

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Аствацатурова Дмитрия Александровича
на тему: «Подвижность жидкостей, интеркалированных в
межплоскостное пространство оксида графита, по данным
спектроскопии ЭПР»
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Аствацатурова Дмитрия Александровича посвящена исследованию фазового состояния и молекулярной подвижности жидкостей, интеркалированных в межплоскостное пространство оксида графита методом ЭПР. Оксид графита (или оксид графена) является одним из наиболее активно изучаемых материалов двух последних десятилетий. Количество публикаций со словами «graphene oxide» по базе данных Scopus возросло с 1370 в 2011 до 11422 в 2024. По данным Google Scholar, эти данные еще более впечатляющие: 2000 упоминаний в 2011 и 67000 в 2024. Такой интерес вызван уникальными свойствами данного материала. Спектр областей потенциального использования оксида графена варьируется от альтернативной энергетики до биомедицины.

Наряду с практическим применением, не меньший интерес оксид графена представляет с точки зрения фундаментальной науки. Дело в том, что, несмотря на более чем столетнюю историю активных исследований, тонкая химическая структура и химическое поведение данного материала остаются не до конца понятными по сегодняшний день. Традиционные инструментальные методы исследования, используемые в области углеродных материалов, на сегодня исчерпали свои возможности, и потому имеется актуальная необходимость задействования новых экспериментальных методов и подходов. Исследования, проведенные в рамках данной диссертационной работы, как раз являются развитием одного из таких новых подходов. Кроме чисто фундаментального аспекта, понимание

микродинамики жидкостей в межплоскостном пространстве оксида графита очень важно для разработки селективных мембран. Избирательность мембран на основе оксида графена обнаружена относительно давно, однако до сих пор нет понимания факторов селективности, или механизма прохождения жидкостей и газов через эти мембраны. Поэтому, данная работа имеет несомненное практическое значение.

Таким образом, тема диссертационной работы Аствацатурова Дмитрия Александровича, посвященной выяснению фазового состояния и молекулярной подвижности жидкостей, интеркалированных в межплоскостное пространство оксида графита, исключительно актуальная и практически значимая.

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, формулировки основных результатов и выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 132 страницах и содержит 50 рисунков, 7 таблиц и библиографию из 196 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В главе Обзор литературы кратко описаны основные методы получения оксида графита (ОГ), и приведены физико-химические характеристики получаемых материалов. Описаны способы получения мембран из оксида графена. Проанализированы предложенные на сегодняшний день механизмы транспорта веществ через мембраны. Описаны расчетные и физико-химические методы, которые в настоящее время наиболее широко используются для оценки подвижности веществ, находящихся в ограниченном состоянии.

В Экспериментальной части приведены некоторые характеристики исследуемых материалов и описана методика удаления окислительных примесей из образцов. Изложена методика приготовления образцов ОГ, содержащих спиновые зонды ТЕМПО между слоями ОГ. Подробно описаны

основные способы приготовления образцов, не содержащих избытка свободных (не интеркалированных) растворителей. Описана техника экспериментов, выполненных с помощью стационарной и импульсной ЭПР-спектроскопии X диапазона и направленных на выяснение подвижности интеркалированной в оксид графита жидкости. Описана методика проведения моделирования спектров ЭПР.

Глава 3 посвящена интерпретации собственных сигналов ЭПР образцов ОГ, изучаемых в работе. Путем регистрации спектров ЭПР образцов ОГ в разных условиях, компьютерного анализа формы спектров и квантово-химического моделирования было установлено, что наибольший вклад в собственный сигнал ОГ дают кислородсодержащие парамагнитные центры, локализованные на окисленных графеновых слоях.

Глава 4 посвящена изучению подвижности воды, ацетонитрила, метанола и этанола в межплоскостном пространстве ОГ. Показано, что вода, ацетонитрил, метанол и этанол могут существовать в межплоскостном пространстве ОГ в виде трех фракций с различной молекулярной подвижностью. Относительное содержание каждой фракции зависит от природы жидкости, температуры образца, синтетической предыстории материала и степени насыщенности материала жидкостью.

В главе 5 рассматривается вопрос о фазовом состоянии малоподвижного ацетонитрила в межплоскостном пространстве ОГ. Методом импульсной спектроскопии ЭПР X-диапазона показано, что малоподвижная фракция интеркалированного в межплоскостное пространство ОГ ацетонитрила находится в неупорядоченном стеклообразном состоянии, демонстрирующем динамический кроссовер при температуре около 229К.

Глава 6 посвящена изучению фазового превращения в системе “Б-ОГ-ацетонитрил”, а также вопросу о спиновом обмене в межплоскостном пространстве ОГ. Методами ЭПР и ДСК показано, что обратимое фазовое превращение в системе “Б-ОГ-ацетонитрил” понижает температурный интервал существования высокоподвижной фракции интеркалята на ~50К.

