

**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**

Окисленные углеродные материалы вызывают особый интерес ученых благодаря уникальным сочетаниям физических и химических свойств. Типичным представителем этой группы является оксид графита (ОГ). Большое количество кислородсодержащих функциональных групп позволяют проводить различные модификации поверхности материала. ОГ – нестехиометрическое соединение, состоящее из частично окисленных слоев графена, между которыми интеркалированы молекулы жидкости. Из него получают оксид графена и восстановленный оксид графена – материал, близкий по свойствам к графену. Оксиды графита и графена считаются перспективными материалами для использования в медицине, в устройствах хранения энергии, катализаторах, сенсорах, а также системах очистки воды. Известно, что в низкомолекулярных полярных веществах оксиды графита набухают, что связано с увеличением межплоскостного расстояния. До сих пор остается неясным механизм транспорта низкомолекулярных веществ через данные материалы и нет четкого представления о том, в каком фазовом состоянии находится вещество в пространстве между окисленными графеновыми плоскостями.

В этой связи тема диссертационной работы Аствацатурова Дмитрия Александровича, посвященной выяснению фазового состояния и молекулярной подвижности жидкостей, интеркалированных в межплоскостное пространство ОГ, 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 первой главе кратко описаны основные методы получения ОГ, и приведены физико-химические характеристики получаемых образцов ОГ. Изложены методы получения мембран из оксида графена. Проанализированы предложенные на сегодняшний день механизмы транспорта веществ через мембраны. Описаны расчетные и физико-химические методы, которые на сегодняшний день наиболее широко используются для оценки подвижности веществ, находящихся в ограниченном состоянии.

Во второй главе приведены некоторые характеристики исследуемых материалов и описана методика удаления окислительных примесей из

образцов. Изложена методика приготовления образцов ОГ, содержащих спиновые зонды ТЕМПО. Подробно описаны основные способы приготовления образцов, не содержащих избытка свободных (не интеркалированных) жидкостей. Описана техника экспериментов, выполненных с помощью стационарной и импульсной ЭПР-спектроскопии и направленных на выяснение подвижности жидкости интеркалированной в ОГ. Описана методика проведения моделирования спектров ЭПР.

Глава 3 посвящена интерпретации 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. Предложены четыре химических структуры возможных парамагнитных центров.

Глава 4 посвящена изучению подвижности воды, ацетонитрила, метанола и этанола в межплоскостном пространстве материала. Показано, что вода, ацетонитрил, метанол и этанол могут сосуществовать 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 частот) 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. Методом ЭПР в стационарном варианте, а также методом ДСК было показано, что обратимое фазовое превращение в системе “Б-ОГ-ацетонитрил” понижает температурный интервал существования высокоподвижной фракции интеркалированного вещества на ~50К. Введение в систему “Б-ОГ-ацетонитрил” ионов никеля (II) приводит к отсутствию фазового превращения высокотемпературного сольвата в низкотемпературный.

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

Научная новизна работы заключается в адаптации метода спинового зонда и применения спектроскопии электронного парамагнитного резонанса для понимания процессов, связанных с интеркаляцией жидкости в межплоскостное пространство ОГ. В результате выполнения настоящей работы впервые было установлено, что в межплоскостном пространстве ОГ при комнатной температуре могут одновременно существовать, как минимум, три фракции интеркалированного вещества с различной подвижностью

молекул. Таким образом, проведенное исследование выводит изучение свойств интеркалированных в ОГ веществ на качественно новый уровень.

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.

Основные положения диссертации являются обоснованными, а научные выводы хорошо аргументированы. Достоверность результатов исследования обеспечивается высоким теоретическим и экспериментальным уровнем работы. Результаты по определению сорбционных свойств образцов подтверждаются сравнением с данными из литературных источников, а также многократным повторением эксперимента. Результаты по определению молекулярной подвижности веществ, интеркалированных в ОГ, подтверждаются воспроизводимыми спектрами ЭПР для изучаемых систем и надёжностью подходов, используемых для оценки времён вращательной корреляции спиновых зондов. Полученные результаты опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на международных и российских научных конференциях.

По представленной работе есть следующие замечания:

1. На стр. 50 название последовательности Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) можно было бы указать в русскоязычном переводе.
2. На стр. 64 в подписи к рис. 24 имеется описка в слове «зарешистрированного».
3. На стр. 68. в таблице 4 указан знак константы СТВ, но не описано как автор определил этот знак.
4. На стр. 93 на рис. 41 указан параметр β , о котором в тексте нет упоминания.
5. На стр. 108 имеется описка в выражении «...в варианте методики спинового зона...».
6. Не совсем правильное использование понятий спектр релаксации, спектр ЭСЭ, которые вводят в заблуждение.
7. Нет единства в обозначении единиц измерения, указанных на рисунках, например, мТл - Гс, μ s – мкс, mW – мВт.
8. Рисунки взятые из других статей ненадлежащего качества (например, 6, 8, 10, 18 и ряд других).

Тем не менее, 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:

кандидат физико-математических наук,

старший научный сотрудник,

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»,

НИЛ спиновой физики и спиновой химии

Зарипов Руслан Булатович

27.05.2025г

Контактные данные:

тел.: +7 (843) 272 05 03, e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

01.04.11. – физика магнитных явлений

Адрес места работы:

420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7.

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», НИЛ спиновой физики и спиновой химии

Тел.: +7 (843) 272 05 03, e-mail: phys-tech@kfti.knc.ru

Подпись Р.Б. Зарипова заверяю

Главный ученый секретарь ФИЦ

КазНЦ РАН, к.х.н.

С.А. Зиганшина/