

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Аствацатуров Дмитрий Александрович

**Подвижность жидкостей, интеркалированных в
межплоскостное пространство оксида графита, по
данным спектроскопии ЭПР**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре химической кинетики в лаборатории химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научные руководители – **Чумакова Наталья Анатольевна**
доктор химических наук

Мельников Михаил Яковлевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты – **Константинова Елизавета Александровна** -
доктор физико-математических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
физический факультет, кафедра общей физики
и нанoeлектроники, профессор

Зарипов Руслан Булатович - кандидат
физико-математических наук, обособленное
структурное подразделение Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский
центр «Казанский научный центр Российской
академии наук», лаборатория спиновой
физики и спиновой химии, старший
научный сотрудник

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

Защита диссертации состоится «6» июня 2025 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.0.14.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, строение 3, химический факультет, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3413>

Автореферат разослан «__» 2025 г.
Учёный секретарь диссертационного совета

МГУ.014.3

кандидат химических наук, доцент

Шилина М.И.

Общая характеристика работы

Актуальность темы и степень ее проработанности. Оксид графита (ОГ) является слоистым материалом нестехиометрического состава с развитой внутренней поверхностью, способным набухать в полярных жидкостях благодаря наличию на поверхности кислородсодержащих функциональных групп. В настоящее время производные ОГ, в частности, оксид графена и мембраны из оксида графена (МОГ), рассматриваются как многофункциональные материалы, имеющие большие перспективы применения в качестве фильтров, сорбентов, влагопоглощающих агентов, платформ для доставки лекарств и т.д. ОГ и МОГ набухают в низкомолекулярных полярных веществах, что сопровождается увеличением межплоскостного расстояния. Также данные материалы способны сорбировать в межплоскостное пространство заряженные частицы, в частности, катионы металлов, и органические молекулы. Это позволяет использовать МОГ для обессоливания морской воды, очистки сточных вод от тяжелых металлов, а также для удаления антибиотиков из водных сред. Особый интерес вызывает тот факт, что разные полярные жидкости проходят через МОГ с существенно различной скоростью. Ввиду этого, мембраны могут применяться в качестве фильтров для разделения жидкостей близкой природы.

Несмотря на перспективы использования ОГ и МОГ в различных сферах, до сих пор остается неясным механизм транспорта низкомолекулярных веществ через данные материалы. На сегодняшний день нет четкого представления о том, в каком фазовом состоянии находится вещество в пространстве между окисленными графеновыми плоскостями ОГ и МОГ и какова его подвижность. В литературе имеются сведения о подвижности жидкости в межплоскостном пространстве ОГ, полученные различными методами (рассеяние нейтронов, диэлектрическая релаксационная спектроскопия), однако результаты являются противоречивыми – авторы наблюдают различную подвижность интеркалированных веществ (интеркалятов) для приблизительно одинаковых систем “ОГ-полярная жидкость”. В настоящей работе для выяснения фазового состояния и молекулярной подвижности интеркалированных в ОГ низкомолекулярных полярных веществ впервые был использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в варианте методики спинового зонда. Используемый подход позволил получить принципиально новую информацию о свойствах веществ в межплоскостном пространстве ОГ, которую невозможно получить другими методами.

Таким образом, проведенное исследование является актуальным.

Цель и задачи исследования. Основной целью исследования было выяснение фазового состояния и молекулярной подвижности полярных жидкостей в межплоскостном пространстве ОГ.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Установить природу собственного сигнала ЭПР изучаемых материалов ОГ;
2. Адаптировать метод спинового зонда для изучения молекулярной подвижности интеркалированных в ОГ низкомолекулярных полярных веществ;
3. Провести качественный анализ и компьютерное моделирование спектров ЭПР спиновых зондов, локализованных в интеркалированных веществах различной природы;
4. Выявить зависимость молекулярной подвижности интеркалированной полярной жидкости от ее природы, степени насыщения материала жидкостью, температуры системы и синтетической предыстории материала;

Объектами исследования являются порошки оксида графита, синтезированные по методикам Хаммерса и Броди.

Предметом исследования является зависимость молекулярной подвижности интеркалированных в оксид графита полярных жидкостей от температуры образца, его синтетической предыстории, степени насыщенности материала жидкостью и природы жидкости.

Научная новизна. 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, различные 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 представляет собой неупорядоченную стеклообразную среду. Таким образом, проведенное исследование выводит изучение свойств интеркалированных в ОГ веществ на качественно новый уровень.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы состоит в том, что для систем “ОГ – полярная жидкость” изучены динамические свойства интеркалята, локализованного между окисленными графеновыми слоями, расстояние между которыми составляет порядка 8-15Å, и определено его фазовое состояние. В сочетании с данными по сорбции и величинами межплоскостных расстояний в набухших материалах результаты данной работы служат основой для создания модели, описывающей термодинамические и кинетические особенности поведения веществ, интеркалированных в межплоскостное пространство ОГ.

С практической точки зрения, полученные результаты закладывают фундаментальные основы технологии по созданию мембранных материалов из оксида графена для разделения полярных жидкостей.

Методы исследования. Для экспериментального определения молекулярной подвижности веществ, интеркалированных в ОГ, в настоящей работе был использован метод ЭПР в варианте методики спинового зонда, которая заключается в следующем. В материалы в следовых количествах вводились стабильные парамагнитные вещества (спиновые зонды), после чего образцы насыщались изучаемой полярной жидкостью. Качественный анализ и компьютерное моделирование спектров ЭПР зондов, локализованных в интеркаляте, позволяли делать выводы о молекулярной подвижности интеркалированного вещества. В работе использовали стационарную ЭПР спектроскопию X- и Q-диапазонов, а также импульсную ЭПР спектроскопию X-диапазона. Определение времен вращательной корреляции спиновых зондов производили на основании данных компьютерного моделирования спектров. Метод функционала плотности (DFT) использовали для предсказания возможной структуры парамагнитных центров ОГ, которые обуславливают собственный парамагнетизм материала.

Аттестацию образцов проводили при помощи методов РФЭС (определение соотношения C:O) и РФА (определение среднего межплоскостного расстояния). Равновесные величины сорбции материалов по отношению к изучаемым жидкостям определяли посредством изопиестического насыщения материалов. Фазовые переходы в системе “ОГ-полярная жидкость” фиксировали методом ДСК.

Положения, выносимые на защиту.

1. Парамагнетизм исследуемых материалов ОГ обусловлен преимущественно локализованными кислород-центрированными парамагнитными центрами;
2. В межплоскостном пространстве ОГ могут одновременно существовать три фракции интеркалированного вещества с различной молекулярной подвижностью;
3. Соотношение количества высокоподвижной и низкоподвижных фракций зависит от природы жидкости, синтетической предыстории ОГ, температуры образца и степени насыщения материала жидкостью;
4. Малоподвижный ацетонитрил в межплоскостном пространстве ОГ представляет собой неупорядоченную стеклообразную среду, демонстрирующую динамический кроссовер в области 229К;
5. Обратимое фазовое превращение в системе “Б-ОГ-ацетонитрил” понижает температурный интервал существования высокоподвижной фракции интеркалированного вещества на ~50К.

Степень достоверности полученных результатов. Высокая степень достоверности полученных результатов обусловлена высоким теоретическим и экспериментальным уровнем исследования. Измеренные величины равновесной сорбции образцов ОГ подтверждены их сравнением с литературными данными, а также многократным проведением эксперимента по апробированной методике. Определенные характеристики молекулярной подвижности интеркалированных в ОГ веществ подтверждены воспроизводимыми спектрами ЭПР для изучаемых систем и надежностью подходов, применяемых для оценки времен вращательной корреляции спиновых зондов. Все результаты работы опубликованы в высокорейтинговых рецензируемых журналах, что также свидетельствует об их высокой надежности.

Личный вклад автора. Соискатель принимал непосредственное участие в

постановке задач, пробоподготовке, проведении экспериментов, обработке спектров, полученных стационарным методом ЭПР, компьютерном моделировании спектров ЭПР, интерпретации результатов, написании статей и подготовке докладов.

Проведение экспериментов с использованием импульсного спектрометра ЭПР и обработка спектров электронного спинового эха проводились совместно с кандидатом физико-математических наук, научным сотрудником Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН Викторией Николаевной Сыряминой.

В большинстве работ, опубликованных в соавторстве, вклад Д.А. Аствацатурова является основополагающим и составляет от 50 до 80%.

Апробация работы. Ключевые результаты диссертационной работы докладывались на ежегодных конференциях Отдела динамики химических и биологических процессов ФИЦ Химической физики РАН (г. Москва, Россия, 2022 – 2024); ежегодной Международной конференции Modern Development of Magnetic Resonance (MDMR) (г. Казань, Россия, 2021–2023); Международной конференции Atmosphere, Ionosphere and Safety (AIS) (г. Зеленоградск, Россия, 2023), Международной конференции Advanced Carbon Nanostructures (ACNS'2019) (г. Санкт-Петербург, Россия, 2019) и Нанюуглерод и алмаз (НнА'24) (г. Санкт-Петербург, Россия, 2024), XXXVI Симпозиуме “Современная химическая физика” (г. Туапсе, Россия, 2024).

Публикации. Основное содержание работы в полной мере изложено в 5 публикациях, в том числе в 5 статьях (объемом 4.62 п.л.) в рецензируемых научных изданиях Web of Science, Scopus, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Объем и структура диссертации. Диссертация 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.

Основное содержание работы

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

В обзоре литературы (глава 1) кратко описаны основные методы получения оксида графита (ОГ) – метод Хаммерса (Х-ОГ) и метод Броуди (Б-ОГ), и приведены физико-химические характеристики данных материалов. Описаны способы получения мембран из оксида графена. Рассмотрено влияние способа изготовления на основные характеристики мембран, такие как относительная упорядоченность окисленных графеновых слоев и степень дефектности, и отмечено влияние данных параметров на способность мембран пропускать низкомолекулярные вещества. 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 (глава 2) приведены характеристики исследуемых материалов и описана методика удаления окислительных примесей из образцов. Изложена методика приготовления образцов ОГ, содержащих спиновые зонды ТЕМПО ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил) на поверхности окисленных графеновых слоев. Подробно описаны основные способы приготовления образцов, не содержащих избытка свободной (не интеркалированной) жидкости – изопиестическое насыщение из газовой фазы и добавление жидкой фазы с весовым контролем. Для удобства, в названия образцов включены данные о количестве интеркалированного вещества относительно равновесной сорбции при комнатной температуре. Например, название образца “Б-ОГ – CH_3CN (70%)” означает, что материал Б-ОГ содержит интеркалированный ацетонитрил в количестве, равном 70% относительно равновесной сорбции. 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. Последний раздел главы 2 посвящен методике проведения квантово-химических расчетов для идентификации парамагнитных центров в составе ОГ.

Глава 3 посвящена интерпретации собственных сигналов ЭПР образцов ОГ, изучаемых в настоящей работе. В результате моделирования спектра Б-ОГ показано,

что собственный сигнал ОГ является суммой двух сигналов – быстро насыщающегося сигнала, соответствующего локализованным парамагнитным центрам, а также ненасыщающегося сигнала, соответствующего электронам проводимости (рисунок 1а). Наличие в материале локализованных парамагнитных центров подтверждается температурной зависимостью интегральной интенсивности сигнала (3), которая близка к закону Кюри.

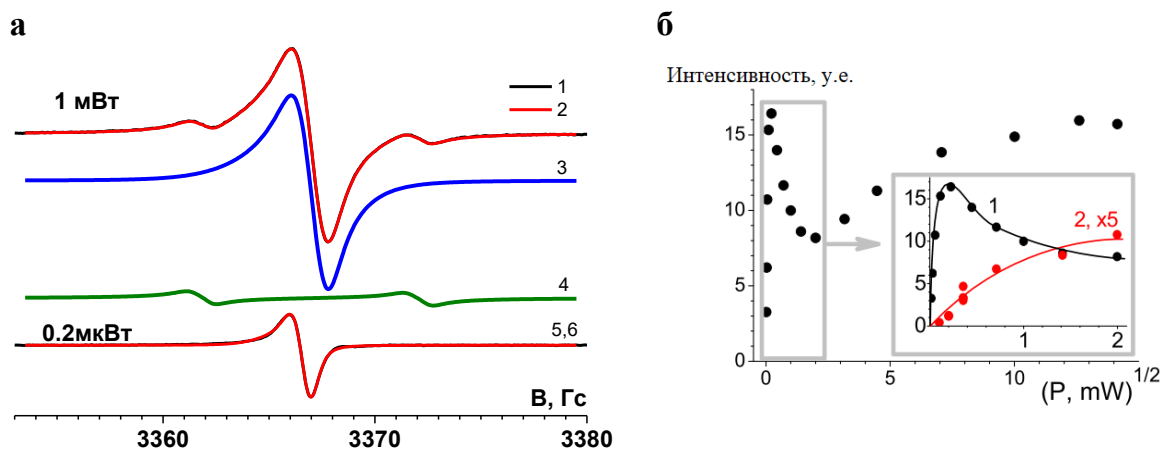


Рисунок 1. Спектры ЭПР X-диапазона образца Б-ОГ: 1 (черный) – экспериментальный спектр, зарегистрированный при мощности микроволнового излучения 1 мВт, и 2 (красный) – результат его численного моделирования, 3 и 4 – вклады центральной и сателлитных линий в спектр, зарегистрированный при 1 мВт, 5 (черный) – экспериментальный и 6 (красный) – результат численного моделирования спектра, зарегистрированного при 2 мкВт (а); сравнение кривых насыщения для центрального (1) и сателлитного (4) сигналов (интенсивность сателлитного сигнала умножена на 5) (б).

При мощности 1 мВт виден значительный вклад в спектр сателлитных линий (рисунок 1а). Зависимости интенсивностей центрального и сателлитных сигналов от мощности микроволнового излучения представлены на рисунке 1б. Немонотонная кривая насыщения центрального сигнала подтверждает наличие нескольких парамагнитных центров различной природы в ОГ. Изотопный обмен протия на дейтерий приводит к исчезновению в спектре ЭПР сателлитных сигналов (рисунок 2б).

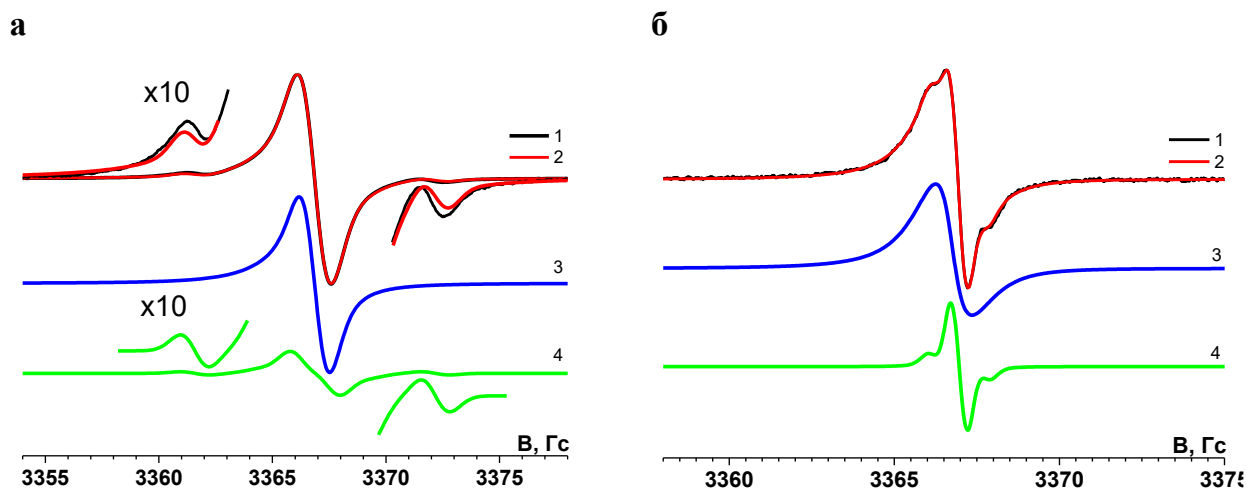


Рисунок 2. Результаты численного моделирования спектров ЭПР в X-диапазоне: 1 (черные линии) – экспериментальные спектры, 2 (красные линии) – результат численного моделирования спектров, представленный в виде двух компонент (3 (синие линии) и 4 (зеленые линии)) для исходного образца Б-ОГ (а) и для образца, обработанного тяжелой водой (б).

Показано, что спутничные компоненты обусловлены запрещенными переходами, при которых изменяется проекция спинового момента ядра на направление внешнего магнитного поля ($\Delta m_N = \pm 1$). Этот вывод обусловлен тем фактом, что расстояние между спутничными компонентами изменилось с 10 Гс при регистрации спектра в X-диапазоне до 37 Гс при регистрации спектра в Q-диапазоне, в соответствии с формулой [1]:

$$\Delta B = 2 \left(\frac{g_N \mu_N}{g \mu_B} \right) B \quad (1),$$

где g , g_N – g-фактор электрона и ядра, соответственно; μ , μ_N – магнетон Бора электрона и ядра, B – резонансное поле, соответственно. В результате моделирования спектров ЭПР, содержащих запрещенные переходы, были определены магнитно-резонансные параметры парамагнитных центров, соответствующих сигналам (3) и (4) на рисунке 2а (см. таблицу 1).

Таблица 1. Результаты численного моделирования спектров ЭПР

	Магнитно-резонансные параметры	
	$g_{\text{аксиальный}}$	2.00370
Парамагнитный центр (3) (рис. 2а)		2.00304
	Содержание	~82%
Парамагнитный центр (4) (рис. 2а)	$g_{\text{изотропный}}$	2.00305
	$A_x = A_y$, Гс	-1.6
	A_z , Гс	4.8
	Содержание	~18%

Полученные значения магнитно-резонансных параметров рассматриваемых парамагнитных центров могут быть использованы для их идентификации. Поскольку сателлитные линии появляются только в спектрах ОГ, и не видны в спектрах неокисленного графита (графена), и парамагнитные центры ОГ устойчивы в условиях доступности для кислорода воздуха и молекул воды, мы предположили, что парамагнитные центры ОГ являются кислород-центрированными. Рассматриваемые центры должны характеризоваться тензорами СТВ с большой анизотропией и очень малым вкладом изотропного взаимодействия. В этом случае запрещенные переходы локализуются на внешних крыльях центральной линии ЭПР, и их относительно легко наблюдать [1]. Для выполнения этого условия протон и неспаренный электрон должны находиться в непосредственной близости и быть связаны диполь-дипольным взаимодействием. Методом функционала плотности были выполнены расчеты для ~30 различных структур с определением тензора сверхтонкого взаимодействия для протона. Структуры, в целом удовлетворяющие обсуждаемым выше требованиям, представлены на рисунке 3, их магнитные параметры приведены в таблице 2. Аналогичные структуры с большим числом ароматических колец показывают схожие результаты.

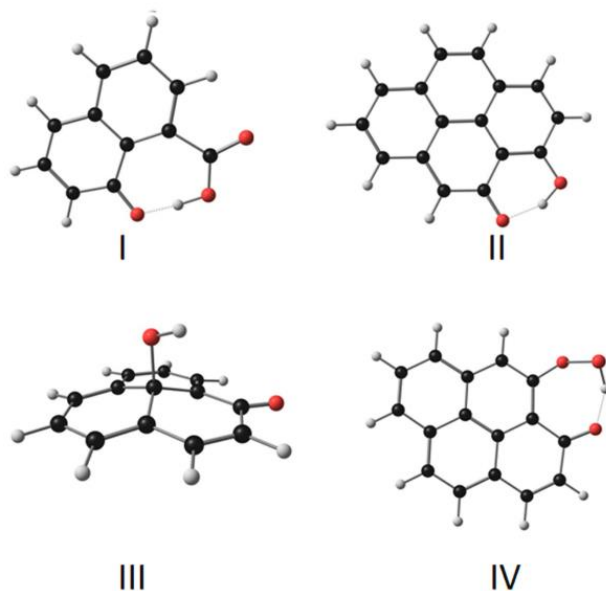


Рисунок 3. Потенциальные кислород-центрированные парамагнитные структуры, в спектрах которых могут наблюдаться линии запрещенных переходов. Серые, белые и красные символы — атомы углерода, водорода и кислорода, соответственно.

Таблица 2. Константы сверхтонкого взаимодействия, рассчитанные для структур I,II,III,IV

	Метод	A_x , Гс	A_y , Гс	A_z , Гс	$A_{\text{изо}}$, Гс
Структура I	DFT	-2.25	-2.60	3.41	-0.48
Структура I	CC	-1.87	-2.31	3.39	-0.26
Структура II	DFT	-2.16	-2.25	1.89	-0.85
Структура III	DFT	-0.83	-2.70	2.81	-0.24
Структура IV	DFT	-1.58	-2.02	1.90	-0.57

Таким образом, 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. На рисунке 4а показан спектр ЭПР нитроксильных радикалов ТЕМПО, сорбированных на внутренней поверхности сухого образца Б-ОГ. Спектр такого образца соответствует малоподвижным зондам, локализованным на поверхности окисленных графеновых слоев, время вращательной корреляции которых составляет более $1 \cdot 10^{-7}$ с. Необходимо отметить, что центральная часть сигнала зондов накладывается на собственный сигнал ОГ, в результате чего не видна в спектре.

После добавления жидкости к материалу спектр образца представляет собой сумму трех сигналов, а именно собственного сигнала ОГ и двух сигналов нитроксильных радикалов – с высокой и низкой вращательной подвижностью (рисунки 4а,б). Спектр зондов с высокой вращательной подвижностью представляет собой триплет, похожий на сигнал зондов в свободной жидкости (рисунок 4в). На основании этого мы делаем вывод, что часть интеркалированного вещества представляет собой жидкоподобную фазу.

Из рисунков 4б,в, видно, что отношения амплитуд низкопольной и высокопольной компонент сигнала ТЕМПО в жидкоподобном интеркаляте и в свободной жидкости существенно различаются. Исходя из известной зависимости формы спектра ЭПР от вращательной подвижности нитроксильных радикалов, можно утверждать, что вращательная подвижность зонда в жидкоподобном интеркаляте

между плоскостями окисленного графена значительно меньше по сравнению с подвижностью зонда в свободной жидкости. Поскольку вращательная подвижность молекул коррелирует с микровязкостью среды, можно полагать, что микровязкость жидкоподобного интеркалированного вещества выше, чем микровязкость жидкости в свободном состоянии.

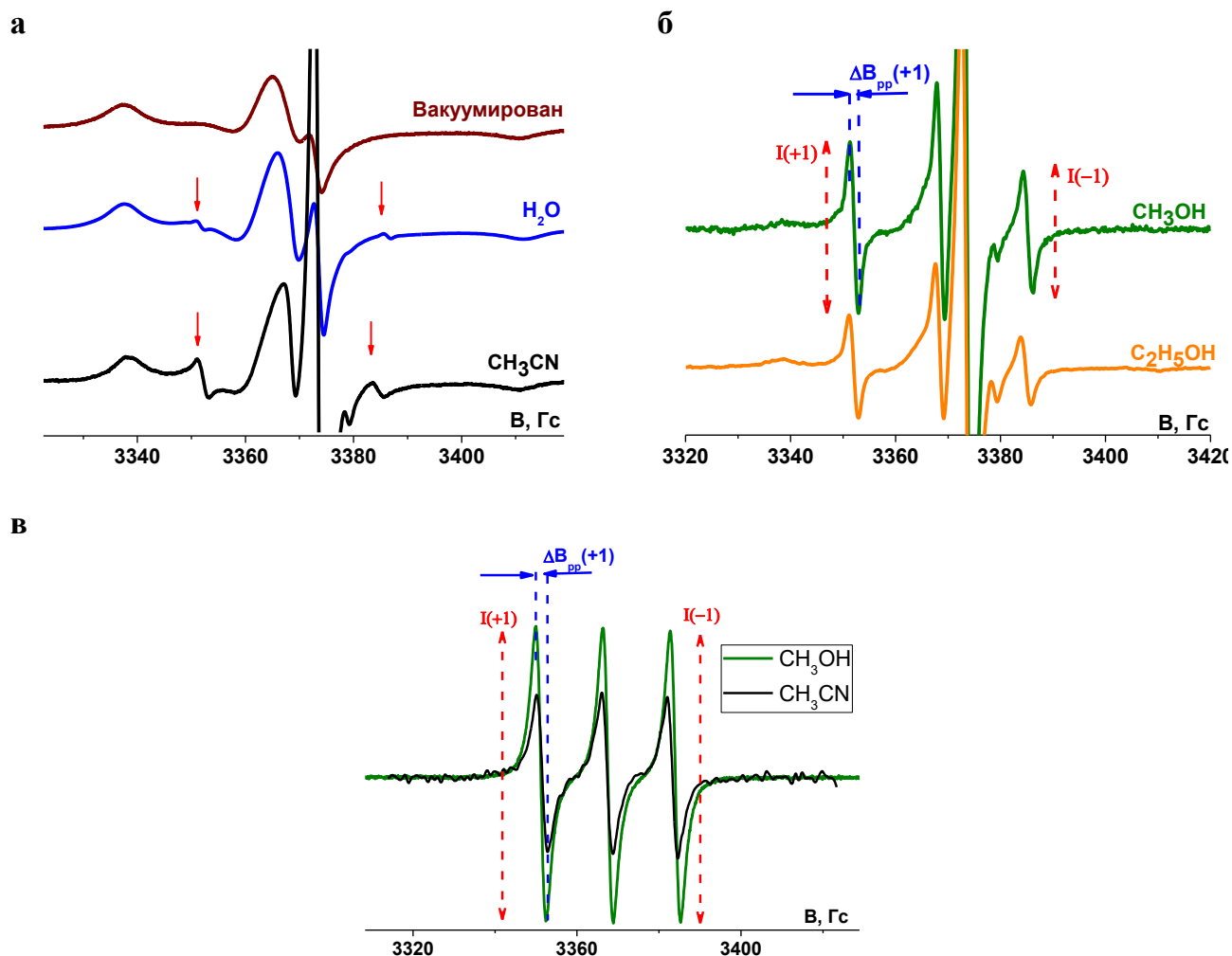


Рисунок 4. Спектры ЭПР ТЕМПО в вакуумированном образце Б-ОГ, а также в образцах “Б-ОГ – H₂O (90%)”, “Б-ОГ – CH₃CN (100%)” (а), спектры нормированы на амплитуду низкопольной компоненты малоподвижных зондов, красные стрелки показывают сигналы высокоподвижных радикалов; спектры ЭПР ТЕМПО в образцах “Б-ОГ – CH₃OH (100%)”, “Б-ОГ – C₂H₅OH (100%)” (б), спектры нормированы на амплитуду низкопольной компоненты высокоподвижных зондов; спектры ЭПР ТЕМПО в свободном ацетонитриле (черный) и в свободном метаноле (зеленый) (в). Все спектры зарегистрированы при 298K. Собственный сигнал Б-ОГ обрезаен.