Введение в систему “Б-ОГ-ацетонитрил” ионов никеля (II) приводит к отсутствию фазового превращения высокотемпературного сольвата в низкотемпературный.

В Заключении представлены основные результаты и выводы по проделанной работе, а также перспективы дальнейшей разработки темы.

Научная новизна работы заключается прежде всего в использовании нового научного подхода к исследованию состояния интеркалированных в оксид графита жидкостей посредством исследования спектров ЭПР-активного зонда ТЕМПО, внедренного в ОГ. Касательно полученных научных результатов, впервые было установлено, что в межплоскостном пространстве ОГ могут одновременно существовать три фракции интеркалированного вещества с различной подвижностью молекул. Это приводит к пониманию, что различающиеся литературные данные о подвижности веществ в межплоскостном пространстве ОГ, полученные методами нейтронного рассеяния и диэлектрической релаксационной спектроскопии, в действительности не противоречат, а дополняют друг друга. Показано, что время вращательной корреляции спинового зонда в высокоподвижной фракции интеркалированного вещества на два порядка выше по сравнению с той же жидкостью в свободном состоянии. Установлено, что малоподвижная фракция интеркалированного ацетонитрила проявляет свойства неупорядоченной стеклообразной среды.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что они закладывают фундаментальные основы технологии по созданию селективных мембран на основе оксида графена для разделения полярных жидкостей.

Положения, выносимые на защиту, научные выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы. Достоверность результатов работы обеспечена высоким теоретическим и экспериментальным уровнем исследования. Результаты по определению величин сорбции образцов подтверждены их сравнением с литературными данными, а также

многократным проведением эксперимента по апробированной методике. Результаты по определению молекулярной подвижности интеркалированных в ОГ веществ подтверждены воспроизводимыми спектрами ЭПР для изучаемых систем и надежностью подходов, применяемых для оценки времен вращательной корреляции спиновых зондов. Полученные результаты опубликованы в рецензируемых журналах, а также представлены на международных и российских научных конференциях.

Диссертация представляет собой целостную стройную и законченную работу. Особо хочется отметить высокий научно-методологический уровень изложения и оформления работы. Оппонент не нашел практически никаких ошибок и недостатков в проведении экспериментов и оформлении работы.

По представленной работе можно сделать следующие замечания:

1. Недостаточно полно охарактеризованы использованные в работе исходные образцы оксида графена. По ХОГ представлены только данные РФЭС и рентгеновской дифракции. Этих данных недостаточно для полного понимания природы образца. Остается не до конца понятной даже степень окисления образцов. Соотношение С:О, определенное по данным РФЭС, и представленное в Таблице 2, не всегда отражает истинную степень окисления ОГ, особенно для ХОГ. Здесь незаменимым методом является ТГА. ОГ это не одно вещество, а семейство материалов, и потому его свойства, в том числе способность интеркалироваться зависят от многих факторов. Для образца БОГ, в работе не представлено вообще никаких характеристик кроме соотношения С:О в Таблице 2.

2. Основным и по сути единственным использованным в работе методом исследования является ЭПР. Для понимания микродинамики интеркалированных жидкостей было бы важно соотнести данные ЭПР с межплоскостным расстоянием, определяемым методом рентгеновской дифракции, хотя бы при комнатной температуре. К сожалению, эти данные в работе отсутствуют. Соискатель ссылается на литературные данные. Однако, литературные данные представленные научной группой профессора

Талызина. Однако в поведении образцов ОГ нет универсальности. Вероятность того, что в данной работе было достигнуто то же межплоскостное расстояние что и в работах Талызина далеко не 100%. Тем более что Талызин изучал полностью насыщенные состояния. Данных по частично насыщенным состояниям, изучаемым в данной работе, в литературе нет. Поэтому, межплоскостные состояния при которых были зарегистрированы те или иные спектры ЭПР неизвестны.

Отсутствующие в работе экспериментальные данные были бы интересны для понимания тонкой химической структуры ОГ и для попыток осмысления микродинамики жидкостей в селективных мембранах. Однако, отсутствие этих данных ни в коей мере не затрагивает сделанные в работе выводы.

Таким образом, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Содержание автореферата соответствует диссертации. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям: экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик, теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия, компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования, изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях.

Содержание диссертации соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Аствацатуров Дмитрий Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
Химический институт, НИЛ «Материалы для зеленой энергетики»
Димиев Айрат Маратович

19.05.2025

Контактные данные:

тел.: (843) 233-74-16, e-mail:

Специальности, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.21 – Химия твердого тела, 02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1,

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
Химический институт, НИЛ «Материалы для зеленой энергетики»

Тел.: (843) 233-74-16, e-mail: dekanat7@kpfu.ru

Подпись сотрудника КФУ
А.М. Димиева удостоверяю: