що на додаток до решти чинників, структура аерогелю обумовлює нелінійність його еластичних властивостей, особливо при малих густинах [198].

5.2. Низькотемпературна сорбція водню кремнійоксидним аерогелем

У дослідженнях був використаний зразок P₂ кремнійоксидного аерогелю фірми «Active Aerogels», Lda, маса зразка 0,08465 г. Характерна морфологія зразка наведена на рис. 5.4.

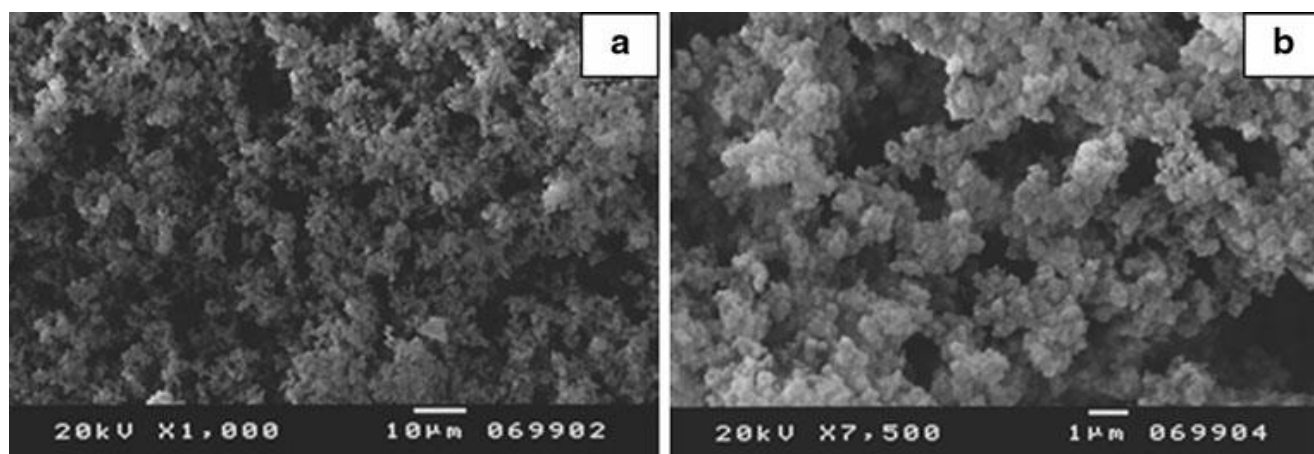


Рис. 5.4. SEM фотографії з характерною морфологією зразків кремнійоксидного аерогелю [188].

Процеси сорбції та десорбції водню зразком кремнійоксидного аерогелю виявилися повністю оборотними, тобто кількість сорбованого водню збігалася з кількістю десорбованого в межах похибки експерименту. Весь сорбований зразком при низьких температурах водень був видалений зі зразка при нагріванні до 75 К. Таким чином, у всьому температурному інтервалі досліджень спостерігалася тільки фізична сорбція водню зразком, обумовлена слабкою Ван-дер-Ваальсовою взаємодією молекул водню з кремнієвими стінками пор зразка. Температурна залежність кількості десорбованого зі зразка кремнійоксидного аерогелю водню представлена на рис. 5.5. Для порівняння на

малюнку наведені залежності, отримані при десорбції водню з одностінних вуглецевих нанотрубок: закритих на кінцях [183], термічно оброблених з метою розкриття торців [178], а також вуглецевих нанотрубок, опромінених γ -квантами (1,2 MeV) в середовищі водню [184].

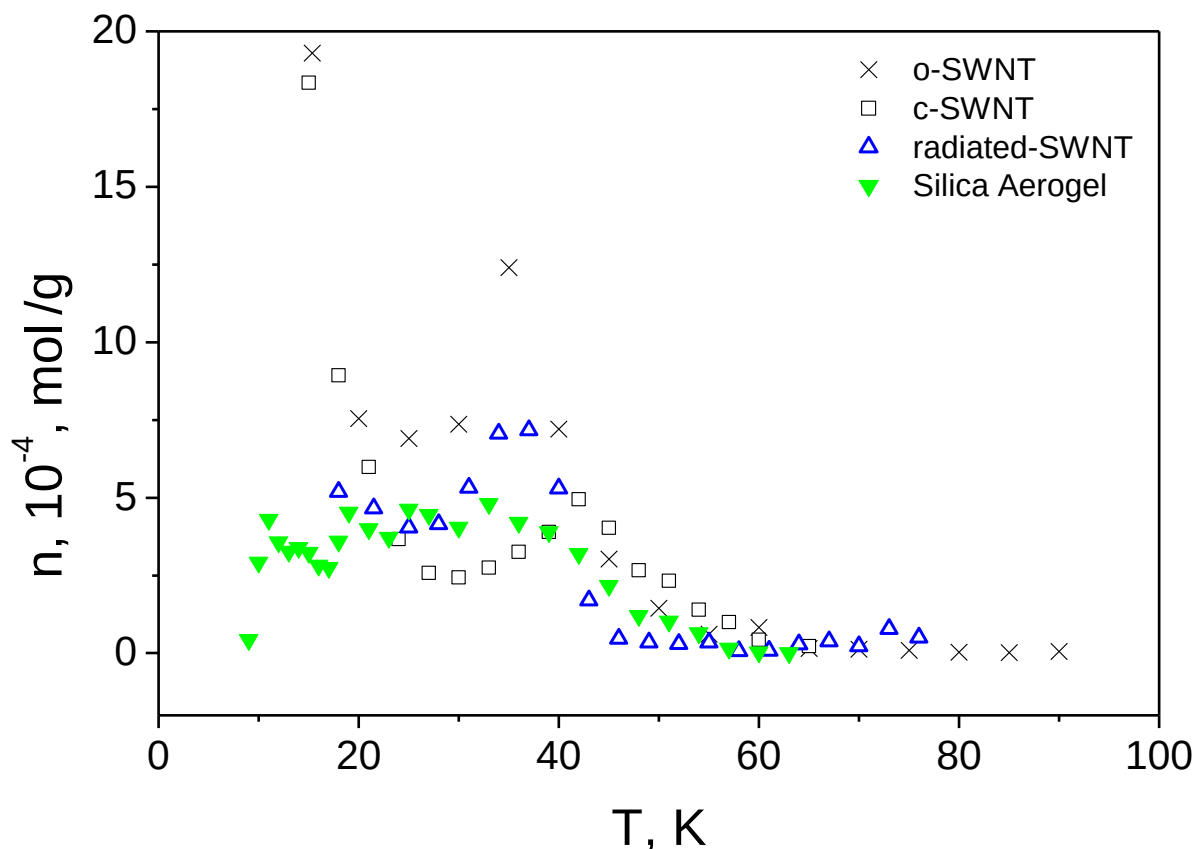


Рис. 5.5. Температурні залежності відносної кількості водню (молей H_2 на грам), десорбованого зі зразка: кремнійоксидного аерогелю (▼), зразка c-SWNT (□) [183], o-SWNT (x) [178] і зразка SWNT, опроміненого γ -квантами в середовищі водню (Δ) [184].

Звертає увагу відсутність чітко виражених максимумів в десорбційній діаграмі для зразка кварцового аерогелю в порівнянні з вуглецевими нанотрубками, десорбційні діаграми яких мали, принаймні, два виражених максимуми. Це, вочевидь, пояснюється тим, що джгути вуглецевих нанотрубок мають декілька систематично локалізованих ділянок поверхні, бажаних з точки зору сорбції молекул водню – канавки на поверхні нанотрубок, канали між трубками в джгуті, зовнішню поверхню джгутів, а також внутрішні поверхні

трубок, у випадку, якщо молекули водню мали доступ всередину трубок крізь дефекти стінок і торців після окисної обробки або радіаційного опромінення. Структура кремнійоксидного аерогелю має стохастичний або фрактальний характер [101], що забезпечує «розмитість» максимумів десорбційної діаграми. Питомі кількості десорбованого водню в молярних частках і масові концентрації водню для досліджених зразків наведені у таблиці 5.1:

Таблиця 5.1

Питомі кількості десорбованого водню зі зразків аерогелю та SWNT

Зразок	Q_{max} mmol/g	wt %
Silica aerogel	7,7	1,5
c-SWNT [49, 183]	6,9	1,18
o-SWNT- [49, 183]	6,7	1,17
SWNT-опроміненні [49, 183]	7,1	1,22

Необхідно відзначити, що перевищення сумарної кількості водню зразком кремнійоксидного аерогелю над зразками вуглецевих нанотрубок досягається в основному за рахунок наявності в зразку аерогеля великої кількості пор з характерним розміром більше 100 нм [199], що забезпечують сорбцію водню тільки при найнижчих температурах (нижче 10 К).

Висновки

1. Теплове розширення зразків кремнійоксидного аерогелю було досліджено в температурному інтервалі 5-290 К. Було виявлено, що коефіцієнт лінійного теплового розширення (КЛТР) має немонотонний характер з максимумом в температурному інтервалі 100-150 К. Така поведінка КЛТР кремнійоксидного аерогелю, вірогідно, обумовлена особливостями коливального спектра кремнійоксидних ланцюжків, що становлять структуру зразків. Вплив морфології і молекулярної структури аерогелю на його теплове розширення становить інтерес і заслуговує більш докладного дослідження.

2. В температурному інтервалі 7-95 К була досліджена сорбція і подальша десорбція водню зразком кремнійоксидного аерогелю. В отриманих десорбційних спектрах відсутні яскраво виражені максимуми, властиві системам, які мають впорядковану структуру пор, що підтверджує стохастичний характер морфології пор SiO_2 аерогеля. Сумарна ємність зразка аерогелю відносно до водню склала 1,5% масових, що трохи вище сорбційної ємності одностінних вуглецевих нанотрубок, які насичувалися воднем в тих же умовах.

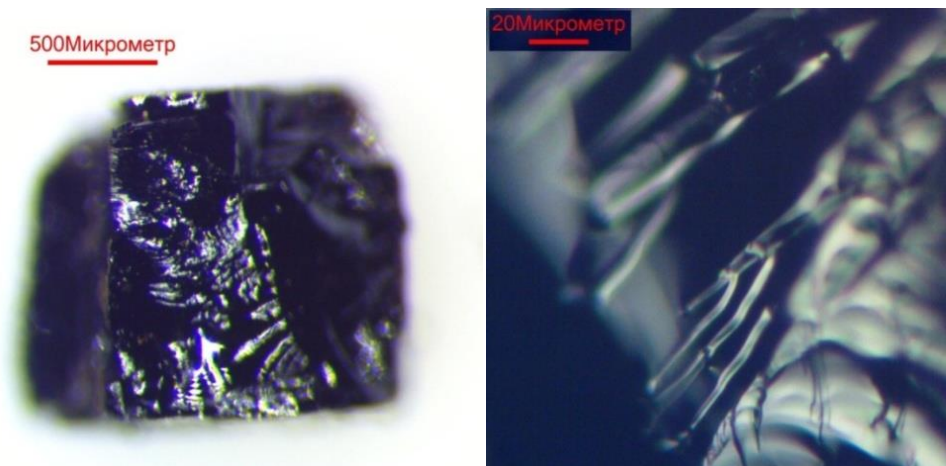
РОЗДІЛ 6

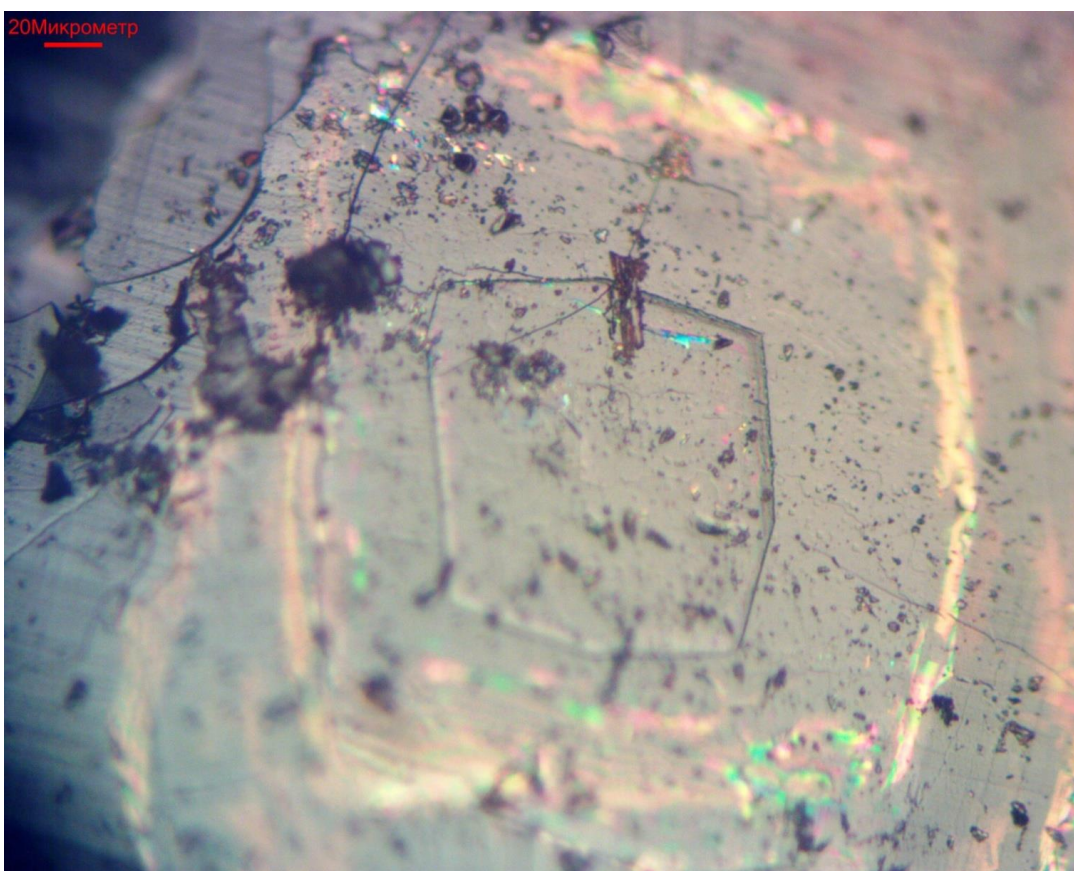
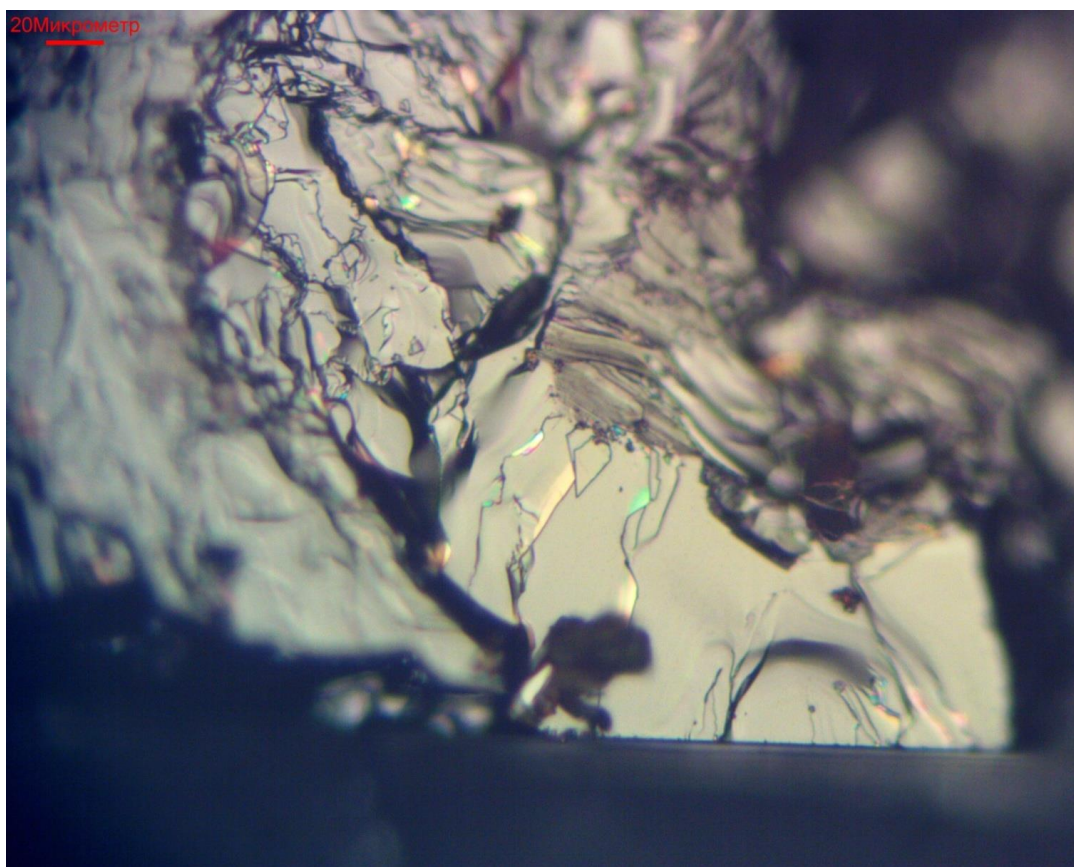
ОСОБЛИВОСТІ ТЕПЛОВОГО РОЗШИРЕННЯ КВАЗІДВОВИМІРНИХ ОРГАНІЧНИХ ПРОВІДНИКІВ-МАГНЕТИКІВ

6.1. Низькотемпературне теплове розширення $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]C1}$

У попередньому розділі (див. розділ 5) розглядалося теплове розширення стохастичного та розупорядкованого за структурою матеріалу - кремніюкисидного аерогелю. Але реально оцінити отримані значення КЛТР, та створити кращу картину фізичної природи процесів, що проявляються у тепловому розширенні таких сполук, можливо лише порівнявши його із іншим об'єктом. Для порівняння були обрані дуже високо упорядковані, на відміну від аерогелю, матеріали складної структури, але які подібно до аерогелю складаються з низьковимірних елементів. Досліджені в даному розділі органічні квазідвовимірні солі, водночас є не тільки модельними об'єктами, але й проявляють цілий спектр унікальних фізичних властивостей.

Лінійне теплове розширення монокристалу $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]C1}$ було досліджено в температурному інтервалі 2-285 K [4]. Монокристал був синтезований в Osaka University (Japan). Довжина зразка в напрямку вимірювання склала $L=1,81$ мм, ширина кристала в напрямку, перпендикулярному вимірам, ~ 2 мм. На рис. 6.1 показані фотографії дослідженого зразка, отримані за допомогою оптичного мікроскопа. Його послідовні зображення чітко демонструють шарувату структуру кристалу.





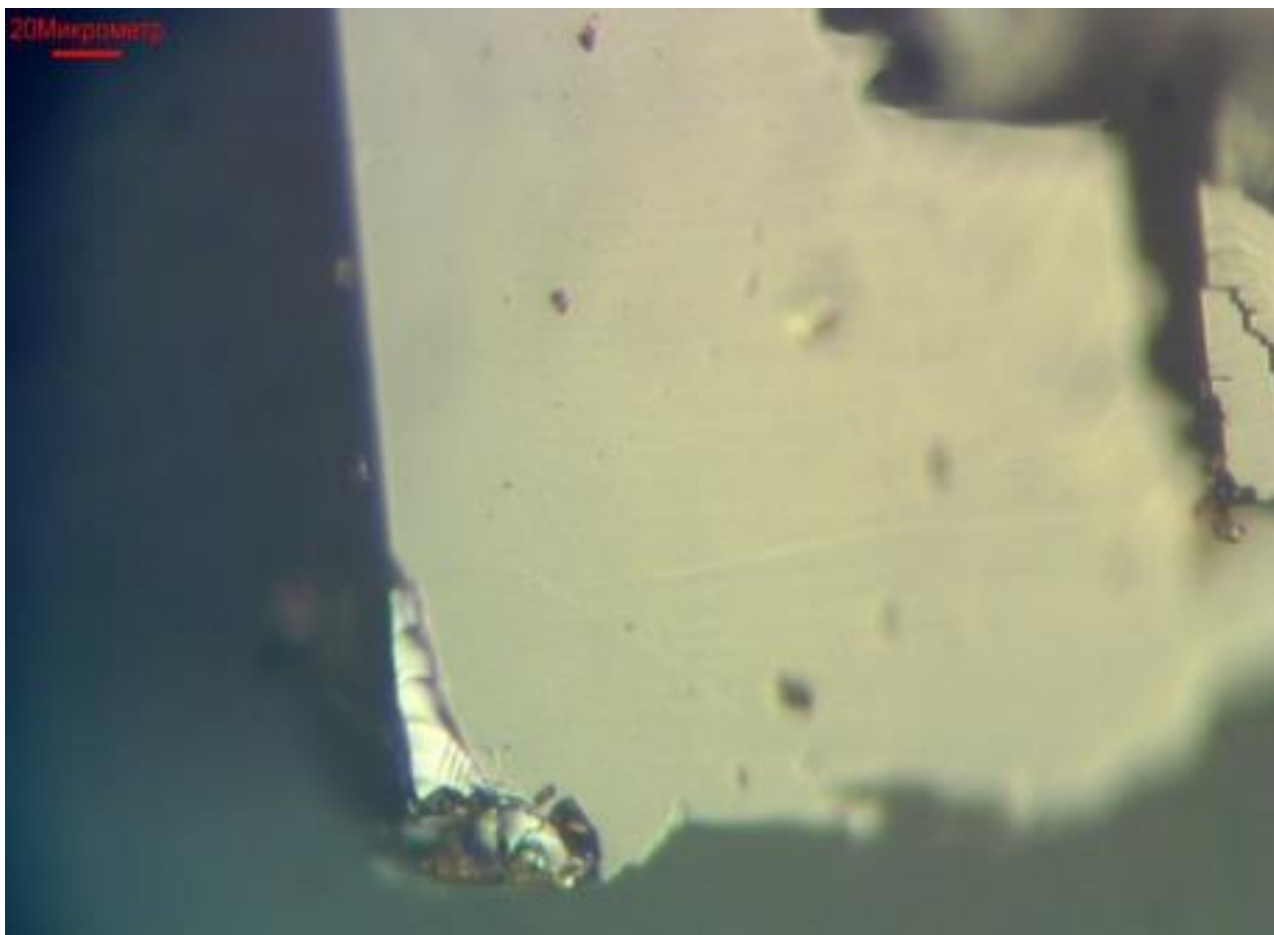


Рис. 6.1. Оптичні мікрофотографії дослідженого монокристалу κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl.

Теплове розширення було виміряно вздовж кристалографічної осі a (в напрямку, паралельному ac - площині, тобто вздовж шарів кристалу). Виміряні значення лінійного теплового розширення були позитивні у всьому дослідженому температурному інтервалі і становили $\sim 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при 2 К; зростали і мали максимум при 60 К ($4,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$); потім мінімум при 85 К ($6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$); потім знову зростали до $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при 285 К.

Також були виявлені аномалії теплового розширення: невелика при $T=29$ -30 К (рис. 6.3, б) і яскраво виражена у температурному інтервалі (74-80 К) (рис. 6.3, а).

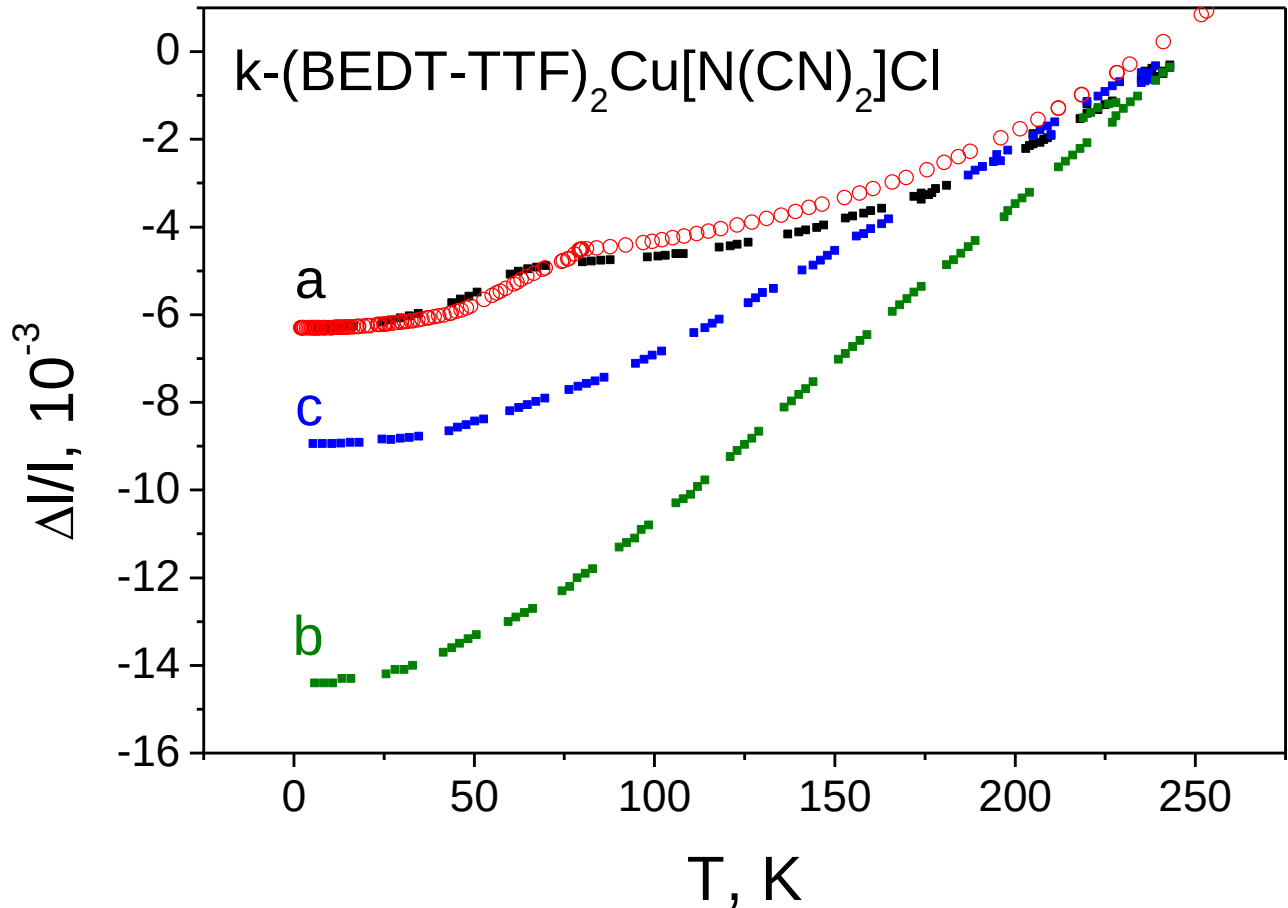


Рис. 6.2. Відносне подовження $\Delta l/l$ зразка $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$, порожні кола - експериментальні дані, отримані в даній роботі, переривчастими лініями позначені дані з [118] (уздовж трьох перпендикулярних осей кристалу (a,b,c) відповідно).

На малюнку 6.3 також наведені значення КЛТР монокристалла $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ уздовж осі c , отримані в роботі [129]. Помітно, що температурні інтервали, в яких виявляються аномалії теплового розширення уздовж осей a і c практично збігаються.

Аномалія поблизу 30 K, вочевидь, пояснюється переходом із високотемпературної провідної фази (стабільна вище 30 K) в стан антиферромагнітного ізолятора (AFI) [204], який в рамках двовимірної моделі Хаббарда (2D Hubbard model) описується як Моттівський ізолятор [205].

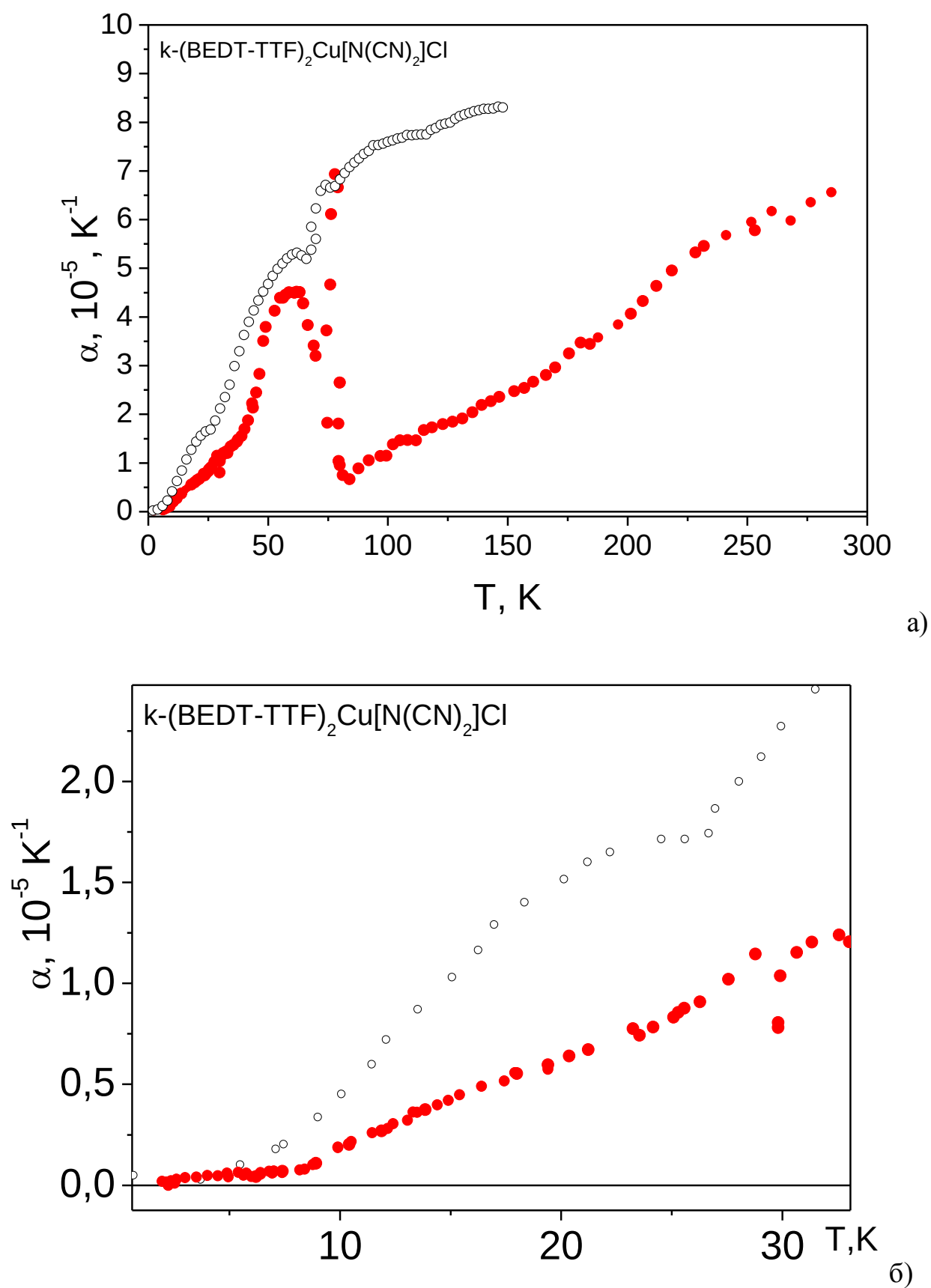


Рис. 6.3. Коефіцієнти лінійного теплового розширення зразка $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ в напрямку кристалографічної осі (а) (•- дана робота) і уздовж осі (с) ○ - відповідно з [129].