Для спектров ЭПР нитроксильных радикалов, представляющих собой триплетный сигнал, можно определить время вращательной корреляции (τ_c) парамагнитных молекул, используя формулу [2]:

$$\tau_c = K \cdot \Delta V_{pp}(+1) \cdot \left(\sqrt{I_{(+1)} / I_{(-1)}} - 1 \right) \cdot 10^{-10} \quad (2),$$

где $\Delta V_{pp}(+1)$ — ширина низкочастотной компоненты триплетного сигнала (от пика до пика); $I_{(+1)}$ и $I_{(-1)}$ — интенсивности низкочастотной и высокочастотной компонент, соответственно; K — коэффициент, который определяется анизотропией магнитно-резонансных параметров радикалов в исследуемой среде. Величина τ_c для ТЕМПО в свободной жидкости составила порядка 10^{-11} (с). Расчеты времен вращательной корреляции по формуле (2) приведены в таблице 3.

Для всех изученных систем было обнаружено, что интеркалированная жидкость присутствует в межплоскостном пространстве ОГ одновременно в виде нескольких фракций с высокой и низкой подвижностью. Можно полагать, что интенсивность компонент спектра, соответствующих зондам в высокоподвижном и малоподвижном интеркаляте, отражает относительное количество высокоподвижной и малоподвижной фракций, соответственно. На основании этого можно сделать вывод, что количество жидкоподобной фракции по отношению к твердой для Б-ОГ уменьшается в ряду: метанол — этанол — ацетонитрил — вода (рисунки 4а,б). Также обнаружено, что в спектре ЭПР систем “Б-ОГ — полярная жидкость”, триплетный сигнал, соответствующий зондам, локализованным в жидкоподобной фракции, появляется только при степени насыщения материала не менее 90%.

На рисунках 5а,б представлена температурная зависимость спектров ЭПР ТЕМПО в полностью насыщенных образцах “Б-ОГ — CH_3CN (100%)” и “Б-ОГ — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (100%)”. Видно, что количество жидкоподобной фракции увеличивается с повышением температуры. На рисунке 5в показана температурная зависимость отношения амплитуд сигналов радикалов, находящихся в жидкоподобной и твердой фракциях в полностью насыщенных образцах. Все наблюдаемые температурные изменения спектров являются обратимыми. Отсюда можно сделать вывод, что нагревание приводит к “размораживанию” твердой фракции и частичному ее превращению в жидкоподобную фракцию.

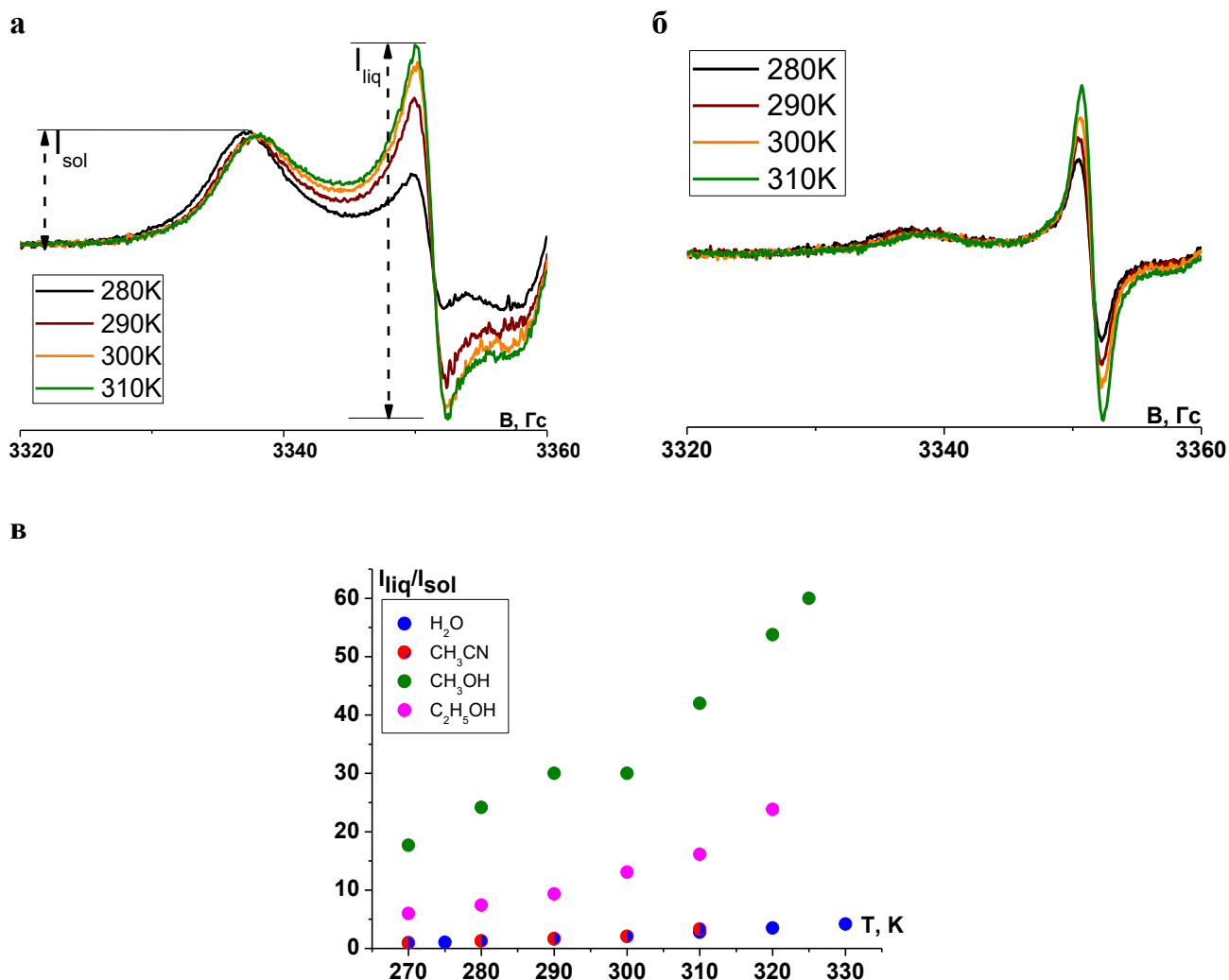


Рисунок 5. Температурные зависимости спектров ЭПР ТЕМПО в образцах “Б-ОГ – CH₃CN (100 %)” (а) и “Б-ОГ – C₂H₅OH (100 %)” (б). Температурная зависимость отношения амплитуд сигналов радикалов, находящихся в жидкоподобной и твердой фракциях (I_{liq}/I_{sol}) в образцах “Б-ОГ – H₂O (90 %)”, “Б-ОГ – CH₃CN (100 %)”, “Б-ОГ – CH₃OH (100%)” и “Б-ОГ – C₂H₅OH (100%)” (в).

Аналогичная картина наблюдалась для образцов, содержащих интеркалят в количестве, меньшем величины равновесной сорбции при комнатной температуре. Показано, что нагревание образцов, содержащих менее 90% интеркалированного вещества, приводит к появлению в спектре компонент триплетного сигнала, соответствующего зондам, локализованным в высокоподвижном интеркаляте (рис. ба,б). Наблюдаемый эффект является обратимым и при понижении температуры в спектре образцов проявляется только сигнал малоподвижных зондов.

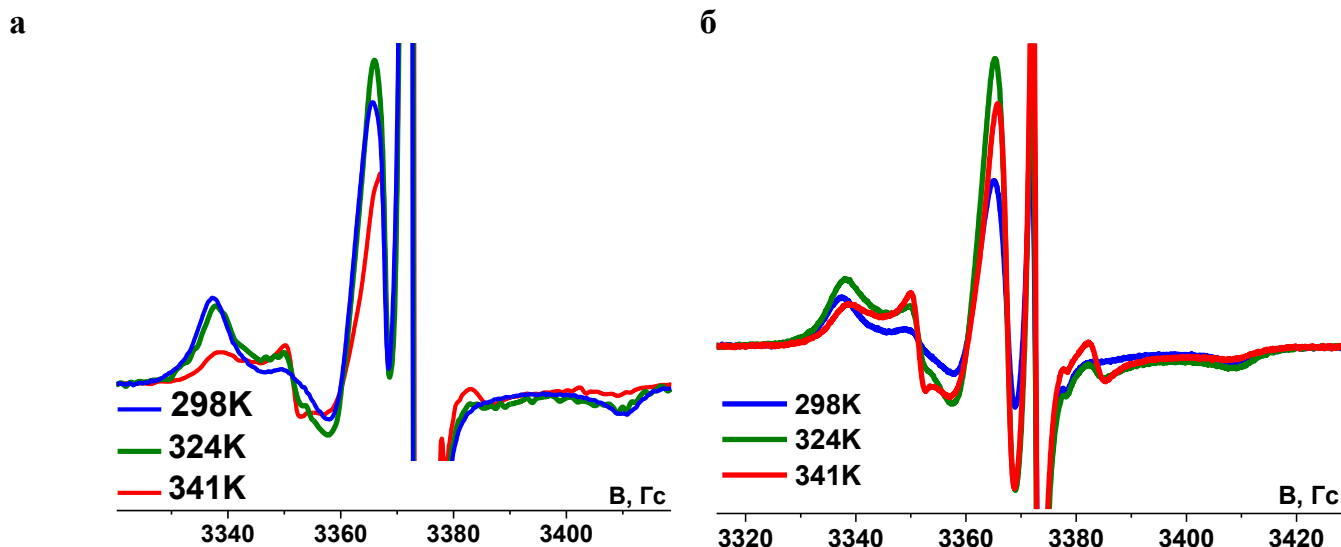


Рисунок 6. Спектры ЭПР ТЕМПО в образце, нагретом *in situ* в резонаторе спектрометра и содержащем 70% интеркалированного ацетонитрила (а); 70% интеркалированного этанола (б).

Жидкости, интеркалированные в материал Х-ОГ, также образуют в межплоскостном пространстве как минимум две фракции – твердую и жидкоподобную (рисунок 7). Следует обратить внимание, что в образцах Х-ОГ подвижная фракция появляется при меньшем содержании интеркалированного вещества по сравнению с образцами Б-ОГ.

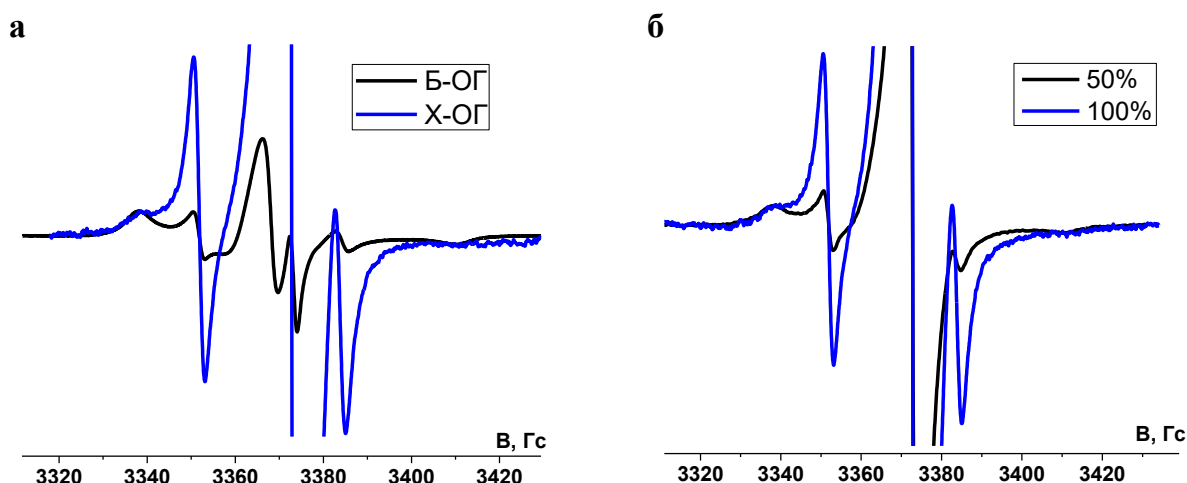


Рисунок 7. Спектры ЭПР ТЕМПО в образцах “Б-ОГ – CH_3CN (100 %)” и “Х-ОГ – CH_3CN (100 %)” (а); спектры ЭПР ТЕМПО в образцах “Х-ОГ – CH_3CN (50%)” и “Х-ОГ – CH_3CN (100%)” (б). Все спектры записаны при 298K и нормированы по интенсивности низкопольной компоненты.

Для количественной оценки относительного содержания каждой из фракций, а также определения динамических характеристик интеркалированных жидкостей, было проведено моделирование спектров ЭПР (рисунок 8).

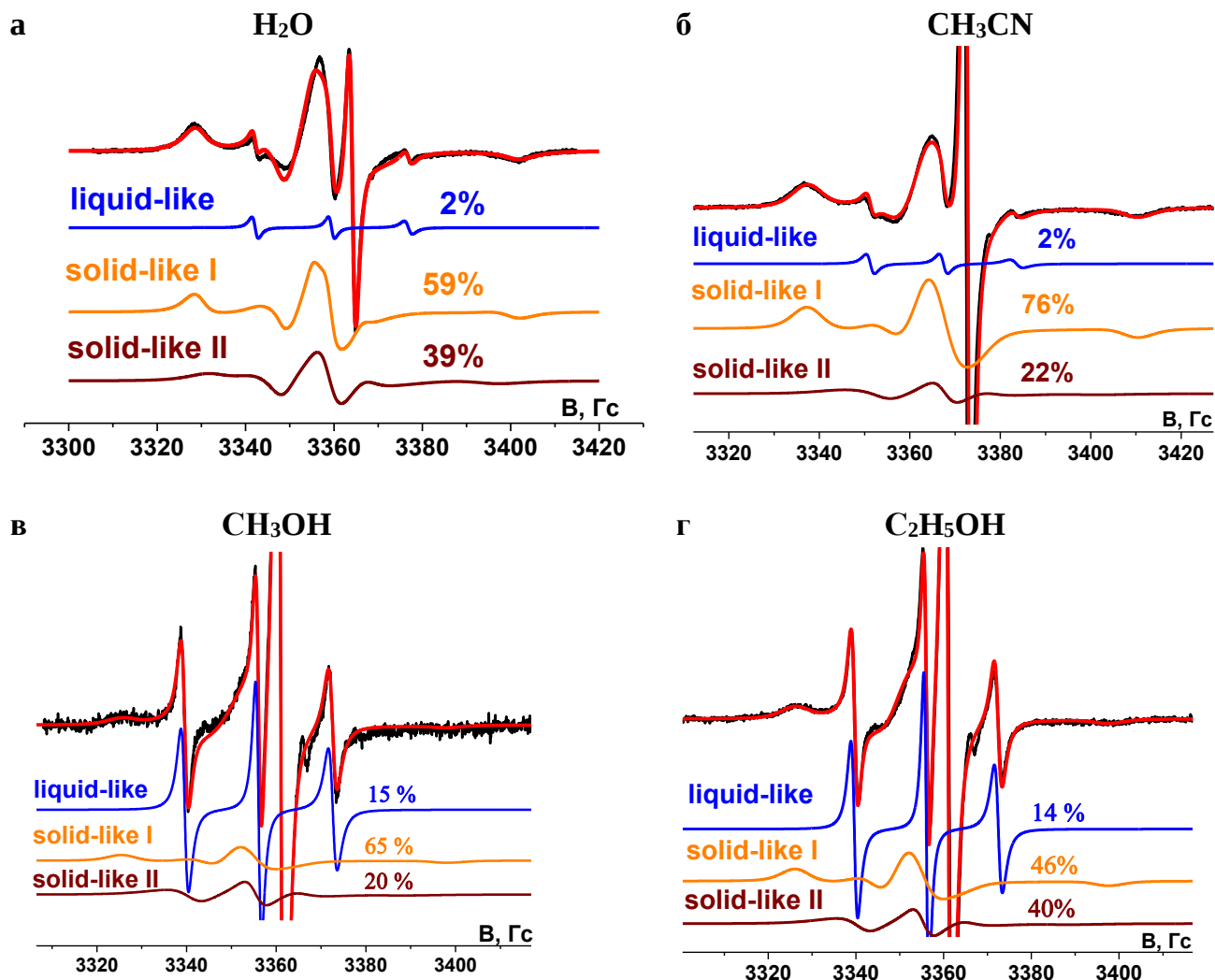


Рисунок 8. Экспериментальные спектры ЭПР ТЕМПО в образцах “Б-ОГ – H_2O (90%)” (а); “Б-ОГ – CH_3CN (100%)” (б); “Б-ОГ – CH_3OH (100%)” (в) и “Б-ОГ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (100%)” (г), зарегистрированные при 298K (черные спектры), и результаты их компьютерного моделирования (красные спектры). Спектры синего, оранжевого и темно-красного цвета суммируются с соответствующими интегральными интенсивностями (показаны на рисунках) – результатом суммирования является красный спектр. Синий спектр соответствует зондам, локализованным в жидкоподобной фракции. Оранжевый и темно-красный спектр соответствуют малоподвижным радикалам, локализованным в твердых фракциях.

Важным результатом компьютерного моделирования спектров ЭПР стало обнаружение двух типов малоподвижных зондов, что означает сосуществование двух типов твердых интеркалированных фракций внутри ОГ. Таким образом, интеркалированные полярные вещества образуют в межплоскостном пространстве ОГ три фракции – одну жидкоподобную и две твердые. По нашему мнению, эти фракции могут быть локализованы в межслоевых галереях с разным количеством кислородсодержащих групп. Действительно, в литературе рассматривается возможность формирования в оксиде графена С-С, С-О и О-О галерей [3].

Таблица 3. Времена вращательной корреляции спиновых зондов в изученных системах, полученные в результате компьютерного моделирования и рассчитанные по формуле (2)

Б-ОГ		Моделирование				Расчет по формуле (2)
Жидкость	Фракция	$\tau_c^{xx}, \text{с}$	$\tau_c^{yy}, \text{с}$	$\tau_c^{zz}, \text{с}$	$\langle \tau_c \rangle, \text{с}$	$\tau_c^*, \text{с}$
CH ₃ OH	Liquid-like	$2.1 \cdot 10^{-9}$	$0.24 \cdot 10^{-10}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$	$1.4 \cdot 10^{-9}$	$1.7 \cdot 10^{-10}$
	Solid-like I				$1 \cdot 10^{-7}$	
	Solid-like II				$4 \cdot 10^{-9}$	
C ₂ H ₅ OH	Liquid-like	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$0.23 \cdot 10^{-10}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$	$3.1 \cdot 10^{-10}$
	Solid-like I				$1 \cdot 10^{-7}$	
	Solid-like II				$4 \cdot 10^{-9}$	
H ₂ O	Liquid-like	$1.8 \cdot 10^{-10}$ $3 \cdot 10^{-8}$ $7 \cdot 10^{-9}$			$1.8 \cdot 10^{-10}$	$3.5 \cdot 10^{-10}$
	Solid-like I				$3 \cdot 10^{-8}$	
	Solid-like II				$7 \cdot 10^{-9}$	
CH ₃ CN	Liquid-like	$5 \cdot 10^{-10}$ $8 \cdot 10^{-8}$ $4 \cdot 10^{-9}$			$5 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$
	Solid-like I				$8 \cdot 10^{-8}$	
	Solid-like II				$4 \cdot 10^{-9}$	
Х-ОГ		Моделирование				Расчет по формуле (2)
Жидкость	Фракция	$\tau_c^{xx}, \text{с}$	$\tau_c^{yy}, \text{с}$	$\tau_c^{zz}, \text{с}$	$\langle \tau_c \rangle, \text{с}$	$\tau_c^*, \text{с}$
CH ₃ OH	Liquid-like	$4.8 \cdot 10^{-10}$ $8.3 \cdot 10^{-8} *$			$4.8 \cdot 10^{-10}$	-
	Solid-like I				$8.3 \cdot 10^{-8}$	
C ₂ H ₅ OH	Liquid-like	$1.5 \cdot 10^{-10}$ $8.3 \cdot 10^{-8} *$			$1.5 \cdot 10^{-10}$	-
	Solid-like I				$8.3 \cdot 10^{-8}$	
H ₂ O	Liquid-like	-			-	-
	Solid-like I				$1.1 \cdot 10^{-8}$	
CH ₃ CN	Liquid-like	$5.6 \cdot 10^{-10}$ $8.3 \cdot 10^{-8} *$			$5.6 \cdot 10^{-10}$	-
	Solid-like I				$8.3 \cdot 10^{-8}$	

1) Времена вращательной корреляции ТЕМПО в твердых фракциях (solid-like II) всех жидкостей, интеркалированных в Х-ОГ, не удалось определить из-за очень малых интенсивностей сигналов малоподвижных радикалов. По этой же причине значения τ_c для твердых фракций (solid-like I) в Х-ОГ были определены приближенно (отмечены звездочками).

2) Время вращательной корреляции ТЕМПО в жидкоподобной воде, интеркалированной в Х-ОГ, не удалось определить из-за очень малой интенсивности сигнала высокоподвижных радикалов;

3) Времена вращательной корреляции ТЕМПО в жидкоподобных фракциях всех интеркалированных в Х-ОГ жидкостей не удалось рассчитать по эмпирической формуле из-за сильного перекрытия высокопольной компоненты триплета с собственным сигналом ОГ.

Анализ температурной зависимости спектров ЭПР показал, что микровязкости интеркалированных жидкоподобных веществ слабо зависят от температуры. Данные, представленные в таблице 3, свидетельствуют о том, что наименьшей подвижностью (наибольшей микровязкостью) характеризуется жидкоподобная фракция интеркалированного в ОГ ацетонитрила, несмотря на то, что вязкость свободного ацетонитрила значительно ниже, чем вязкость воды, метанола и этанола в свободном состоянии.

В целом можно заключить, 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. Поскольку стационарная спектроскопия ЭПР X-диапазона малочувствительна к молекулярной подвижности при временах вращательной корреляции более 1×10^{-7} с, для изучения подвижности зондов, локализованных в твердых фракциях ацетонитрила, было решено использовать импульсный метод ЭПР в варианте электронного спинового эха (ЭСЭ), который чувствителен к колебаниям зонда относительно положения равновесия на малый угол ($\sim 1^\circ$). Подобные колебания зонда называют стохастическими либрациями. Метод ЭСЭ чувствителен также к временам релаксации парамагнитных частиц, которые зависят от локального окружения радикала.

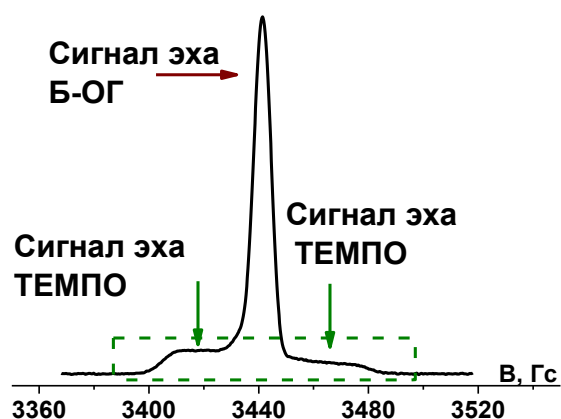


Рисунок 9. Спектр ЭСЭ вакуумированного образца Б-ОГ, содержащего спиновый зонд ТЕМПО. Спектр зарегистрирован при 298К.

На рисунке 9 показан спектр ЭСЭ вакуумированного порошка Б-ОГ,

содержащего радикал ТЕМПО. Спектр состоит из двух сигналов – собственного сигнала парамагнитного материала Б-ОГ, а также сигнала нитроксильных радикалов. Зелеными стрелками на рисунке отмечены низкопольная и высокопольная компоненты сигнала ТЕМПО, соответствующие зондам, находящимся в ориентации, при которой компонента Z g -тензора направлена параллельно вектору напряженности внешнего магнитного поля. Центральная часть сигнала ЭСЭ зондов накладывается на собственный сигнал ОГ, потому наиболее информативной частью спектра является область, выделенная на рисунке 9 зеленой пунктирной линией.

Время спин-решеточной релаксации T_1 для вакуумированного образца составило 220 мкс при 100К, а для образца, содержащего ацетонитрил – 393 мкс при 100К (рисунок 10). Времена релаксации для двух образцов значительно различаются, а потому можно утверждать, что зонды в образце, содержащем 75% жидкости, расположены как на поверхности окисленных графеновых слоев, так и в малоподвижном ацетонитриле. Известно, что примесные молекулы могут быть локализованы в неупорядоченной стеклообразной среде, но, как правило, не встраиваются в кристаллическую матрицу. Так, при охлаждении раствора ТЕМПО в свободном ацетонитриле радикалы образуют отдельную фазу, которая проявляется в виде синглетного сигнала в спектре ЭПР. На основании полученных данных можно полагать, что твердый интеркалированный ацетонитрил представляет собой неупорядоченное стекло.

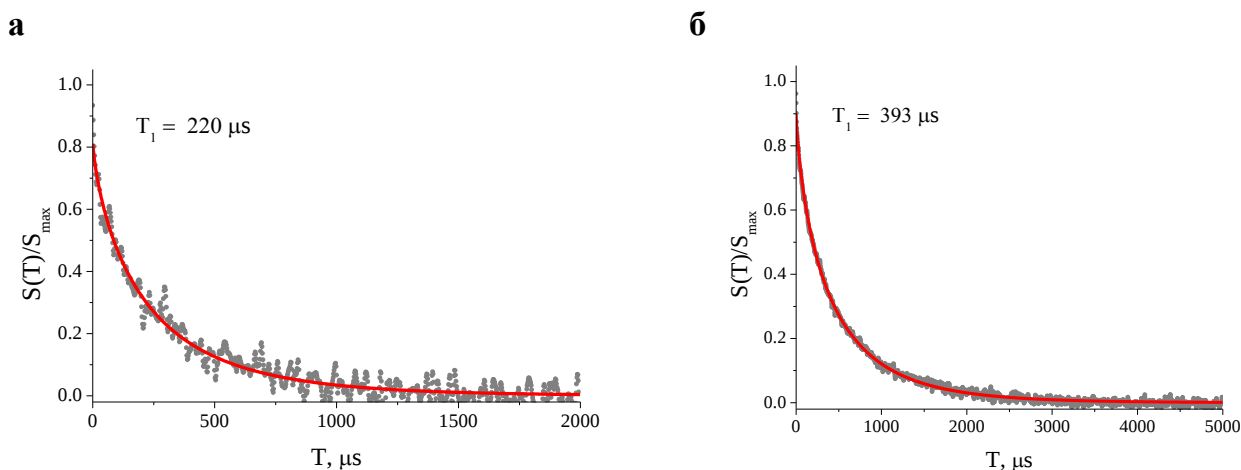


Рисунок 10. Экспериментальные кривые восстановления продольной намагниченности (серые линии) для нитроксильных радикалов ТЕМПО и их теоретическое описание (красные линии) в вакуумированном образце Б-ОГ (а); в образце “Б-ОГ – $CH_3CN(75\%)$ ” (б). Восстановление продольной намагниченности проводили при 100К.

На рисунке 11 показано, как зависит форма спектра ЭСЭ от изменения времени

задержки между импульсами τ . Видно, что для вакуумированного образца форма линии практически неизменна при варьировании τ (рисунок 11а). Это означает, что зонды иммобилизованы и не совершают молекулярных либраций. В то же время, форма спектра ЭСЭ образца, содержащего 75% ацетонитрила, зависит от величины задержки между импульсами (рисунок 11б). На рисунке 11б видно, что характерный минимум в спектре при ~ 3360 Гс увеличивается с увеличением τ . Данный факт означает, что зонды находятся в движении и совершают молекулярные либрации.