Цей перехід, як вже було сказано в першому розділі, обумовлений конкуренцією локальної енергії електронних станів димерів U і шириною зони провідності W . Широкий максимум $\alpha(T)$ в температурному інтервалі 40-70 К, може бути пов'язаний із внутрішньодимерними коливаннями заряду, а також спіновими флуктуаціями [206], що наростають зі збільшенням температури, а потім спадають внаслідок температурного розупорядкування кристала.

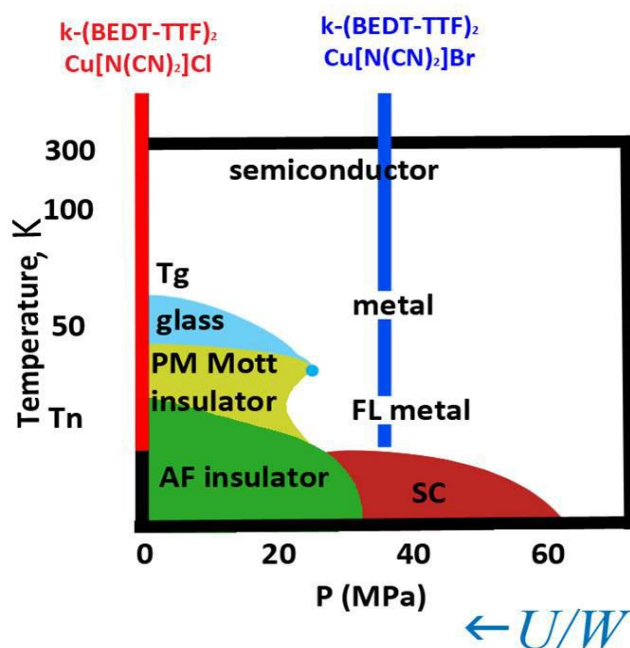


Рис. 6.4. Фазова діаграма досліджених надпровідних органічних солей, де U – енергія кулонівської взаємодії всередині димеру, W – ширина зони провідності.

Пік $\alpha(T)$ при температурі близько 78 К відповідає фазовому перетворенню [133], зумовленому процесом розгальмування коливань етиленових груп на кінцях молекул BEDT - TTF, в результаті чого з підвищенням температури порушується орієнтаційне впорядкування димерів [133].

6.2. Низькотемпературне теплове розширення κ -(D4-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br

Були виконані дослідження теплового розширення монокристалічного зразка κ -(D4-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br в температурному інтервалі 2-290 К

[18]. Дослідження було здійснено за допомогою ємнісного низькотемпературного високочутливого дилатометра (див. розділ 2.2).

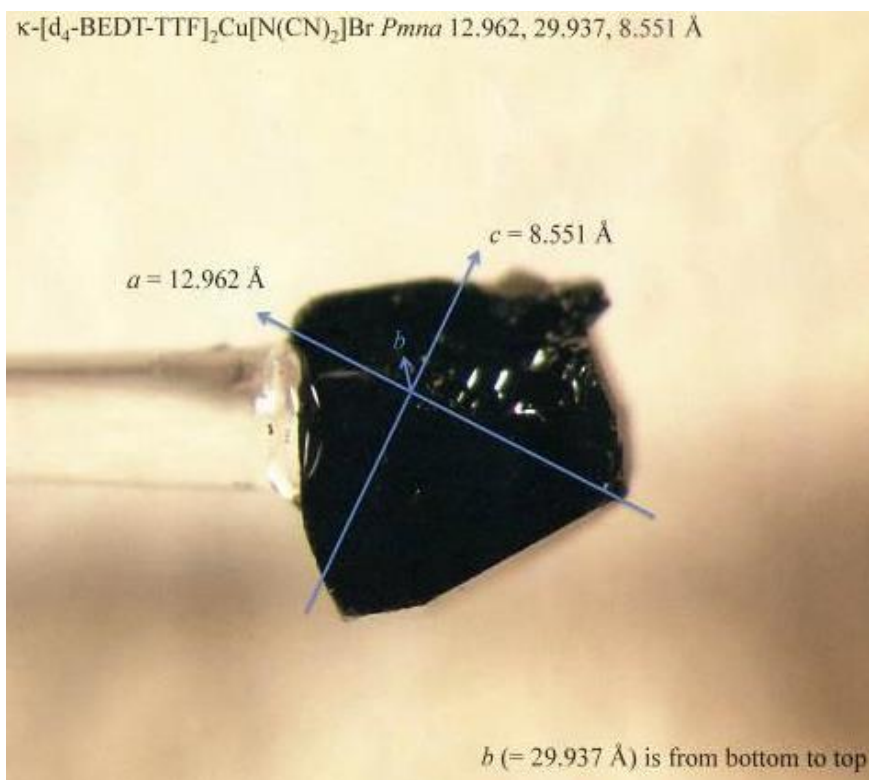
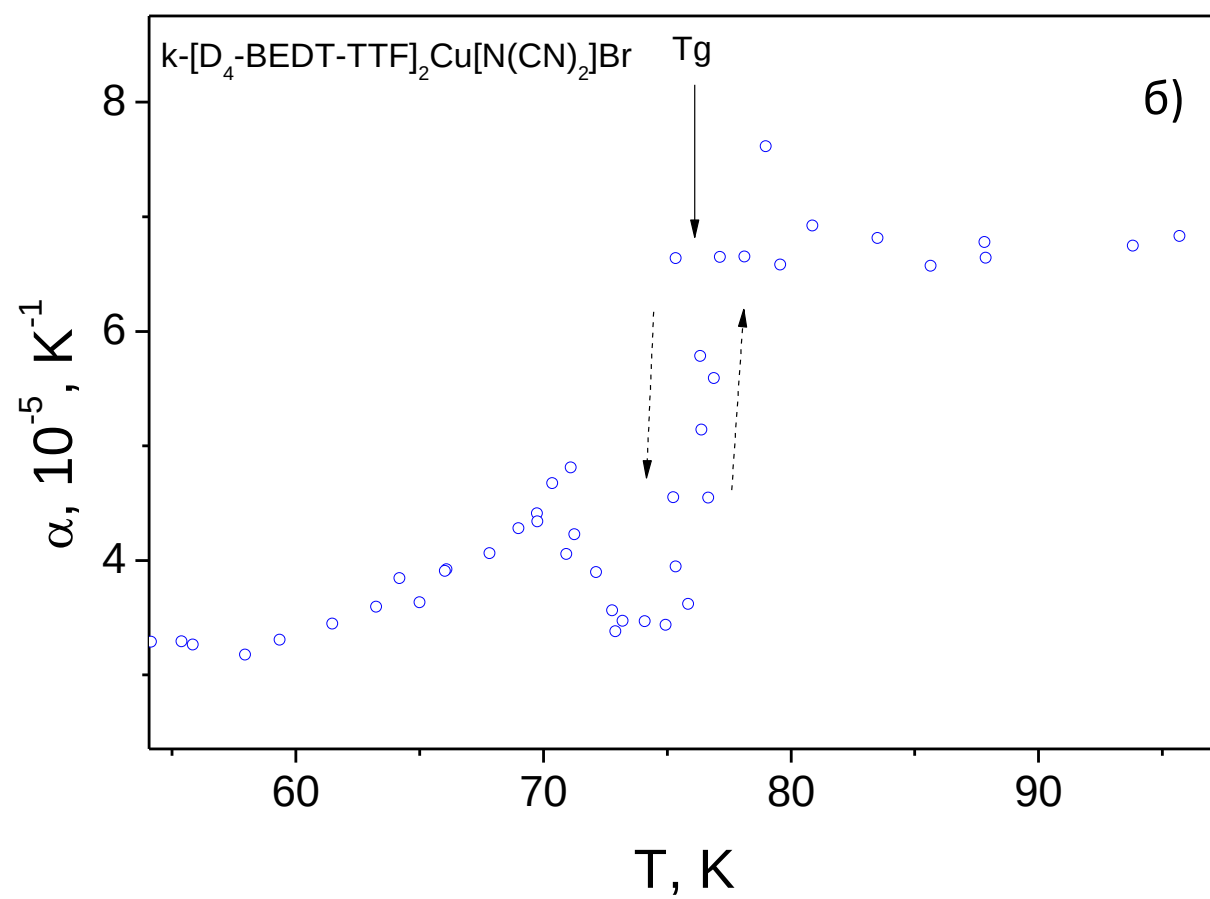
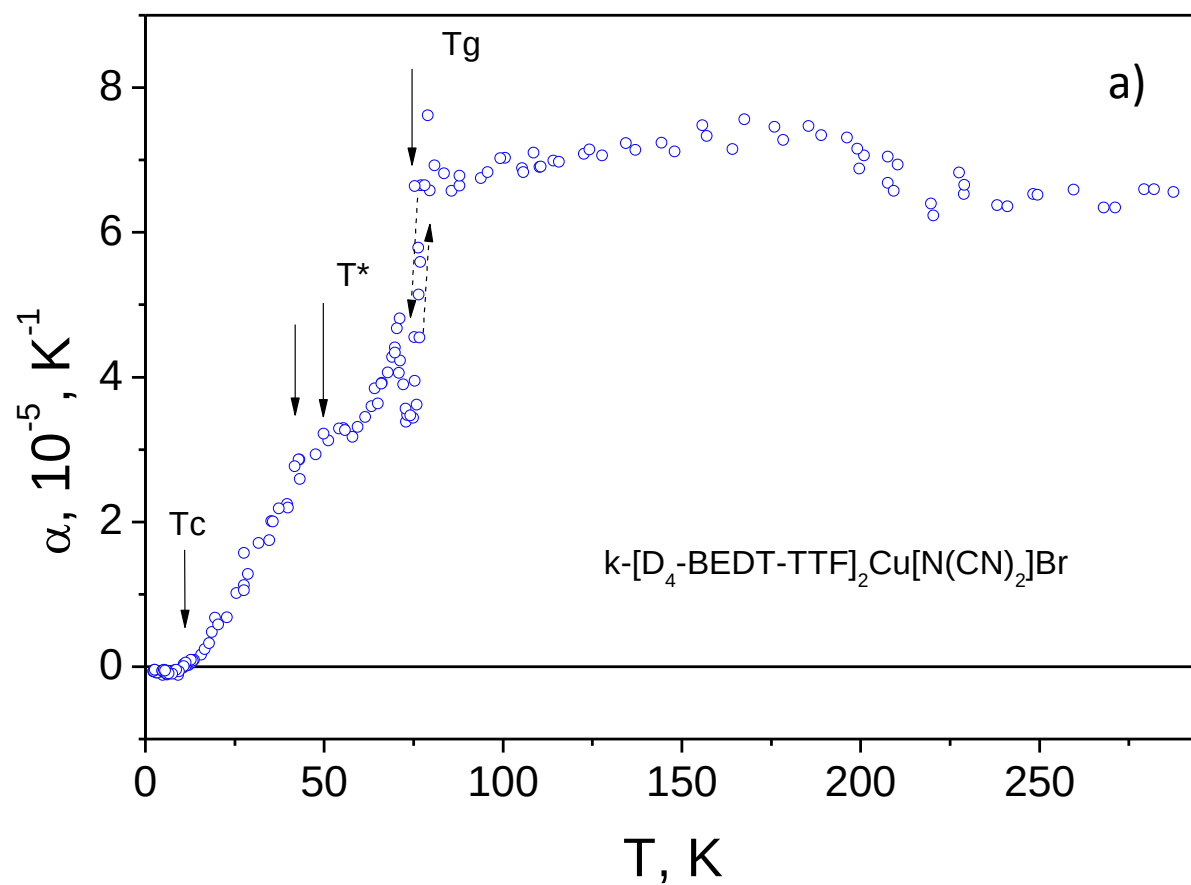


Рис. 6.5. Фотографія монокристала, що був використаний в даній роботі. Лініями показані напрямки кристалографічних осей, отриманих шляхом рентгенівського дослідження.

Швидкість охолодження зразка від кімнатної температури до 2 К склала в середньому $0,74 \text{ K хв}^{-1}$. Вимірювання теплового розширення були виконані вздовж кристалографічного напрямку b (рис. 6.5), тобто перпендикулярно до площини кристала. Температурна залежність коефіцієнта лінійного теплового розширення (КЛТР) дослідженого зразка мала ряд особливостей (рис. 6.6). Нижче $T_c = 11,6 \text{ K}$ [129] КЛТР зразка мав невеликі від'ємні значення ($\sim 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, рис. 6.6, в), які, ймовірно, пов'язані з переходом із парамагнітного металевого в надпровідний стан (рис. 6.4). Така поведінка КЛТР під час переходу через T_c раніше спостерігалася в купратах [207].



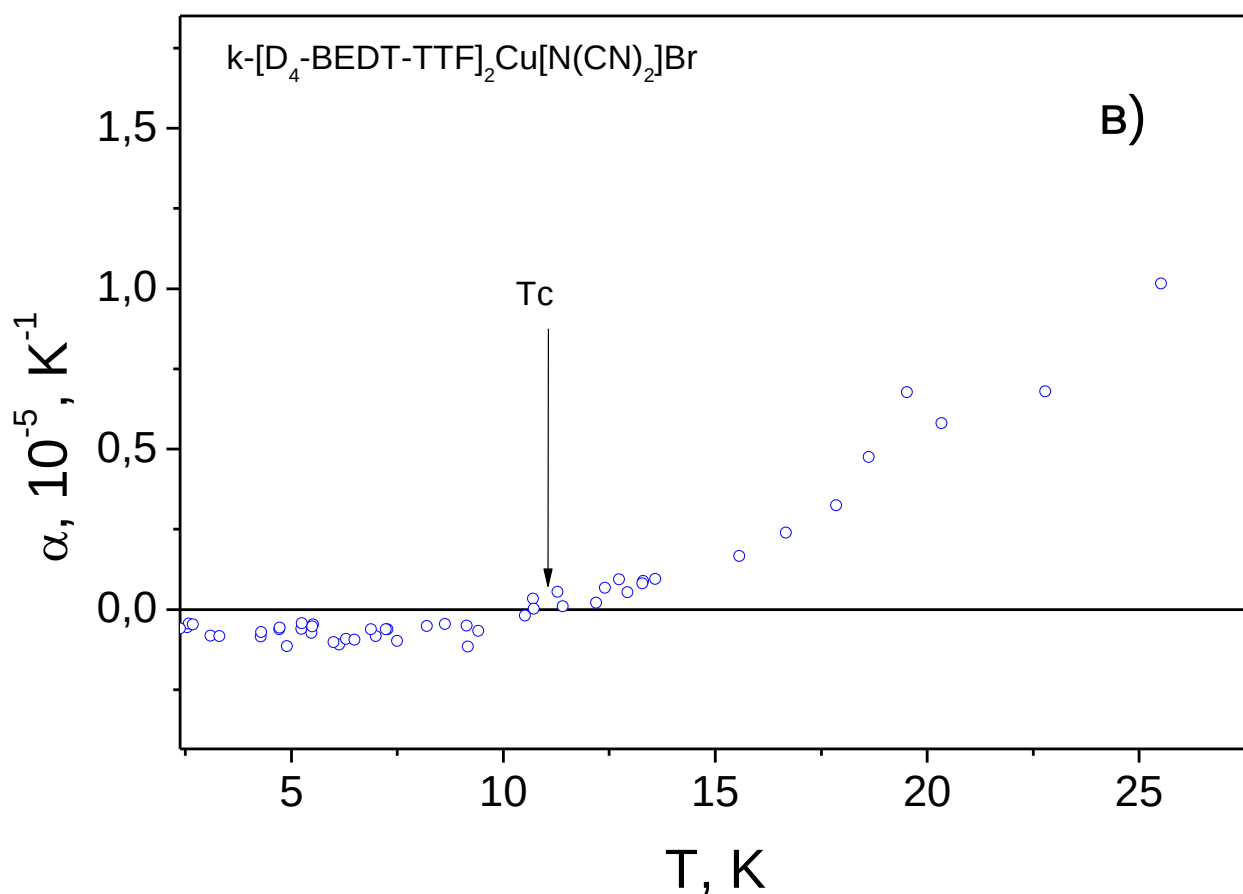


Рис. 6.6. Залежність КЛТР зразка $\kappa\text{-(D}_4\text{-BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ вздовж кристалографічного напрямку **b** від температури а) 2-290 К; б) 55-95 К; в) 2-30 К.

У температурному інтервалі $T^* \sim 30\text{--}45$ К (рис. 6.6, а) спостерігався перегин температурної залежності КЛТР. Ця особливість не може розглядатися як фазовий перехід, але відображає поступову зміну властивостей зразка.

У температурному інтервалі $T_g \sim 75\text{--}77$ К була виявлена аномалія теплового розширення (рис. 6.6, б), характерна для фазового переходу: різкий скачок значень КЛТР і гістерезис – отримані при нагріванні зразка значення істотно відрізнялися від отриманих при охолодженні. Ця аномалія, ймовірно, пояснюється переходом зразка при охолодженні в склоподібний стан. Єдина точка зору про природу цього стану відсутня. Велика кількість авторів відносять цю аномалію до конформаційного (склоподібного) заморожування

staggered або eclipsed конфігурацій кінцевих етиленових частин молекул BEDT-TTF (рис. 1.7, г, д) [127-129]. Альтернативне пояснення говорить про те, що структурні трансформації полімерних ланцюгів зазнають змін в орбітальних перекриттях, що визначають електронні властивості всередині шарів BEDT-TTF [209].

При більш високих температурах, у температурному інтервалі 160-190 К, знаходився широкий максимум температурної залежності КЛТР (рис. 6.6, а), вірогідно, обумовлений впливом на теплове розширення кількох конкуруючих механізмів. Позитивний внесок в теплове розширення вносить ангармонізм коливань димерів BEDT - TTF. Від'ємний внесок, можливо, пов'язаний зі збудженням поперечних оптичних коливань полімерних молекул аніонних ланцюгів Cu-dicyanamide-Cu. Зниження значень КЛТР при збільшенні температури вище 190 К, можливо, обумовлено збільшенням ролі останнього згаданого внеску.

Подібний максимум КЛТР (рис. 5.3, інтервал температур 120-150 К) спостерігався і в тепловому розширенні кремнійоксидного аерогелю. Можливо припустити, що він обумовлений механізмами, які мають близьку природу: позитивний внесок у теплове розширення надає ангармонізм низькочастотних коливань тривимірних елементів структури цих об'єктів – димерів у органічних солях, або кремнійоксидних кластерів в аерогелі. З іншого боку, збільшення температури приводить до збудження високочастотних поперечних коливань низьковимірних елементів структури цих об'єктів – двовимірних органічних прошарків у органічних солях, або одновимірних кремнійоксидних ланцюжків у разі аерогелю. Конкуруючий вплив цих механізмів обумовлює немонотонну поведінку температурної залежності КЛТР аерогелю та органічних солей у близьких температурних інтервалах – 120-150 К.

6.3. Вплив дейтерування на теплове розширення κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br

Досліджений зразок κ -(D₄-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br був частково дейтерозаміщеним - чотири з восьми атомів водню в етиленових

групах BEDT - TTF були заміщені дейтерієм. Відомо, що дейтерованість впливає на електронний стан. κ -(D₄-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br розташований у граничній області надпровідної і антиферомагнітної фаз, в той час як D₈-сполуки і H₈-сполуки знаходяться в антиферомагнітній і надпровідній фазах, відповідно [209].

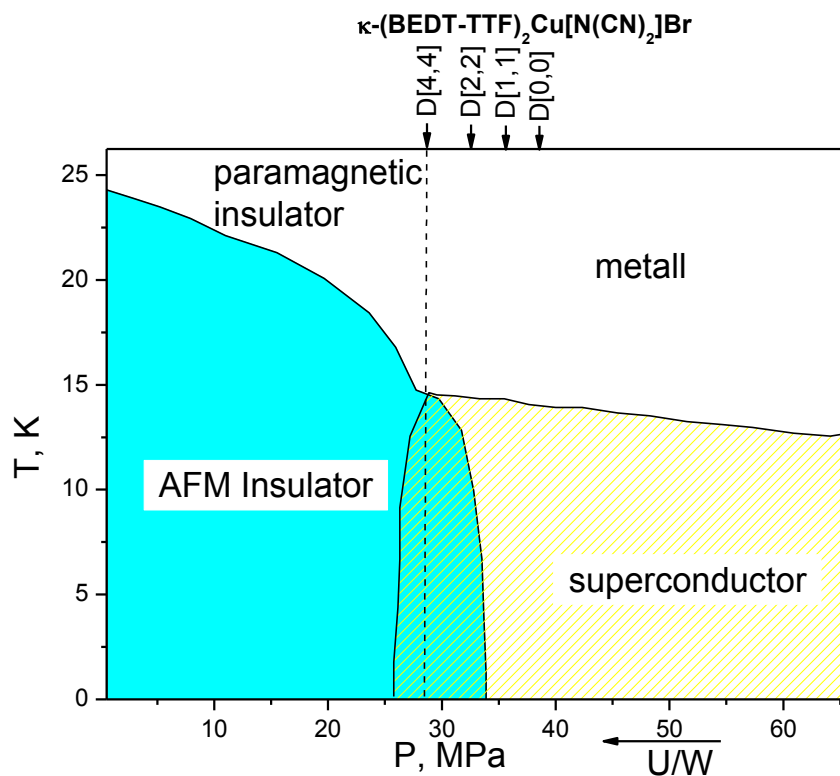


Рис. 6.7. Вплив ступеня дейтерування на фазову діаграму димер-Моттівської системи, заснованої на солях κ -типу, що складаються з BEDT - TTF молекул (дані [208]).

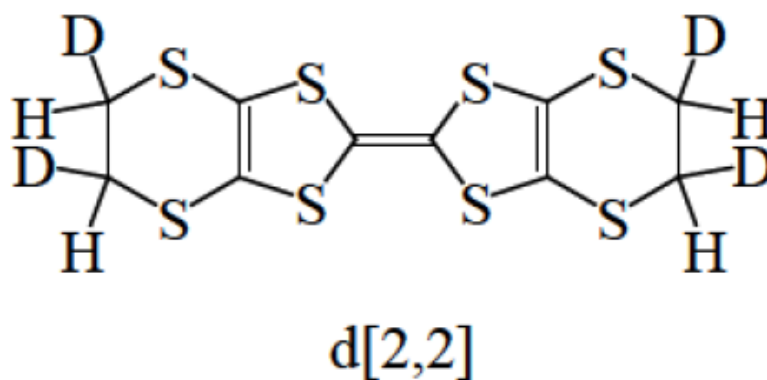
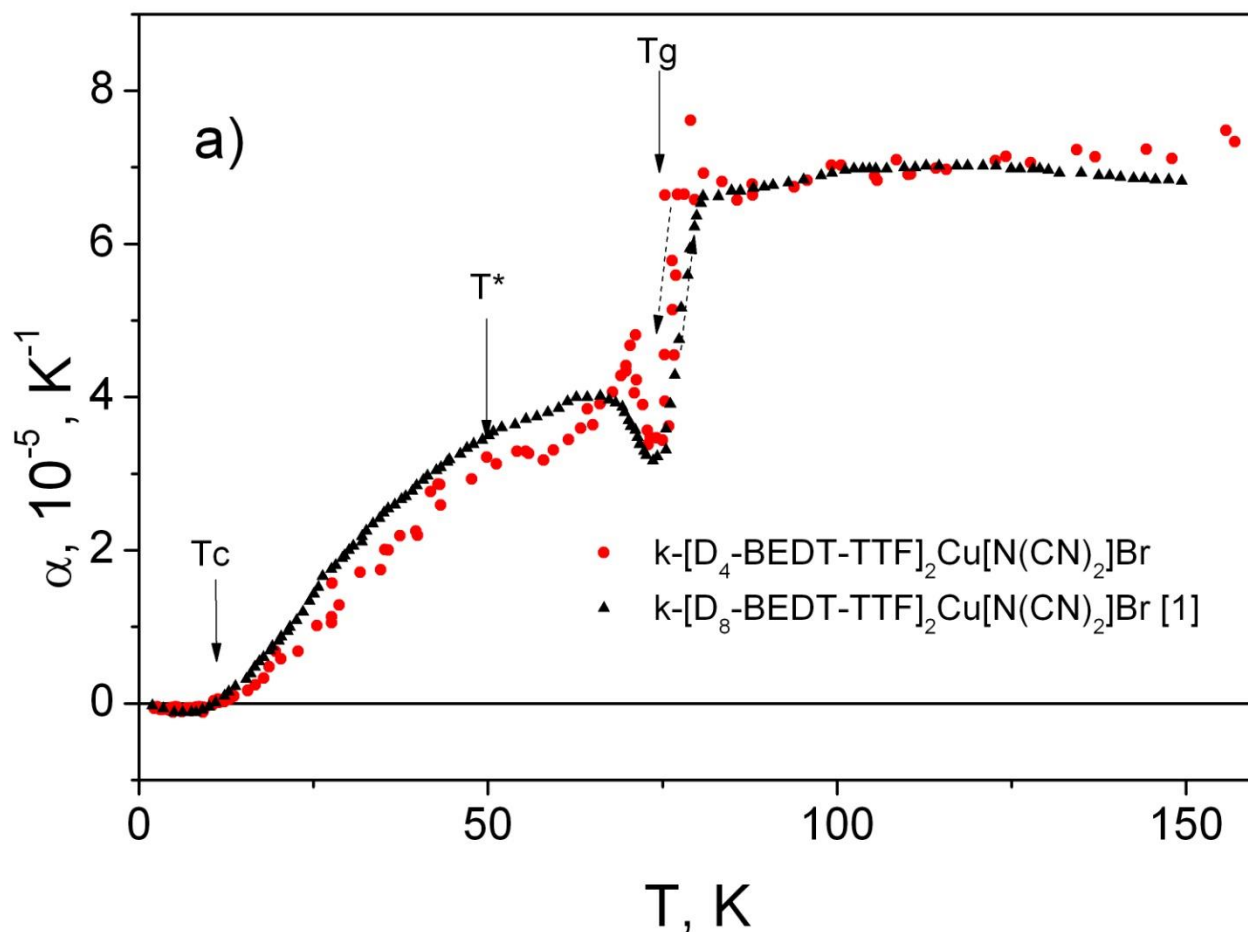


Рис. 6.8. Схематичне зображення молекули d[2,2] BEDT-TTF [210].

З малюнка 6.9 видно, що ступінь дейтерування зразка ($d[2;2]$ ● - досліджений нами зразок, $d[4;4]$ ▲ - дані з [129]) сильно вплинула на температуру склування T_g . Для нашого зразка $d[2;2]$ область склування виявилася зрушеною в бік більш низьких температур (рис. 6.9, б), що, ймовірно, обумовлено меншим сумарним обертальним моментом етиленових груп молекул BEDT - TTF для зразка $d[2;2]$ порівняно з повністю дейтерованим зразком $d[4;4]$, в результаті чого розгальмовування синхронізованого (обертального) руху етиленових груп з обох сторін молекул BEDT - TTF для частково дейтерованого зразка відбувається при більш низьких температурах. У той же час, зміни в ступені дейтерування слабо вплинули на температуру переходу в надпровідний стан T_c . Необхідно відзначити, що у випадку зразку $d[2;2]$ аномалія при T^* набагато яскравіше виражена і стає більш різкою, ніж для зразка $d[4;4]$ (рис. 6.9). Це може бути інтерпретовано як зміна еластичних властивостей, які проявляються в органічних системах з точки зору фізики Мотта-Хаббарда.