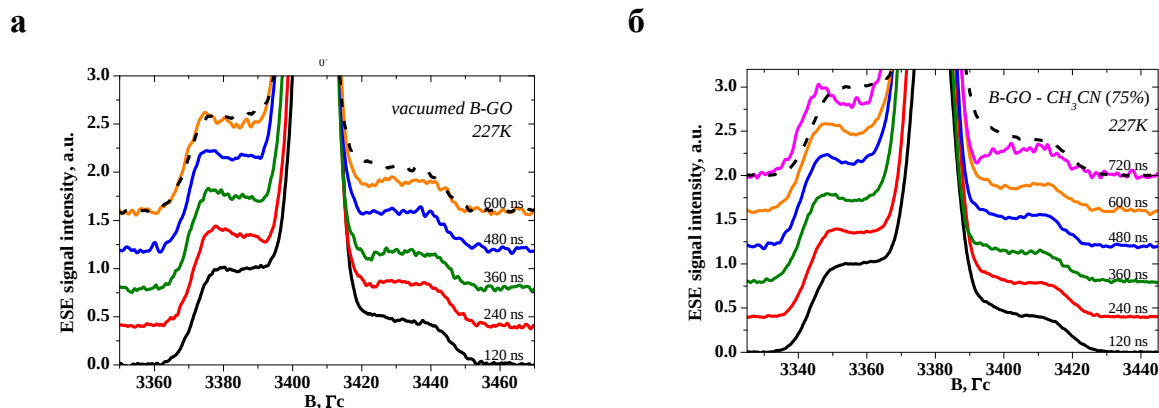


Рисунок 11. Спектр ЭСЭ вакуумированного образца (а); спектр ЭСЭ образца, содержащего 75% ацетонитрила (б).

Для получения параметра, количественно характеризующего амплитуду либраций, $\langle \alpha^2 \rangle \cdot \tau_c$, в котором $\langle \alpha^2 \rangle$ - средний квадрат угла отклонения от положения равновесия (рад.), τ_c – время вращательной корреляции зонда (с), был использован подход, основанный на измерении характерных величин L и L'' , показанных на спектре ЭСЭ на рисунке 12 [4,5].

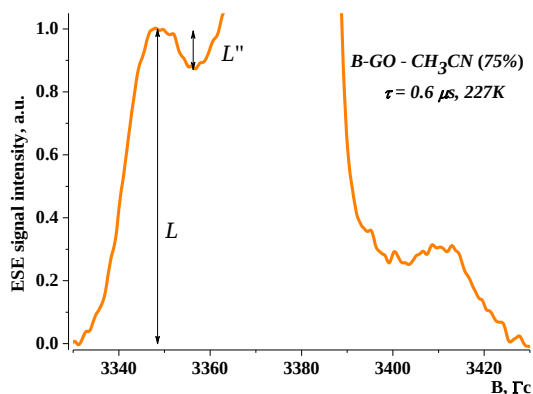


Рисунок 12. Спектр ЭСЭ образца, содержащего 75% ацетонитрила. Стрелками показаны измеряемые интенсивности – L и L'' , соответственно.

Для каждой температуры была измерена зависимость параметра L''/L от τ . Данная зависимость линейна (рисунок 13а), и тангенс угла наклона соответствует

величине $\langle \alpha^2 \rangle \cdot \tau_c$.

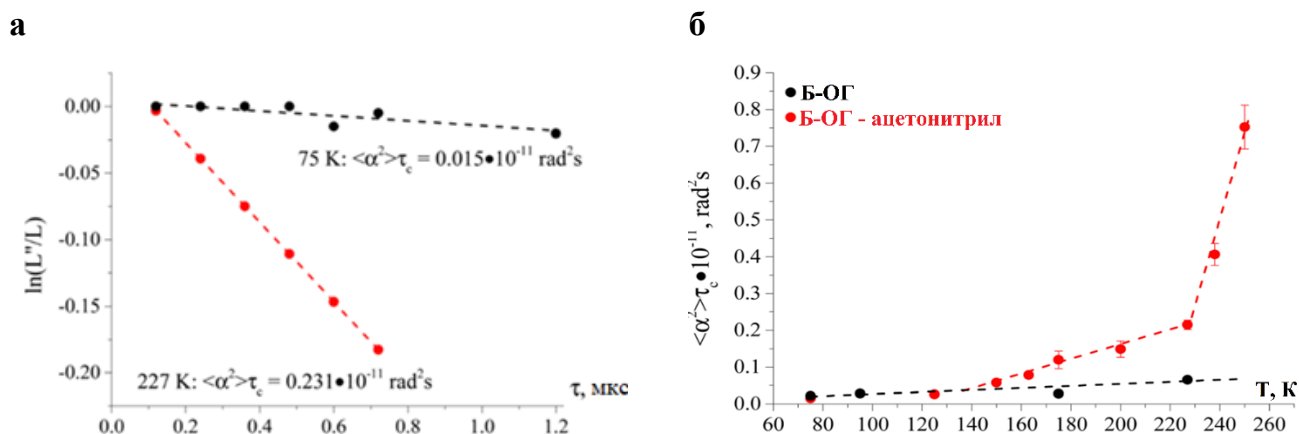


Рисунок 13. Зависимость отношения L''/L от времени задержки между импульсами в полулогарифмических координатах для образца “Б-ОГ – $\text{CH}_3\text{CN}(75\%)$ ” при 75 K и 227 K (а); температурная зависимость интенсивности либраций для вакуумированного образца (черные точки) и образца, содержащего 75% ацетонитрила (красные точки) (б).

На рисунке 13б показана температурная зависимость указанного выше параметра для вакуумированного образца и для образца, содержащего 75% ацетонитрила. Видно, что на начальном участке температурной зависимости, вплоть до $135 \pm 5 \text{ K}$, интенсивность либраций слабо зависит от температуры для двух образцов, однако выше 135 K интенсивность либраций зондов для образца, содержащего ацетонитрил, начинает увеличиваться. Вероятно, это может быть связано с деформационными колебаниями молекул нитроксильных радикалов, находящихся в окружении молекул ацетонитрила. Резкий излом зависимости в области $225 \pm 5 \text{ K}$, по-видимому, связан с динамической перестройкой интеркалированной жидкости на молекулярном уровне. Подобное резкое увеличение интенсивности либраций вблизи температуры стеклования хорошо известно для таких веществ, как этанол, дибутилфталат, орто-терфинил, или для ионных жидкостей. Нужно заметить, что и в исследуемой системе температура, при которой наблюдается скачок, практически совпадает с температурой плавления свободного ацетонитрила (229 K). Для ацетонитрила, находящегося в ограниченном состоянии, более корректно назвать эту температуру температурой кроссовера.

Глава 6 посвящена изучению фазового превращения в системе “Б-ОГ-ацетонитрил”, а также вопросу о спиновом обмене в межплоскостном пространстве ОГ. Известным является тот факт, что для образцов Б-ОГ, находящихся в избытке

полярных жидкостей, таких как, например, ацетонитрил, метанол, этанол, характерно фазовое превращение, которое связано с вхождением дополнительного количества жидкости в межплоскостное пространство при понижении температуры, сопровождающимся синхронным увеличением межплоскостных расстояний. Для системы “Б-ОГ – CH_3CN ”, содержащей избыток ацетонитрила, фазовое превращение происходит при охлаждении системы ниже 255-265К. Это явление было использовано нами для получения образцов, содержащих существенно различное количество интеркалированного ацетонитрила в межплоскостном пространстве ОГ при одинаковых температурах.

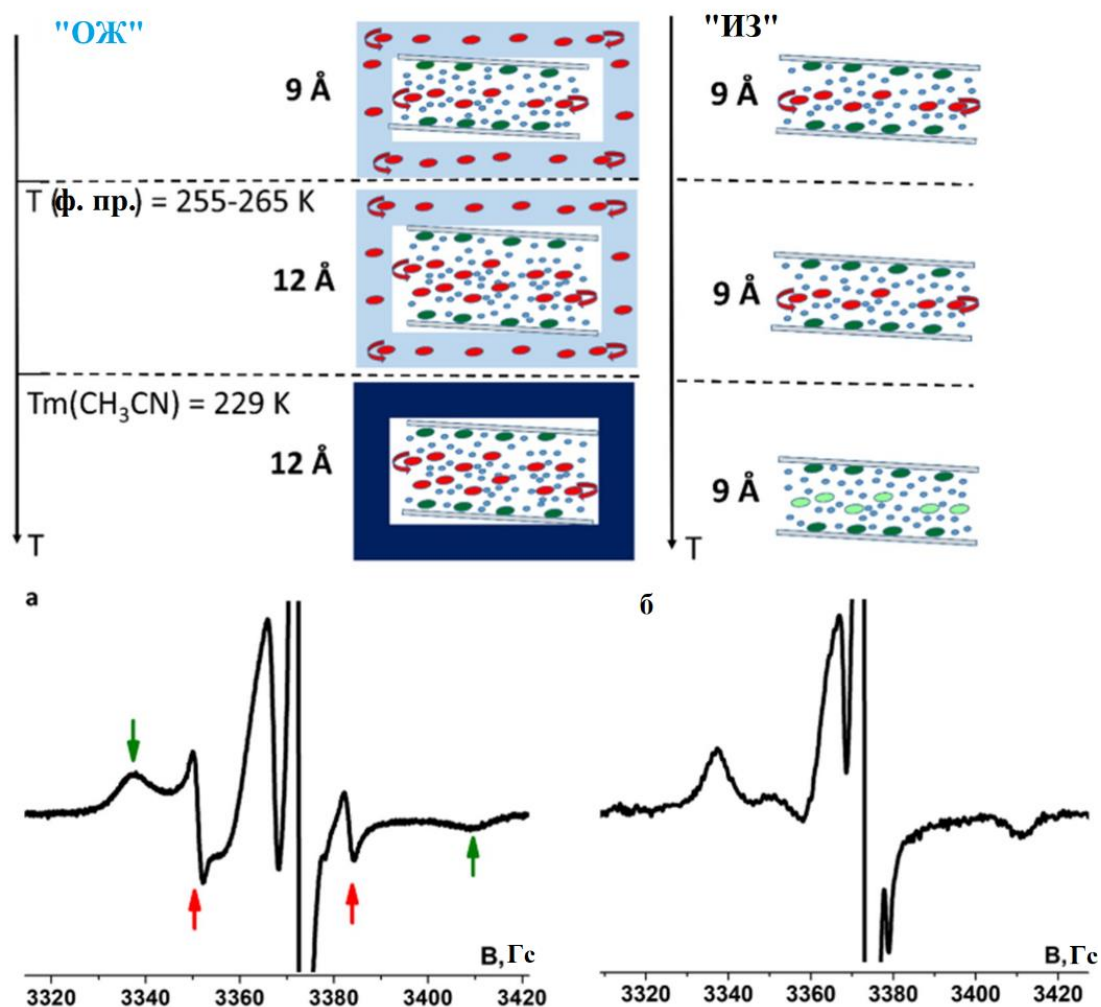


Рисунок 14. Спектры ЭПР образцов, содержащих 0.25 мг (а) и 0.53 мг (б) интеркалированного ацетонитрила на 1 мг Б-ОГ. Оба спектра зарегистрированы при 228К. Синие точки – молекулы ацетонитрила, зеленые овалы – зонды ТЕМПО, сорбированные на внутренней поверхности ОГ, красные овалы – зонды ТЕМПО, находящиеся в интеркалированном ацетонитриле. Красные и зеленые стрелки показывают компоненты сигналов зондов с высокой и низкой вращательной подвижностью, соответственно.

Показано, что в образце, содержащем ацетонитрил в количестве, в четыре раза превышающем величину равновесной сорбции при комнатной температуре, (образец “ОЖ”, объемная жидкость), высокоподвижная фракция интеркалята существует при температурах ниже температуры замерзания свободного ацетонитрила ($T_{fr} \sim 215-225K$) вплоть до 180K. В то же время, в образце, не содержащем объемной жидкости, полученном изопиестическим насыщением (образец “ИЗ”), высокоподвижная фракция исчезает при $\sim 260K$. Схема эксперимента и наблюдаемые спектры ЭПР показаны на рисунке 14.

Ширина линии триплетного сигнала, соответствующего зондам, локализованным в интеркалированной жидкоподобной фракции, не изменяется с изменением температуры. Данное наблюдение характерно как для изопиестически насыщенного образца “ИЗ”, так и для образца “ОЖ” при температурах ниже температуры замерзания внешнего свободного ацетонитрила (рисунок 15). Этот факт означает, что гейзенберговский спиновый обмен между зондами, локализованными в интеркалированной жидкости, сильно заторможен. Введение дополнительного уширяющего агента в систему, в качестве которого выступают не имеющие собственного сигнала ЭПР ионы Ni^{2+} , также не привело к уширению компонент триплетного сигнала.

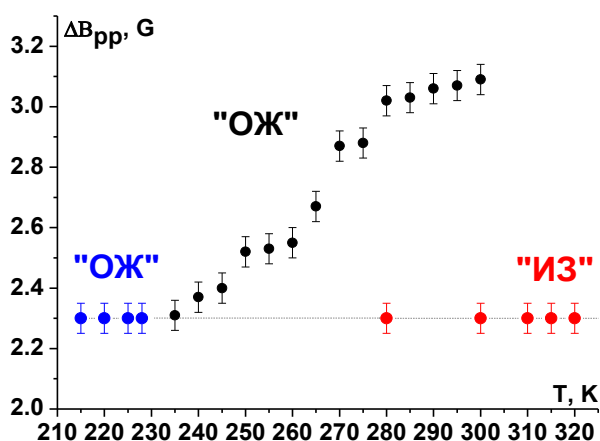


Рисунок 15. Температурная зависимость ширины линии низкочастотной компоненты высокоподвижных зондов (ΔB_{pp}) в образцах “ИЗ” и “ОЖ”. Черные и синие точки для образца “ОЖ” соответствуют температурам выше и ниже температуры замерзания свободного ацетонитрила, соответственно.

Было показано, что в спектре ЭПР образца “ОЖ”, содержащего $7 \cdot 10^{15}$ ионов на 1 мг ОГ, сигнал высокоподвижных зондов отсутствует при температурах ниже T_{fr} , следовательно, можно предположить, что введение ионов никеля приводит к

отсутствию описанного выше фазового превращения. Данное предположение было подтверждено методом ДСК.

В Главе **Заключение** представлены основные итоги выполненного исследования, результаты и выводы по проделанной работе, а также перспективы дальнейшей разработки темы.

Основные результаты и выводы:

1. Показано, что парамагнетизм исследуемых образцов ОГ обусловлен преимущественно локализованными кислород-центрированными парамагнитными центрами;
2. Методом спиновой зона установлено, что в межплоскостном пространстве ОГ могут одновременно существовать три фракции интеркалированного вещества с различной молекулярной подвижностью. Соотношение количества высокоподвижных и низкоподвижных фракций зависит от синтетической предыстории ОГ, температуры образца и степени насыщения материала жидкостью;
3. Методом импульсного ЭПР выяснено, что малоподвижный ацетонитрил в межплоскостном пространстве ОГ представляет собой неупорядоченную стеклообразную среду, демонстрирующую динамический кроссовер в области 229К;
4. Обнаружено, что обратимое фазовое превращение в системе “Б-ОГ-ацетонитрил” понижает температурный интервал существования высокоподвижной фракции интеркалированного вещества на ~50К.

Список литературы

- [1] X. Zhou, G. Watkins, K. McNamara Rutledge, R. Messmer, Hydrogen-related defects in polycrystalline CVD diamond, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 54 (1996) 7881–7890. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.7881>.
- [2] Buchachenko, Stable radicals, Stable rad, Consultants Bureau, New York, 1965.
- [3] S. Ban, J. Xie, Y. Wang, B. Jing, B. Liu, H. Zhou, Insight into the Nanoscale Mechanism of Rapid H₂O Transport within a Graphene Oxide Membrane: Impact of Oxygen Functional Group Clustering, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 321–332. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08824>.
- [4] S.A. Dzuba, Librational motion of guest spin probe molecules in glassy media, Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys. 213 (1996) 77–84. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(96\)00081-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(96)00081-3).
- [5] D.A. Erilov, R. Bartucci, R. Guzzi, D. Marsh, S.A. Dzuba, L. Sportelli, Librational motion of spin-labeled lipids in high-cholesterol containing membranes from echo-detected EPR spectra, Biophys. J. 87 (2004) 3873–3881. <https://doi.org/10.1529/biophysj.104.046631>.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4. — Физическая химия:

1. Vorobiev A.Kh., **Astvatsaturov D.A.**, Fionov A.V., Chumakova N.A. Paramagnetic centers in graphite oxide according to EPR spectra and DFT calculations // Chemical Physics Letters. – 2020. – Vol. 754, № 5. – P. 137722–137726. 0.64 п.л. DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137722 Вклад автора 50%. (JIF WoS 2.8)
2. **Astvatsaturov D.A.**, Kokorin A.I., Melnikov M.Ya., Chumakova N.A. Spin exchange between paramagnetic probes inside graphite oxide // Chemical Physics Letters. – 2023. – Vol. 833, № 7. – P. 140946–140950. 0.67 п.л. DOI: 10.1016/j.cplett.2023.140946 Вклад автора 80%. (JIF WoS 2.8).
3. **Astvatsaturov D.A.**, Kokorin A.I., Melnikov M.Ya., Chumakova N.A. Liquid-like and solid-like acetonitrile intercalated into graphite oxide as studied by the spin probe technique // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25, № 4. – P. 3136–3143. 0.87 п.л. DOI: 10.1039/D2CP03548K Вклад автора 80%. (JIF WoS 2.9).
4. Syryamina V.N., **Astvatsaturov D.A.**, Dzuba S.A., Chumakova N.A. Glass-like behavior of intercalated organic solvents in graphite oxide detected by spin-probe EPR // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25, № 37. – P. 25720–25727. 0.95 п.л. DOI: 10.1039/d3cp03253a Вклад автора 65%. (JIF WoS 2.9).
5. **Astvatsaturov D.A.**, Yankova T.S., Kokorin A.I., Melnikov M.Ya., Chumakova N.A. Phase State of Polar Liquids in the Interplane Space of Graphite Oxide as Revealed by the Spin Probe Method // Journal of Physical Chemistry C. – 2024. – Vol. 128, № 42. – P. 17940–17952. 1.49 п.л. DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c03700 Вклад автора 70%. (JIF WoS 3.3).