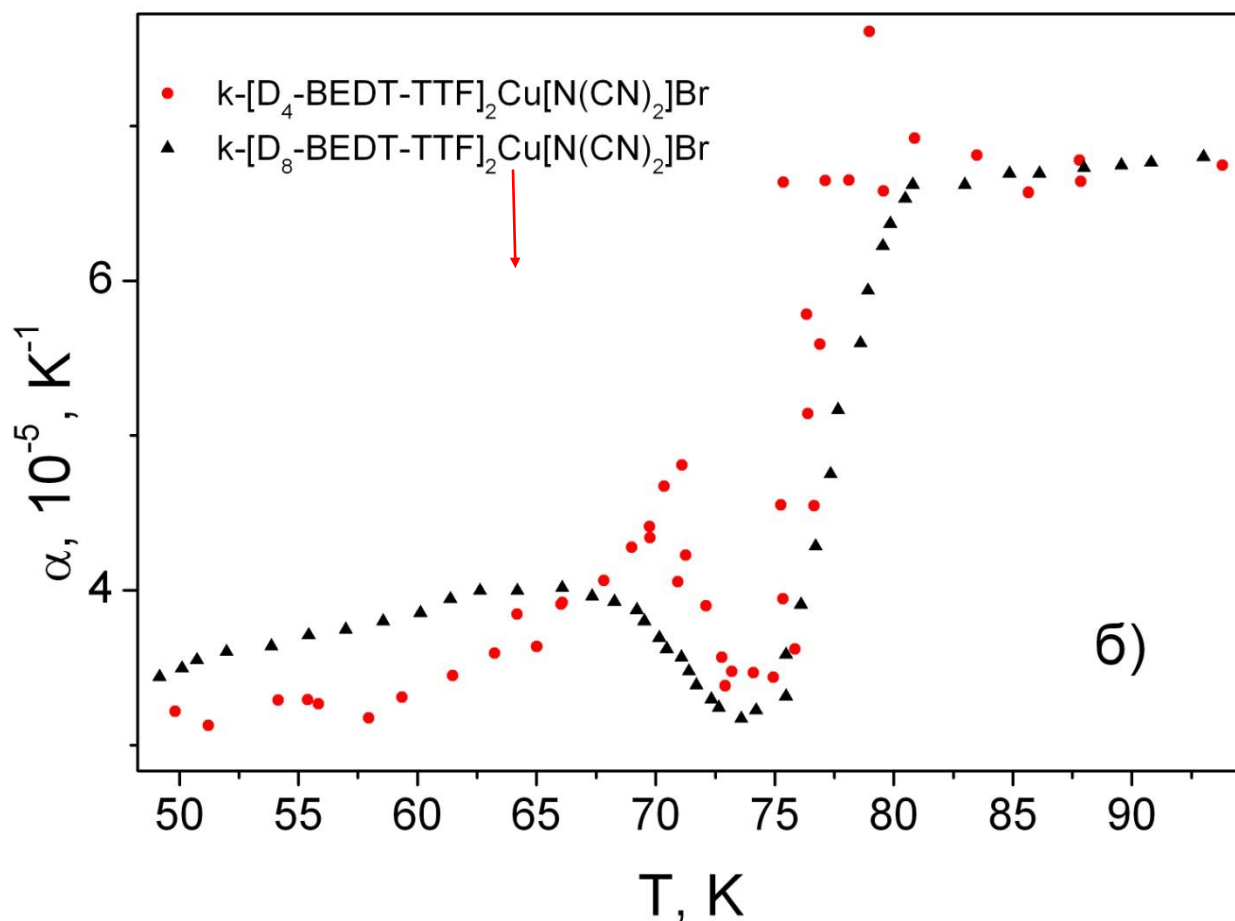


Рис. 6.9. Вплив ступеня дейтерування на теплове розширення $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$.

Критична поведінка фазових переходів залежить від колективної природи багаточастинкової системи. Кагава та ін. спостерігали критичний феномен при переході Мотта, що був викликаний контрольованими тисками газоподібного гелію методом вимірювання провідності. Вони виявили, що межа стану Мотта в димер-Моттівській системі має незвичайну особливість, яка характеризується швидкою зміною фізичних властивостей при незначній зміні зовнішніх умов [210]. Вони також виявили, що кінцева точка Моттівської границі існує близько 33-38 К для $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ завдяки експериментам з контрольованим тиском газу для регулювання U/W відношення на фазовій границі.

При більш високій температурі, ніж критична температура кінцевої точки фазової діаграми, може існувати суперкритична область (аналогом такого стану

може бути надкритична система рідина-газ під високим тиском). Так як d[2,2] зразок на фазовій діаграмі розташований близько до границі розділу фаз при нормальному тиску, виражена аномалія, що спостерігалася, може бути пов'язана з особливістю близько даної кінцевої точки. Зміни еластичних властивостей, що відбуваються навколо області фазової границі для κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl сполуки під тиском газу, спостерігалися в [211]. Для більш детального дослідження цієї точки необхідно провести додаткові відповідні експерименти для дейтерованих зразків із різним співвідношенням водню і дейтерію в етиленових групах.

У температурному інтервалі 11-66 К значення КЛТР для частково дейтерованого зразка були систематично нижче, ніж для повністю дейтерованого зразка. У разі повністю дейтерованого зразка, водневі зв'язки між донорами і аніонами можуть бути зменшені дейтерованістю, через що теплове розширення при дейтеруванні може зростати.

Висновки

1. Теплове розширення монокристалу κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]C1 було досліджено в температурному інтервалі 2-285 К вздовж кристалографічної осі *a* (тобто, уздовж шарів кристалу).

2. Коефіцієнт теплового розширення $\alpha(T)$ зразка κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]C1 виявився позитивним на всьому температурному інтервалі. Були виявлені аномалії теплового розширення в температурних інтервалах 29-30 К і 74-80 К. Аномалія поблизу 30 К, вірогідно, пояснюється переходом зразка з парамагнітної фази в стан антиферомагнітного ізолятора. Пік $\alpha(T)$ при температурі близько 78 К відповідає фазовому переходу, що зумовлений орієнтаційним розупорядкуванням етиленових груп димерів BEDT-TTF. Широкий максимум $\alpha(T)$ в інтервалі 40-70 К, можливо, пов'язаний з внутрідимерним зарядом і спіновими флуктуаціями, які зростають зі збільшенням температури, а потім спадають через теплове розупорядкування кристала.

3. Теплове розширення монокристалічного зразка κ -(D₄-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br було досліджено уздовж кристалографічного напрямку *b* (перпендикулярно шарам кристала) в температурному інтервалі 2-290 К.

4. Отримана температурна залежність КЛТР дослідженого зразка κ -(D₄-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br мала ряд особливостей. Нижче $T_c=11,6$ К КЛТР зразка мав малі від'ємні значення що, ймовірно за все, пояснюється переходом зразка зі стану парамагнітного металу в надпровідний стан. В температурному інтервалі $T^*\sim 35-40$ К був виявлений перегин температурної залежності КЛТР, який можна пояснити аномалією еластичних властивостей полімерних систем в рамках критичності Мотт-Хаббардівської фізики в двовимірному димер-Моттівському стані. Різкий стрибок значень КЛТР і гістерезис спостерігалися в області температур $T_g\sim 75-77$ К, що, вірогідно, пов'язано з переходом зразка в склоподібний стан в процесі охолодження. Широкий максимум КЛТР мав місце в інтервалі 160-190 К, що обумовлено особливостями коливального спектра двовимірного кристала. Теплове розширення зразка κ -(D₄-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br яскраво

виявляє ізотопічний ефект у порівнянні з повністю дейтерованим зразком. Для κ -(D₄-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br область переходу в склоподібну фазу була зрушена до більш низьких температур. В температурному інтервалі 11-66 К значення КЛТР для частково дейтерованого зразка були систематично менше, ніж КЛТР повністю дейтерованого зразка.

ВИСНОВКИ

1. Для отриманих шляхом контрольованого термічного відновлення зразків оксиду графену визначені оптимальні з точки зору сорбційних властивостей критичні температури ексfolіації і подальшого видалення кисневмісних груп. Максимальні значення кількостей сорбованих домішок спостерігалися для відновлених при 300 і 900 °С зразків. Показано, що термічна обробка при 300 °С призводить до розшарування оксиду графену, що підвищує його сорбційну ємність в 40 разів у порівнянні з вихідним оксидом графіту. Термічне відновлення при температурі 900 °С збільшує в 50 разів сорбційну ємність оксиду графену за рахунок утворення множинних дефектів вуглецевих поверхонь при видаленні кисневмісних груп.

2. Вперше досліджено низькотемпературне теплове розширення зразка кремнійоксидного аерогелю. В інтервалі 100-150 К виявлено максимум температурної залежності коефіцієнта теплового розширення аерогеля, обумовлений особливостями коливального спектра кремнійоксидних ланцюжків, що становлять структуру зразка.

3. Експериментально досліджена низькотемпературна кінетика поглинання атомів ^4He і молекул H_2 мезопористою матрицею MCM-41. Виявлено, що зі зниженням температури в дифузії домішок спостерігається прояв квантових механізмів: термоактиваційний процес проникнення атомів змінюється тунельним. Нижче 2 К характер дифузії ^4He в порах MCM-41 відповідає поведінці квантової рідини.

4. Досліджено особливості низькотемпературного теплового розширення монокристалів квазідвовимірних надпровідних солей $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ та $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$. Виявлені аномалії теплового розширення поблизу 30 К і 75 К, що пов'язані з електронними кореляціями і переходом зразка у склоподібний стан відповідно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. The effect of the thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials / A.V. Dolbin, M.V. **Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I. Maluenda, W.K. Maser and A.M. Benito // Applied Surface Science. – 2016. – V. 361. – P. 213–220.
2. The effect of the temperature of graphene oxide reduction on low temperature sorption of helium / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, W.K. Maser and A.M. Benito // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 1. – С. 75–78.
3. Квантовые эффекты в кинетике сорбции ^4He мезопористыми материалами / А.В. Долбин, **М.В. Хлыстюк**, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, В.В. Данчук // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 2. – С. 109–115.
4. Peculiarities of thermal expansion of quasi-two-dimensional organic conductor $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, V.A. Konstantinov, Y. Nakazawa // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 8. – С. 1007–1012.
5. Квантовые эффекты в сорбции водорода мезопористыми материалами / А.В. Долбин, **М.В. Хлыстюк**, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 12. – С. 1455–1461.
6. The effect of the reduction temperature on the kinetics of low temperature ^4He sorption and the structural characteristics of graphene oxide / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, **M.V. Khlistyuck**, A.I. Prokhvatilov, I.V. Legchenkova, V.V. Meleshko, W.K. Maser, A.M. Benito // ФНТ. – 2017. – Т. 43, № 3. – С. 471–478.
7. Thermal expansion of silica aerogel at low temperatures / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, F. Conceição, M. Ochoa // Journal of Applied Physical Science International. – 2017. – V. 8, Iss. 1. – P. 47–52.

8. The effect of thermal reduction on sorption properties of graphene oxide / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.M. Benito // VI International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", June 1 – 5, 2015 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 116.
9. The effect of the reduction temperature of graphene oxide upon the low temperature sorption of ^4He , H_2 , N_2 , Ne and Kr / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.M. Benito // XII International conference "physical phenomena in solids", Dec 1–4, 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 81.
10. The quantum effects in hydrogen sorption by mesoporous materials / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva // VII International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", June 6–10, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 130.
11. Features of thermal expansion of quasi-two-dimensional organic conductor $\text{k}-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, V.A. Konstantinov, Y. Nakazawa // VII International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", June 6–10, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 145.
12. Quantum effects in hydrogen sorption by mesoporous MCM-41 material / **M.V. Khlistyuck**, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva // International Conference on Quantum Fluids and Solids, August 10 – 16, 2016: book of abstr. – Czech Republic, Prague, 2016. – P. 43.
13. Thermal expansion of quasi-two-dimensional organic conductors $\text{k}-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, V.A. Konstantinov, Y. Nakazawa // International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials", August 24-27, 2016: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2016. – P.105.
14. The effect of reduction temperature of graphene oxide on low temperature ^4He sorption / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, **M.V. Khlistuck**,

- R.M. Basnukaeva, W. Maser, A. Benito // 4th International Conference “Nanotechnologies”, October 24 – 27, 2016: book of abstr. – Georgia, Tbilisi, 2016. – P. 18.
15. The Features of Effect of the Temperature Reduction Graphene Oxide on Low-Temperature Sorption of ^4He / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva // International Young Scientists Forum on Applied Physics, October 10–14, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. NM5.
16. Влияние температуры восстановления оксида графена на кинетику низкотемпературной сорбции ^4He / А.В. Долбин, **М.В. Хлыстюк**, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, I. Maluenda, W.K. Maser, A.M. Benito // V International Conference «Nanoscale systems: structure, properties, technology» December 1–2, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 114.
17. Thermal expansion of silica aerogel at low temperatures / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.V. Storozhko // VIII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 29–June 2, 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 154.
18. Thermal expansion of organic superconductor $k\text{-(D4-BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$. Isotopic effect [Electronic resource] / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.A. Konstantinov, Y. Nakazawa // arXiv. – 2017. Access mode: <https://arxiv.org/abs/1708.04041>
19. 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. Gavrillo, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, N.S. Mysko, E.V. Bulakh, W.K. Maser, A.M. Benito // Low Temp. Phys. – 2013. – V.39, Iss. 12. – P. 1090–1095.
20. Исаева В.И. Металлоорганические каркасы – новые материалы для хранения водорода / В.И. Исаева, Л.М. Кустов // Рос. хим. ж. – 2006. – Т. L, № 6. – С. 49–55.

21. A. Kumar. Adsorption of methane on activated carbon by volumetric method: dis. Master of Technology in Chemical Engineering / Abhishankar Kumar. – 2011. – 47 p.
22. Dai X.D. Natural gas storage on activated carbon modified by metal oxides / Dai X.D, Liu X.M, Xing W. // Journal of Porous Mater. – 2009. – V. 16. – P. 27–32.
23. Geim, A.K. The rise of graphene / A.K Geim, K.S. Novoselov // NatMater. – 2007. – V. 6. – P. 183–191.
24. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene / K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer // Solid State Commun. – 2008. – V. 146, Iss.9-10. – P. 351–355.
25. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer / S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 100, Iss. 1. – P. 016602.
26. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene / C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone // Science. – 2008. – V. 321, Iss. 5887. – P. 385–388.
27. Balandin, A.A. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. / A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau // Nano Lett. – 2008. – V. 8, Iss. 3. – P. 902–907.
28. Room-temperature quantum Hall effect in graphene / K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim // Science. – 2007. – V. 315, Iss. 5817. – P. 1379.
29. Hummers, W. S. Preparation of graphitic oxide / W. S. Hummers, R. E. Offermann // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – V. 80, Iss. 6. – P. 1339–1339.
30. Improved synthesis of graphene oxide / D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z.Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour // Acs Nano. – 2010. – V. 4, Iss. 8. – P. 4806–4814.
31. Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure / L. Staudenmaier // Chem. Ber. – 1898. – V. 31, Iss. 2. – P. 1481–1487.

32. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films / X.L. Li, G.Y. Zhang, X.D. Bai, X.M. Sun, X.R. Wang, E. Wang, H.J. Dai // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V. 3, Iss. 9. – P. 538–542.
33. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) / S. Stankovich, R.D. Piner, X.Q. Chen, N.Q. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 155–158.
34. Graphene-Based Ultracapacitors / M.D. Stoller, S.J. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8, Iss. 10. – P. 3498–3502.
35. Wang, X. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells / X. Wang, L. Zhi, K. Mullen // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8, Iss. 1. – P. 323–327.
36. Polymer Photovoltaic Cells Based on Solution-Processable Graphene and P3HT / Q. Liu, Z. Liu, X. Zhang, L. Yang, N. Zhang, G. Pan, S. Yin, Y. Chen, J. Wei // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19, Iss. 6. – P. 894–904.
37. Gao, W. New insights into the structure and reduction of graphite oxide./ W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan // *Nature Chemistry.* – 2009. – V. 1. P. 403–408.
38. Jeong, H. K. Thermal stability of graphite oxide / H.K. Jeong, Y.P. Lee, M.H. Jin, E.S. Kim, J.J. Bae, Y.H. Lee // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – V. 470. P. 255–258.
39. Brodie, B.C. On the atomic weight of graphite / B.C. Brodie // *Phil. Trans. R. Soc.* – 1859. – V. 149. – P. 249–259.
40. Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles / M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara, M. Ohba // *Carbon.* – 2004. – V. 42, Iss. 14. – P. 2929–2937.
41. Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper / C. Valles, J. David Nunez, A.M. Benito, W.K. Maser // *Carbon.* – 2012. – V. 50, Iss. 3. – P. 835–844.
42. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide / G. I. Titelman, V. Gelman, S. Bron, R. L. Khalfin, Y. Cohen, H. Bianco-Peled // *Carbon.* – 2005. – V. 43, Iss. 3. – P. 641–649.

43. Structures of thermally and chemically reduced graphene / H.M. Ju, S.H. Huh, S.H. Choi, H.L. Lee // *Mater Lett.* – 2010. – V. 64. – P. 357–360.
44. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite / M.J. McAllister, J.L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19, Iss. 18. – P. 4396–4404.
45. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide / H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, Iss. 17. – P. 8535–8539.
46. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers / Z.S. Wu, W.C. Ren, L.B. Gao, B.L. Liu, C.B. Jiang, H.M. Cheng // *Carbon.* – 2009. – V. 47, Iss. 2. – P. 493–499.
47. Self-assembled free-standing graphite oxide membrane / C.M. Chen, Q.H. Yang, Y. Yang, W. Lv, Y. Wen, P.X. Hou, M. Wang, H.M. Cheng // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 3007–3011.
48. Wrinkled graphenes: a study on the effects of synthesis parameters on exfoliation-reduction of graphite oxide / A. Kaniyoor, T.T. Baby, T. Arockiadoss, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115, Iss. 36. – P. 17660–17669.
49. Tunneling effects in the kinetics of helium and hydrogen isotopes desorption from single-walled carbon nanotube bundles / B.A. Danilchenko, I.I. Yaskovets, I.Y. Uvarova, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, R.M. Basnukaeva, N.A. Vinnikov // *Journal of Applied Physics.* – 2014. – V. 104, Iss. 17. – P. 173109.
50. Kinetics of ^3He , ^4He , H_2 , D_2 , Ne , and N_2 sorption by bundles of single-walled carbon nanotubes. Quantum effects / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I.I. Yaskovets, I.Y. Uvarova, B.A. Danilchenko // *Low Temp. Phys.* – 2014. – V. 40, Iss. 3. – P. 246–250.
51. Kinetics of the sorption of ^3He by C_{60} fullerite. The quantum diffusion of ^3He and ^4He in fullerite / A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko, V. G. Manzhelii, N. A. Vinnikov, S. N. Popov // *JETP Letters.* – 2011. – V. 93. – P. 577–579.

52. Diffusion of H₂ and Ne impurities in fullerite C₆₀. Quantum effects / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov // *Low Temp. Phys.* – 2012. – V. 38. – P. 962–965.
53. Влияние стеклования фуллерита C₆₀ 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.
54. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov // *Nature.* – 2005. – V. 438. – P. 197–200.
55. А.В. Елецкий Сорбционные свойства углеродных наноструктур / Елецкий А.В. // *УФН.* – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.
56. Нечаев Ю.С., О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами / Ю.С. Нечаев // *УФН.* – 2006. – Т. 176, № 6. – С. 581–610.
57. Inagaki, S. Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate / S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1993. – Iss. 8. – P. 680–682.
58. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism / C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck // *Nature.* – 1992. – V. 359. – P. 710–712.
59. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates / J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114, Iss. 27. – P. 10834–10843.
60. Beck, J.S. Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves / J.S. Beck, J.C. Vartulli // *Curr. Opin. Solid State Mater.Sci.* – 1996. – V. 1, Iss. 1. – P. 76–87.
61. Kruk, M. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic–Inorganic Nanocomposite Materials / M. Kruk, M. Jaroniec // *Chem. Mater.* – 2001. – V.13, Iss. 10. – P. 3169–3183.

62. Controlling the channel diameter of the mesoporous molecular sieve MCM-41 / C.F. Cheng, W. Zhou, D.H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves, L.F. Gladden // *J. Chem. Soc.* – 1997. – V. 93, Iss. 2. – P. 359–363.
63. Dabrowski, A. Adsorption - from theory to practice / A. Dabrowski // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2001. – V. 93, Iss. 1–3. – P. 135–224.
64. Huo, Q. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials / Q. Huo, D.J. Margolese, G.D. Stucky // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8, Iss. 5. – P. 1147–1160.
65. Hydrogen storage in carbon nanostructures / A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, T. Kiyobayashi, C. Emmenegger, L. Schlapbach // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2002. – V. 27, Iss. 2. – P. 203–212.
66. Branton, P.J. To probe the unique adsorption characteristics of M41S materials, adsorbates / P.J. Branton, P.G. Hall, K.S.W. Sing // *Adsorption.* – 1994. – V. 1. – P. 77–83.
67. Probing the Hydrophobic properties of the MCM-41-type materials by the hydrophobicity index / R. Glaeser, R. Roesky, T. Boger, et al. // *Progress in Zeolite and Microporous Materials. Studies in Surface Science and Catalyst.* – 1997. – V. 105. – P. 695–702.
68. Tailoring Surface and Structural Properties of MCM-41 Silicas by Bonding Organosilanes / C.P. Jaroniec, M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, No 28. – P. 5503–5510.
69. Ciesla, U. Ordered mesoporous materials / U. Ciesla, Schüth // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1999. – V. 27, Iss. 2-3. – P. 131–149.
70. Raman, N.K. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas / N.K. Raman, M.T. Anderson, C. Brinker // *J.Chem.Mater.* – 1996. – V. 8, Iss. 8. – P. 1682–1701.
71. Sayari, A. Periodic Mesoporous Silica-Based Organic–Inorganic Nanocomposite Materials / A. Sayari, S. Hamoudi // *J.Chem.Mater.* – 2001. – V. 13, Iss. 10. – P. 3151–3168.

72. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) / Карпов С.И, Roessner F., Селеменев В.Ф., Гульбин С.С., Беланова Н.А., Бородина Е.В., Корабельникова Е.О., Крижановская О.О. Недосекина И.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, № 2.– С. 125–140.
73. Sorption Properties of MCM-41 Mesoporous Materials / Iuliean V. Asaftei, Nicolae Bilba, Lucian M. Birsa, C. Luchian // *Seria Chimie*. – V. 16. – 2008. – P. 47–60.
74. A New Property of MCM-41: Drug Delivery System / M. Vallet-Regi, A. Rámila, R.P. del Real, J. Pérez-Pariente // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13, Iss. 2. – P. 308–311.
75. Kruk, M. Nitrogen Adsorption Study of MCM-41 Molecular Sieves Synthesized Using Hydrothermal Restructuring / Michal Kruk, Mietek Jaroniec, Abdelhamid Sayari // *Adsorption*. – 2000. – V. 6, Iss. 1. – P. 47–51.
76. Hartmann, M. Adsorption of Vitamin E on Mesoporous Carbon Molecular Sieves / M. Hartmann, A. Vinu, G. Chandrasekar // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17, Iss. 4. – P. 829–833.
77. Study of hydrogen adsorption properties on MCM-41 mesoporous materials modified with nickel / P. Carraro a, V. Elí 'as, A.A. Garcí 'a Blanco, K. Sapag, G. Eimer, M. Oliva // *Int. j. of hydrogen energy*. – 2014. – V. 39, Iss. 16. – P. 8749–8753.
78. Growth Mode of Hydrogen in Mesoporous MCM-41. Adsorption and Neutron Scattering Coupled Studies / N. Floquet, J.P. Coulomb, P. Llewellyn, G. Andre, R. Kahn // *Adsorption*. – 2005. – V. 11, Suppl. 1. – P. 679–684.
79. Structure and dynamics of hydrogen sorption in mesoporous MCM-41 / K.J. Edler, P.A. Reynolds, P.J. Branton, F.R. Trouw, J.W. White // *J. Chem. Soc.* – 1997. – V. 93, Iss. 8. – P. 1667–1674.
80. Probe Molecule Kinetic Studies of Adsorption on MCM-41 / Ángel Berenguer-Murcia, Ashleigh J. Fletcher, Javier García-Martínez, Diego Cazorla-Amorós, Ángel Linares-Solano, K. Mark Thomas // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – V. 107, Iss. 4. – P. 1012–1020.

81. Raman Scattering Study of Coalesced Single Walled Carbon Nanotubes / S.L. Fang, A.M. Rao, P.C. Eklund, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, R.E. Smalley // J. Mater. Res. – 1998. – V. 13, Iss. 9. – P. 2405–2411.
82. Radial thermal expansion of pure and Xe-saturated bundles of single-walled carbon nanotubes at low temperatures / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, N.I. Danilenko, B. Sundqvist // Low Temp. Phys. – 2009. – V. 35, Iss. 6. – P. 484.
83. Physico-chemical properties of silica aerogels prepared from TMOS/MTMS mixtures / S.V. Ingale, P.B. Wagh, A.K. Tripathi, V.S. Kamble, Ratanesh Kumar, Satish C. Gupta // J Porous Mater. – 2011. – V. 18, Iss. 5. – P. 567–572.
84. A. Soleimani Dorcheh Silica aerogel; synthesis, properties and characterization / A. Soleimani Dorcheh, M.H. Abbasi // J. of materials processing technology. – 2008. – V. 199, Iss. 1-3. – P. 10–26.
85. Nagaraja, D. H. Physical properties of methyltrimethoxysilane based elastic silica aerogels prepared by the two-stage sol-gel process / Nagaraja D. Hegde, A. Venkateswara Rao // Journal of Materials Science. – 2007. – V. 42, Iss. 6. – P. 6965–6971.
86. Effect of precursor, solvent, and water molar ratios on surface area and porosity of tetraethoxysilane silica aerogels / A.V. Rao, P.B. Wagh, G.M. Pajonk, D. Haranath // J. Mater. Sci. Technol. – 1998. – V. 14, Iss. 3. – P. 236–240.
87. Mechanical Properties and Brittle Behavior Silica Aerogels / T. Woignier, J. Primera, A. Alaoui, P. Etienne, F. Despestis, S. Calas-Etienne // Gels. – 2015. – V. 1, Iss. 6. – P. 256–275.
88. COOPER, D.W. THEORETICAL STUDY OF A NEW MATERIAL FOR FILTERS: AEROGELS / D.W. COOPER // Journal Particulate Science and Technology. – 1989. – V. 7, Iss. 4. – P. 371–380.
89. Gesser, H.D. Aerogels and related porous materials / H.D. Gesser, P.C. Goswami // Chem. Rev. – 1989. – V. 89, Iss. 4. – P. 765–788.
90. Liu, C. Carbon-silica xerogel and aerogel composites / C. Liu, S. Komarneni // J. of Porous Materials. – 1995. – V. 1, Iss. 1. – P. 75–84.

91. Nanocomposite aerogels: The $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ system / Komarneni S. et al. // Journal of materials research. – 1993. – V. 8, Iss. 12. – P. 3163–3167.
92. Hrubesh, L.W. Aerogel applications / L.W. Hrubesh // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – V. 225, Iss. 1-32. – P. 335–342.
93. Mechanisms for Gas Adsorption and Desorption in Silica Aerogels: The Effect of Temperature / F. Detcheverry, E. Kierlik, M. L. Rosinberg, G. Tarjus // Langmuir. – 2004. – V. 20, Iss. 19. – P. 8006–8014.
94. G.M. Pajonk, S.J. Teichner, ed. By J. Fricke / Aerogels // Proceedings of the First International Symposium on Aerogels, 23–25, September 1985: book of abstr. – Wirzburg, Germany, 1985. – P. 19.
95. G.M. Pajonk, S.J. Teichner, ed. By J. Fricke / Aerogels // Proceedings of the First International Symposium on Aerogels, 23–25, September 1985: book of abstr. – Wirzburg, Germany, 1985. – P. 19.
96. G.M. Pajonk, S.J. Teichner, ed. By J. Fricke / Aerogels // Proceedings of the First International Symposium on Aerogels, 23–25, September 1985: book of abstr. – Wirzburg, Germany, 1985. – P. 19.
97. Gross, J. Ultrasonic velocity measurement silica, carbon and organic aerogels / J. Gross, J. Fricke // J. Non-Cryst. Solids. – 1992. – V. 145. – P. 217–222.
98. Nicolaon, G.A. New preparation process for silica xerogels and aerogels and their textural properties / G.A. Nicolaon, S.J. Teichner // Bull. Soc. Chim. France. – 1968. – V. 5. – P. 1900–1906.
99. Fricke, J. Aerogels and their applications / J. Fricke // J. Non-Cryst. Solids. – 1992. – V. 147–148. – P. 356–362.
100. Schaeffer, D.W. Structure of Random Porous Materials: Silica Aerogel / D.W. Schaeffer, K.D. Keefer // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 56, Iss. 20. – P. 2199–2202.
101. Different kinds of fractal structures in silica aerogels / T. Woignier, J. Phalippou, J. Pelous, E. Courtens // J. Non-Cryst. Solids. – 1990. – V. 121, Iss. 1-3. – P. 198–201.
102. Silica-aerogel thermal expansion induced by submonolayer helium adsorption / P. Thibault, J. J. Prejean, L. Puech // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52, Iss. 24. – P. 17491–17500.

103. Gross, J. Thermal expansion of carbon and silica aerogels above room temperature / J. Gross, J. Fricke // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1995. – V. 186. – P. 301–308.
104. Aerogels in Aerospace: An Overview [electronic resource] / Nadiir Bheekhun, Abd. Rahim Abu Talib, Mohd Roshdi Hassan // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2013. – V. 2013. – Article ID 406065, 18 pages, Access mode: doi:10.1155/2013/406065.
105. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of silica aerogels / T. Sleator, A. Bernasconi, D. Posselt, J.K. Kjems, H.R. Ott // *Phys Rev Lett*. – 1991. – V. 66, Iss. 8. – P. 1070–1073.
106. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of silica aerogels / T. Sleator, A. Bernasconi, D. Posselt, J.K. Kjems, H.R. Ott // *Phys Rev Lett*. – 1991. – V. 66, Iss. 8. – P. 1070–1073.
107. The Thermal Conductivity of Silica Aerogel in the Phonon, the Fracton and the Particle-Mode Regime / D. POSSELT, J.K. KJEMS, A. BERNASCONI, T. SLEATOR, H.R. OTT // *Europhys. Lett*. – 1991. – V. 16. – P. 59–65.
108. Gregg, S.J. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed. / S.J. Gregg K.S.W. Sing. – Academic Press: London: 1982. — 303 p.
109. Rouquerol, F. Adsorption by Powders and Porous Solids / F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. – London: Academic Press, 1999. – 467 p.
110. Phase separation in confined systems / L.D. Gelb, K.E. Gubbins, R. Radhkrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak // *Rep. Prog. Phys*. – 1999. – V. 62. – P. 1573–1659.
111. Potential Application of Silica Aerogel Granules for Cleanup of Accidental Spillage of Various Organic Liquids / Vinayak G. Parale, Dinesh B. Mahadik , Mahendra S. Kavale, A. Venkateswara Rao, Pratap B. Wagh, Satish C. Gupta // *Soft Nanoscience Letters*. – 2011. – V. 1. – P. 97–104.
112. Tillotson, L. Reovirus polypeptide sigma 3 and N-terminal myristoylation of polypeptide mu 1 are required for site-specific cleavage to mu 1C in transfected cells / L. Tillotson, A.J. Shatkin // *J Virol*. – 1992. – V. 66, Iss. 4. – P. 2180.

113. Update 1 of: Calorimetric Investigation of Phase Transitions Occurring in Molecule-Based Magnets / M. Sorai, Y. Nakazawa, M. Nakano, Y. Miyazaki // Chem. Rev. – 2013. – V. 113, Iss. 1. – P. PR41–PR122.
114. Akamatsu, H. Electrical Conductivity of the Perylene–Bromine Complex / H. Akamatsu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga // Nature. – 1954. – V. 173. – P. 168–169.
115. Superconductivity in alkali-metal-doped picene / Ryoji Mitsuhashi, Yuta Suzuki, Yusuke Yamanari, Hiroki Mitamura, Takashi Kambe, Naoshi Ikeda, Hideki Okamoto, Akihiko Fujiwara, Minoru Yamaji, Naoko Kawasaki, Yutaka Maniwa, Yoshihiro Kubozono // Nature. – 2000. – V. 464. – P. 76–79.
116. Ishiguro, T. Organic Superconductors / T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito. – Berlin, NY: Springer, 1996. – 454 p.
117. Bao, Z. Organic Field-Effect Transistors: Optical Science and Engineering Series / Z. Bao, J. Locklin. – London, New York: CRC Press, 2007.
118. A study of the thermal expansion of isostructural organic radical cation salts κ -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) / M. Kund, H. Müller, N.D. Kushch, G. Saito // Synthetic Metals. – 1995. – V. 70, Iss. 1. – P. 951–952.
119. Anomalous enhancement of electronic heat capacity in the organic conductors κ -(BEDT-TTF) $4\text{Hg}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Br}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) / Akihito Naito, Yasuhiro Nakazawa, Kazuya Saito, Hiromi Taniguchi, Kazushi Kanoda, Michio Sorai // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71, Iss. 5. – P. 054514.
120. Thermodynamic Study of an Incommensurate Organic Superconductor (MDT-TSF)(AuI₂)_{0.436} / T. Ishikawa, Y. Nakazawa, S. Yamashita, M. Oguni, K. Saito, K. Takimiya, T. Otsubo // J. Phys. Soc. Jpn. – 2006. – V. 75, No 7. – P. 074606 (4).
121. SUPERCONDUCTING FLUCTUATIONS AND THE PEIERLS INSTABILITY IN AN ORGANIC SOLID / L.B. Coleman, J.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger // Solid State Commun. – 1973. – V. 12. – P. 1125–1132.
122. Heat Capacity of TTF–TCNQ and TSF–TCNQ / K. Saito, Y. Yamamura, H. Akutsu, M. Takeda, H. Asaoka, H. Nishikawa, I. Ikemoto, M. Sorai // J. Phys. Soc. Jpn. – 1999. – V. 68, Iss. 4. – P. 1277–1285.

123. Seo, H. Toward Systematic Understanding of Diversity of Electronic Properties in Low-Dimensional Molecular Solids / H. Seo, C. Hotta, H. Fukuyama // Chem. Rev. – 2004. – V. 104, Iss. 11. – P. 5005–5036.
124. Mori, H. Materials Viewpoint of Organic Superconductors / Hatsumi Mori // J. Phys. Soc. Jpn. – 2006. – V. 75, Iss. 5. – P. 051003 (15).
125. First observations of the heat capacity quantum oscillations in the organic superconductor (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ / V.A. BONDARENKO, S. UJI, T. TERASHIMA, C. TERAURA, S. TANAKA, S. MAKI, J. YAMADA, S. NAKATSUJI // Synthetic metals. – 2001. – V. 120, No 1-3. – P. 1039–1040.
126. Mizuno, M. ‘Organic metals’: alkylthio substitution effects in tetrathiafulvalene tetracyanoquinodimethane charge-transfer complexes / M. Mizuno, A.F. Garito, M.P. Cava // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1978. – V. 0, Iss. 1. – P. 18–19.
127. Origin of the glass-like dynamics in molecular metals κ -(BEDT-TTF)₂X: implications from fluctuation spectroscopy and ab initio calculations / J. Müller, B. Hartmann, R. Rommel, J. Brandenburg, S.M. Winter, J.A. Schlueter // New Journal of Physics. – 2015. – V. 17. – P. 083057.
128. Akutsu, H. Phase behavior of the organic superconductors κ – (BEDT – TTF)₂ Cu[N(CN)₂]X (X=Br and Cl) studied by ac calorimetry / Hiroki Akutsu, Kazuya Saito, Michio Sorai // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61, Iss. 6. – P. 4346.
129. Evidence for structural and electronic instabilities at intermediate temperatures in κ – (BEDT–TTF)₂X for X=Cu [N(CN)₂]Cl, Cu[N(CN)₂]Br and Cu(NCS)₂ : Implications for the phase diagram of these quasi-two-dimensional organic superconductors / J. Müller, M. Lang, F. Steglich, J. A. Shlueter, A. M. Kini, T. Sasaki // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65, Iss. 14. – P. 144521.
130. Kanoda, K. Electron correlation, metal-insulator transition and superconductivity in quasi-2D organic systems, (ET)₂X / K. Kanoda // Physica C. – 1997. – V. 282–287, Part 1. – P. 299–302.
131. Miyagawa, K. NMR Studies on Two-Dimensional Molecular Conductors and Superconductors: Mott Transition in κ -(BEDT-TTF)₂X / K. Miyagawa, K. Kanoda, A. Kawamoto // Chem. Rev. – 2004. – V. 104, Iss. 11. – P. 5635–5654.

132. Kanoda, K. Metal–Insulator Transition in κ -(ET)₂X and (DCNQI)₂M: Two Contrasting Manifestation of Electron Correlation / K. Kanoda // J. Phys. Soc. Jpn. – 2006. – V. 75, No 5. – P. 051007(16).
133. Kanoda, K. Recent progress in NMR studies on organic conductors / K. Kanoda // Hyperfine Interactions. – 1997. – V. 104, Iss. 1-4. – P. 235–249.
134. Synergistic spin transition between spin crossover and spin-Peierls-like singlet formation in the halogen-bonded molecular hybrid system: [Fe(Iqsal)₂][Ni(dmit)₂]·CH₃CN·H₂O / K. Fukuroi, K. Takahashi, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, H. Mori // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2014. – V. 53, Iss.7. – P. 1983–1986.
135. Sven L.M. Schroeder Temperature-Programmed Desorption (TPD) Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) / Sven L.M. Schroeder, Michael Gottfried // Advanced Physical Chemistry Laboratory. – 2002. – V. 18. – P. 1–22.
136. Paul A. Webb Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis / Paul A. Webb // MIC Technical Publications. – 2003. – 12 p.
137. Trasatti, S. Interphases in Systems of Conducting Phase / S. Trasatti, R. Parsons // Pure Appl. Chem. – 1986. – V. 58. – P. 437.
138. J. Purewal. Hydrogen Adsorption by Alkali Metal Graphite Intercalation Compounds: dis. Doctor of Philosophy / Justin Purewal. – 2010. – 194 p.
139. Low Temperature Adsorption Versus Pore Size in Activated Carbons / D. Martins, I. Catarino, D. Lopes, I. Esteves, J.P. Mota, G. Bonfait // 16th International Cryocooler Conference, May 17-20, Atlanta, Georgia.
140. Myers, A.L. Physical adsorption of gases: the case for absolute adsorption as the basis for thermodynamic analysis / A.L. Myers, P.A. Monson // Adsorption. – 2014. – V. 20, Iss. 4. – P. 591–622.
141. Gumma, S. Net Adsorption: A Thermodynamic Framework for Supercritical Gas Adsorption and Storage in Porous Solids / Sasidhar Gumma, Orhan Talu // Langmuir. – 2010. – V. 26, Iss. 22. – P. 17013–17023.

142. Brunauer, S. THE USE OF VAN DER WAALS ADSORPTION ISOTHERMS IN DETERMINING THE SURFACE AREA OF IRON SYNTHETIC AMMONIA CATALYSTS / Stephen Brunauer, P. H. Emmett // J. Am. Chem. Soc. – 1935. – V. 57, Iss. 9. – P. 1754–1755.
143. Brunauer, S. The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts / P. H. Emmett, S. Brunauer // J. Am. Chem. Soc. – 1937. – V. 59, Iss. 8. – P. 1553–1564.
144. Rudzinski, W. Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: Evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption / W. Rudzinski, J. Jagiello, Y. Grillet // J. Colloid Interface Sci. – 1982. – V. 87, Iss. 2. – P. 478–491.
145. Tsutsumi, K. Evaluation of energy distribution on a heterogeneous surface from heat of adsorption and its application to the ammonia/Na-Y zeolite system / K. Tsutsumi, Y. Mitani, H. Takahashi // Colloid Polym. Sci. – 1985. – V. 263, Iss. 10. – P. 838–841.
146. Microcalorimetric Characterization of Structural and Chemical Heterogeneity of Superacid SO_4/ZrO_2 Systems / V. Bolis, G. Magnacca, G. Cerrato, C. Morterra // Langmuir. – 1997. – V. 13, Iss. 5. – P. 888–894.
147. Ray, M.S. Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids, by J. Karger and D. M. Ruthven, New York USA: John Wiley, Dev. Chem. Eng. Mineral Process, 1992 (1996). – 605 p. doi:10.1002/apj.5500040311
148. Bulow, M. Transportwiderstände in Grenzflächenschichten von Zeolithkristallen und ihre Bedeutung für die Sorptionskinetik / Martin Bülow // Z. Chem. – 1985. – V. 25, Iss. 3. – P. 81–88.
149. Steele, W.A. Molecular interactions for physical adsorption / William. Steele // Chem. Rev. – 1993. – V. 93, Iss. 7. – P. 2355–2378.
150. Langmuir, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM / Irving Langmuir // J. Am. Chem. Soc. – 1918. – V. 40, Iss. 9. – P. 1361–1403.

151. Aleksandrovskii, A.N. The low-temperature gas analyser for paucities of the gases desorbed from a nanostructure and disperse materials / A.N. Aleksandrovskii, N.A.Vinnikov, V.G. Gavrillo [et al.] // Ukr. J. Phys. – 2006. – V. 51. – P. 1152–1155.
152. Pobell, F. Matter and methods at low temperatures 3ed. / Pobell, Frank. — B. : Springer, 2007. — 447 p.
153. Utyuzh, A.N. A Low Temperature Capacitive Dilatometer / A.N. Utyuzh, V.N. Krasnorusskii // Instruments and Experimental Techniques. – 2011. – V. 54, Iss. 6. – P. 872–875.
154. Tolkachev, A.M. A dilatometer for solidified gases / A.M. Tolkachev, A.N. Aleksandrovskii, V.I. Kuchnev // Cryogenics. – 1975. – V. 15, № 9. – P. 547–548.
155. Carr, R.H. Application of a variable transformer to the study of low temperature thermal expansion / R.H. Carr, C.A. Swenson // Cryogenics. – 1964. – V. 4, Iss. 2. – P. 76–82.
156. McLean, K.O. Thermal expansion of copper, silver, and gold below 30 K / K.O. McLean, C.A. Swenson, C.R. Case // J. Low Temp. Phys. – 1972. – V. 7, Iss. 1-2. – P. 77–98.
157. Che, J. A new approach to fabricate graphene nanosheets in organic medium: combination of reduction and dispersion / J. Che, L. Shen, Y. Xiao // J. Mater. Chem. – 2010. – V. 20, Iss. 9. – P. 1722–1727.
158. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods / C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M. D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez // Carbon. – 2013. – V. 52. – P. 476–485.
159. Annealing induced electrical conduction and band gap variation in thermally reduced graphene oxide films with different sp(2)/sp(3) fraction / M. Singh, A. Yadav, S. Kumar, P. Agarwal // Appl. Surf. Sci. – 2015. – V. 326. – P. 236–242.
160. Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films / X. Díez-Betriu, S. Álvarez-García, C. Botas, P. Álvarez, J. Sánchez-Marcos, C. Prieto, R. Menéndez, A. J. de Andrés // Mater. Chem. C. – 2013. – V. 1, Iss. 41. – P. 6905–6912.

161. Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films / X. Díez-Betriu, S. Álvarez-García, C. Botas, P. Álvarez, J. Sánchez-Marcos, C. Prieto, R. Menéndez, A. J. de Andrés // *Mater. Chem. C.* – 2013. – V. 1, Iss. 41. – P. 6905–6912.
162. Ultraviolet Raman Spectroscopy of Single and multi-layer Graphene / I. Calizo, I. Bejenari, M. Rahman, G. Liu, A.A. Balandin // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 106. – P. 043509 (1–5).
163. Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing / Y. Zhou, Q. Bao, B. Varghese, L. A. L. Tang, C. K. Tan, C.-H. Sow, K. P. Loh // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 67–71.
164. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-Ray photoelectron and micro- Raman spectroscopy / D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, Jr. C. A. Ventrice, R. S. Ruoff // *Carbon.* – 2009. – V. 47. – P. 145–152.
165. Photoluminescence and Raman studies of graphene thin films prepared by reduction of graphene oxide / T.V. Cuong, V.H. Pham, Q.T. Tran, S.H. Hahn, J.S. Chung, E.W. Shin, E.J. Kim // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64. – P. 399–401.
166. Effect of water vapor on electrical properties of individual reduced graphene oxide sheets / I. Jung, D. Dikin, S. Park, W. Cai, S.L. Mielke, R.S. Ruoff // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112, Iss. 51. – P. 20264.
167. Seung Hun Huh Thermal Reduction of Graphene Oxide, Physics and Applications of Graphene – Experiments / Seung Hun Huh, Dr. Sergey Mikhailov (Ed.). – New York: InTech, 2011.
168. Preliminary Heat Capacity and Vapor Pressure Measurements of 2D ^4He on ZYX Graphite / S. Nakamura, K. Matsui, T. Matsui, Hiroshi Fukuyama // *Low Temp. Phys.* – 2013. – V. 171, Iss.5-6. – P. 711–717.
169. Tomonori O. Limited Quantum Helium Transportation through Nano-channels by Quantum Fluctuation/ Tomonori Ohba// *Scientific Reports.* – 2016. – V. 6. –Article number: 28992.

170. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy / M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R.M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, Yv. Chabal // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115, Iss. 40. – P. 19761–19781.
171. ACS Material [Electronic resource]. – Access mode: <http://acsmaterial.com/product.asp?cid=30&id=24>
172. Self-heating of metallic carbon nanotube bundles in the regime of the Luttinger-liquid conductivity / B.A. Danilchenko, N.A. Tripachko, E.A. Voytsihovska, I.A. Obukhov, I.I. Yaskovets, B. Sundqvist // *J. Low Temp. Phys.* – 2011. – V. 37, Iss. 8. – P. 710.
173. Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports / A. Kuznetsova, D.B. Mawhinney, V. Naumenko, J.T. Yates, J. Liu, R.E. Smalley // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 321, Iss.3-4. – P. 292–296.
174. Thermodynamics of quasi-one-dimensional deposits on carbon nanobundles / T.N. Antsygina, I.I. Poltavsky, K.A. Chishko, T.A. Wilson, O.E. Vilches// *Low Temp. Phys.* – 2005. – V. 31, Iss. 12. – P. 1007.
175. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes / Y. Ye, C.C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A.G. Rinzler, D. Colbert, K.A. Smith and R.E. Smalley // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74, Iss. 16. – P. 2307.
176. Gordillo, M.C. H₂ in the interstitial channels of nanotube bundles / M.C. Gordillo, J. Boronat, J. Casulleras // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68, Iss. 12. – P. 125421.
177. Hirscher, M. Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes / M. Hirscher, M. Becher // *J. Nanosci. Nanotech.* – 2003. – V. 3, No 1-2. – P. 3–17.
178. The effect of sorbed hydrogen on low-temperature radial thermal expansion of single-walled carbon nanotube bundles / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, V.G. Manzhelii, S.N. Popov, N.A. Vinnikov, B. Sundqvist // *Low Temp. Phys.* – 2009. – V. 35, Iss. 12. – P. 939.
179. Functionalization of Mesoporous Si-MCM-41 by Grafting with Trimethylchlorosilane / Nurul Izza Taib, Salasiah Endud, Md. Nasir Katun // *International Journal of Chemistry.* – 2011. – V. 3, Iss. 3. – P. 456.

180. Superfluidity of ^4He in One and Three Dimensions Realized in Nanopores / R. Toda, M. Hieda, T. Matsushita, N. Wada, J. Taniguchi, H. Ikegami, S. Inagaki, Y. Fukushima // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 99, Iss. 25. – P. 255301.
181. Superfluidity of ^4He in nanosize channels / H. Ikegami, Y. Yamato, T. Okuno, J. Taniguchi, N. Wada, S. Inagaki, Y. Fukushima // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76, Iss. 14. – P. 144503.
182. Nielaba, P. *Computational Methods in Surface and Colloid Science, Chapter 2. Quantum Effects in Adsorption at Surfaces*, M. Borowko, M. Dekker (eds.). – B. : CRC Press 2000, 2000. – 851 p.
183. Сорбция водорода и радиальное тепловое расширение жгутов одностенных углеродных нанотрубок, облученных γ -квантами в среде водорода / А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелей, Н.А. Винников, С.Н. Попов // *ФНТ.* – 2011. – Т. 37, №7. – С. 744–751.
184. Hydrogen sorption by the bundles of single-wall carbon nanotubes, irradiated in various gas media / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilkov, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, I.I. Yaskovets, I.Yu. Uvarova, N.A. Tripachko, B.A. Danilchenko // *Low Temp. Phys.* – 2013. – V. 39, Iss. 7. – P. 610.
185. Prisk, T.R. Diffusive and rotational dynamics of condensed H_2 confined in MCM-41 / T.R. Prisk, M.S. Bryan, P.E. Sokol // *Phys.Chem.Chem.Phys.* – 2014. – V. 16, Iss. 33. – P. 17960–17974.
186. B. Panella. Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures / B. Panella, M. Hirscher, S. Roth // *Carbon.* – 2005. – V. 43. – P. 2209–2214.
187. Hydrogen Adsorption on Functionalized Nanoporous Activated Carbons / X. Zhao, B. Xiao, A.J. Fletcher, K.M. Thomas // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, Iss. 18. – P. 8880–8888.
188. Study of the suitability of silica based xerogels synthesized using ethyltrimethoxysilane and/or methyltrimethoxysilane precursors for aerospace applications / Marta Ochoa, Luis Durañes, Ana Matos Beja António, Portugal A // *J Sol-Gel Sci Technol.* – 2012. – V. 61. – P. 151–160.

189. Flexible silica based xerogels and aerogels for spatial applications / Dura ães L, Nogueira S., Santos A., Preciso C., Hernandez J., Portugal A. // Proc. of the 10th International Chemical and Biological Engineering Conference CHEMPOR : book of abstr. – Braga, Portugal, 2008. – P. 563.
190. Tailored silica based xerogels and aerogels for insulation in space environments / Dura ães L, Ochoa M, Portugal A, Duarte N, Dias J, Rocha N, Hernandez // J. Adv Sci Technol. – 2010. – V. 63. – P. 41–46.
191. Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor / A.V. Rao, M.M. Kulkarni, D.P. Amalnerkar, T. Seth // J Non-Cryst Solids. – 2003. – V. 330, No 8. – P. 187–195.
192. Methyltrimethoxysilane based monolithic silica aerogels via ambient pressure drying / S.D. Bhagat, C.S. Oh, Y.H. Kim, Y.S. Ahn, J.G. Yeo // Microporous Mesoporous Mater. – 2007. – V. 100, Iss. 1-3. – P. 350–355.
193. Synthesis of silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor / A.V. Rao, S.D. Bhagat, H. Hirashima, G.M. Pajonk // J Colloid Interface Sci. – 2006. – V. 300, Iss. 1. – P. 279–285.
194. The Density of Vibrational States of Silica Aerogels / R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous, G. Coddens, E. Courtens // Europhys. Lett. – 1989. – V. 8, No 2. – P. 161–166.
195. Raman-Scattering Measurements of Acoustic Superlocalization in Silica Aerogels / Y. Tsujimi, E. Courtens, J. Pelous, R. Vacher // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 60, Iss. 26. – P. 2757–2760.
196. Kuzkin, V. A. Nonlinear positive/negative thermal expansion and equations of state of a chain with longitudinal and transverse vibrations / V. A. Kuzkin, A M. Krivtsov // Phys. Stat. Sol. B. – 2015. – V. 252, Iss. 7. – P. 1664–1670.
197. Sleight, A.W. Thermal contraction / A.W. Sleight // Endeavour. – 1995. – V. 19, Iss. 2. – P. 64–68.
198. Elastic nonlinearity of aerogels / J. Gross, J. Fricke, R.W. Pekala, L.W. Hrubesh // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45, Iss. 22. – P. 12774–12777.

199. Effects of monomer rigidity on the microstructures and properties of polyimide aerogels cross-linked with low cost aminosilane / S. Wu, A. Du, S. Huang, W. Sun, G. Zu, Y. Xiang, C. Li, B. Zhou // RSC Adv. – 2016. – V. 6, Iss. 27. – P. 22868–22877.
200. Aegerter, M.A. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies. Aerogels Handbook / Michel A. Aegerter, Nicholas Leventis, Matthias M. Koebel. – York: Springer Science & Business Media, 2011. – 932 p.
201. Sperling, L.H. Introduction to physical polymer science, Fourth Edition / Sperling, L. H. – B.: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005. – 845 p.
202. Buchenau, U. Neutron Scattering Study of the Low-Frequency Vibrations in Vitreous Silica / U. Buchenau, N. Nücker, A. J. Dianoux // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 53, Iss. 24. – P. 539.
203. Reichenauer, G. Vibrational density of states for low-density silica aerogels / G. Reichenauer, U. Buchenau, J. Fricke // Journal de Physique Colloques. – 1989. – V. 50. – P. 145–150.
204. Organic superconductors Weak ferromagnetism in kappa-(ET)₂Cu[N(CN)₂Cl], where (ET) is bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene / U. Welp, S. Fleshler, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, K.D. Carlson, H.H. Wang, U. Geiser, J.M. Williams, V.M. Hitsman // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 69. – P. 840.
205. Kino, H. Phase Diagram of Two-Dimensional Organic Conductors: (BEDT-TTF)₂X / H. Kino, H. Fukuyama // J. Phys. Soc. Jpn. – 1996. – V. 67, No 7. – P. 2158.
206. Painelli, A. Symmetrized mean-field description of magnetic instabilities in κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)]₂Y salts / A. Painelli, A. Girlando, A. Fortunelli // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64, Iss. 5. – P. 054509
207. McKenzie, R.H. Similarities Between Organic and Cuprate Superconductors / McKenzie R.H. // Science. – 1997. – V. 278, Iss. 5339. – P. 820–821.
208. Nakazawa, Y. Thermodynamic Properties of κ-(BEDT-TTF)₂X Salts: Electron Correlations and Superconductivity / Y. Nakazawa, S. Yamashita // Crystals. – 2012. – V. 2, Iss. 3. – P. 741–761.

209. Determining ethylene group disorder levels in κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br / A.U.B. Wolter, R. Feyerherm, E. Dudzik, S. Süllow, Ch. Strack, M. Lang, D. Schweitzer // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75, Iss. 10. – P. 104512.
210. Kagawa, F. Unconventional critical behaviour in a quasi-two-dimensional organic conductor / F. Kagawa, K. Miyagawa, K. Kanoda // Nature. – 2005. – V. 436. – P. 534–537.
211. Breakdown of Hooke's law of elasticity at the Mott critical endpoint in an organic conductor / E. Gati, M. Garst, R. S. Manna, U. Tutsch, B. Wolf, L. Bartosch, H. Schubert, T. Sasaki, J. A. Schlueter, M. Lang // Sci. Adv. – 2016. – V. 2, No 12. – P. e1601646.

Перш за все висловлюю свою щирю вдячність моєму науковому керівнику, доктору фізико-математичних наук Олександрові Вігольдовичу Долбину за вибір актуального і перспективного напрямку досліджень, розуміння, тепле відношення та постійну увагу на всіх етапах роботи.

Дякую всіх моїх співавторів, співробітників групи дилатометричних досліджень В.Б. Єсельсона, В.Г. Гаврилко, М.А. Віннікова, Р.М. Баснукаєву, за допомогу в проведенні експериментів, досвідчені поради і дружню підтримку в процесі роботи над дисертацією, а також весь відділ теплових властивостей молекулярних кристалів ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України за доброзичливість і творчу атмосферу. Висловлюю подяку своїм закордонним співавторам, які надали нам сучасні наноматеріали для проведення низькотемпературних досліджень.

Я також вдячна співробітникам ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України та ХНУ ім. В.Н. Каразіна МОН України за всебічну допомогу на різних етапах мого навчання в університеті і аспірантурі.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. The effect of the thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials / A.V. Dolbin, M.V. **Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I. Maluenda, W.K. Maser and A.M. Benito // Applied Surface Science. – 2016. – V. 361. – P. 213–220.
2. The effect of the temperature of graphene oxide reduction on low temperature sorption of helium / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, W.K. Maser and A.M. Benito // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 1. – С. 75–78.
3. Квантовые эффекты в кинетике сорбции ^4He мезопористыми материалами / А.В. Долбин, **М.В. Хлыстюк**, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, В.В. Данчук // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 2. – С. 109–115.
4. Peculiarities of thermal expansion of quasi-two-dimensional organic conductor $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, V.A. Konstantinov, Y. Nakazawa // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 8. – С. 1007–1012.
5. Квантовые эффекты в сорбции водорода мезопористыми материалами / А.В. Долбин, **М.В. Хлыстюк**, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 12. – С. 1455–1461.
6. The effect of the reduction temperature on the kinetics of low temperature ^4He sorption and the structural characteristics of graphene oxide / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, **M.V. Khlistyuck**, A.I. Prokhvatilov, I.V. Legchenkova, V.V. Meleshko, W.K. Maser, A.M. Benito // ФНТ. – 2017. – Т. 43, № 3. – С. 471–478.
7. Thermal expansion of silica aerogel at low temperatures / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M.

Basnukaeva, F. Conceição, M. Ochoa // Journal of Applied Physical Science International. – 2017. – V. 8, Iss. 1. – P. 47–52.

8. The effect of thermal reduction on sorption properties of graphene oxide / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.M. Benito // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 1 – 5, 2015 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 116.

9. The effect of the reduction temperature of graphene oxide upon the low temperature sorption of ^4He , H_2 , N_2 , Ne and Kr / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.M. Benito // XII International conference “physical phenomena in solids”, Dec 1–4, 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 81.

10. The quantum effects in hydrogen sorption by mesoporous materials / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva // VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 6–10, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 130.

11. Features of thermal expansion of quasi-two-dimensional organic conductor $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, V.A. Konstantinov, Y. Nakazawa // VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 6–10, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 145.

12. Quantum effects in hydrogen sorption by mesoporous MCM-41 material / **M.V. Khlistyuck**, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A.Vinnikov, R.M. Basnukaeva // International Conference on Quantum Fluids and Solids, August 10 – 16, 2016: book of abstr. – Czech Republic, Prague, 2016. – P. 43.

13. Thermal expansion of quasi-two-dimensional organic conductors $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, V.V. Danchuk, V.A.

Konstantinov, Y. Nakazawa // International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 24-27, 2016: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2016. – P.105.

14. The effect of reduction temperature of graphene oxide on low temperature ^4He sorption / A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, **M.V. Khlistuck**, R.M. Basnukaeva, W. Maser, A. Benito // 4th International Conference “Nanotechnologies”, October 24 – 27, 2016: book of abstr. – Georgia, Tbilisi, 2016. – P. 18.

15. The Features of Effect of the Temperature Reduction Graphene Oxide on Low-Temperature Sorption of ^4He / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva // International Young Scientists Forum on Applied Physics, October 10–14, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. NM5.

16. Влияние температуры восстановления оксида графена на кинетику низкотемпературной сорбции ^4He / А.В. Долбин, **М.В. Хлыстюк**, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева, I. Maluenda, W.K. Maser, A.M. Benito // V International Conference «Nanoscale systems: structure, properties, technology» December 1–2, 2016: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 114.

17. Thermal expansion of silica aerogel at low temperatures / A.V. Dolbin, **M.V. Khlistyuck**, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, A.V. Storozhko // VIII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 29–June 2, 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 154.

ДОДАТОК Б

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

- VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2015, Kharkiv, Ukraine, June 1 – 5, 2015, усна доповідь);
- XII International conference “Physical phenomena in solids” (Kharkiv, Ukraine, December 1–4, 2015, усна доповідь);
- VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2016, Kharkiv, Ukraine, June 6–10, 2016, усна доповідь, постерна презентація);
- International Conference on Quantum Fluids and Solids (Prague, Czech Republic, August 10th – 16th, 2016, постерна презентація);
- International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2016, Lviv, Ukraine, August 24–27, 2016, усна доповідь);
- 4th International Conference “Nanotechnologies” (Georgia, Tbilisi, October 24 – 27, 2016, постерна презентація);
- International Young Scientists Forum on Applied Physics, (Ukraine, Kharkiv, October 10–14, 2016, постерна презентація);
- V International Conference «Nanoscale systems: structure, properties, technology» (Ukraine, Kharkiv, December 1–2, 2016, усна доповідь);
- VIII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICYS-LTP-2017, Kharkiv, Ukraine, May 29 – June 2, 2017, постерна презентація);