

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Аствацатуров Дмитрий Александрович

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

1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук Чумакова Н.А.

доктор химических наук, профессор Мельников М.Я.

Оглавление

Перечень сокращений и обозначений	3
Введение	4
1. Глава 1. Обзор литературы	10
1.1. Оксид графита. Основные свойства и собственный сигнал ЭПР	10
1.2. Мембраны из оксида графена. Вопрос о механизме транспорта низкомолекулярных веществ через мембраны из оксида графена	22
1.3. Методы определения молекулярной подвижности веществ в ограниченном состоянии	37
1.3.1. Расчетные методы	37
1.3.2. Рассеяние нейтронов	44
1.3.3. Диэлектрическая релаксационная спектроскопия	47
1.3.4. Спектроскопия ЯМР	48
1.3.5. Спектроскопия ЭПР	51
2. Глава 2. Методика эксперимента	57
2.1. Материалы	57
2.2. Приготовление образцов	59
2.3. Спектроскопия ЭПР	60
2.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия	61
2.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	62
2.6. Рентгенофазовый анализ	62
2.7. Моделирование спектров ЭПР	62
2.8. Квантово-химические расчеты	63
3. Глава 3. Парамагнитные центры в оксиде графита	64
4. Глава 4. Вода, ацетонитрил, метанол и этанол в межплоскостном пространстве оксида графита	72
4.1. Различные фракции интеркалированных веществ в межплоскостном пространстве оксида графита. Качественный анализ спектров ЭПР	72
4.2. Микровязкость трех фракций интеркалированных веществ по результатам компьютерного моделирования спектров	81
5. Глава 5. Фазовое состояние малоподвижного ацетонитрила в межплоскостном пространстве оксида графита	90
6. Глава 6. Фазовое превращение в системе “Б-ОГ-ацетонитрил”. Вопрос о спиновом обмене в межплоскостном пространстве оксида графита	98
7. Заключение	108
8. Благодарности	110
9. Список литературы	111

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОГ — оксид графита

Х-ОГ — оксид графита, синтезированный по методу Хаммерса

Б-ОГ — оксид графита, синтезированный по методу Броуди

МОГ — мембрана из оксида графена

РФА — рентгенофазовый анализ

РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия

DFT — теория функционала плотности (Density Functional Theory)

МД — молекулярная динамика

ВВЕДЕНИЕ

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 в медицине 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.

Аттестация образцов проводилась при помощи методов РФЭС (определение соотношения С:О) и РФА (определение среднего межплоскостного расстояния). Равновесные величины сорбции материалов по отношению к изучаемым жидкостям определялись 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 сосуществовать 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. 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. 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 Наноуглерод и алмаз (НиА'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:

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).

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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Оксид графита. Основные свойства и собственный сигнал ЭПР.

Оксид графита (ОГ) представляет собой порошкообразный слоистый материал, получаемый окислением графита в кислой среде. Основными методами синтеза ОГ являются метод Броуди [1] и метод Хаммерса [2]. Материалы, полученные методами Броуди и Хаммерса, в работе обозначены Б-ОГ и Х-ОГ, соответственно. Метод Броуди заключается в следующем: к суспензии графита в азотной кислоте постепенно добавляют хлорат калия KClO_3 . К достоинствам метода можно отнести химическую чистоту получаемого продукта, легкость очистки материала от окислительных примесей, а также получение упорядоченного образца с сохранением графитового углеродного скелета. Недостатками метода являются большие временные затраты, неэкологичность и взрывоопасность вследствие выделения газа ClO_2 , а также плохая стабильность водных суспензий Б-ОГ при нейтральных и кислых значениях pH, что затрудняет изготовление мембран [3]. Метод Хаммерса предполагает окисление графита перманганатом калия KMnO_4 в присутствии нитрата натрия. Достоинствами метода являются быстрота проведения синтеза, и его хорошая воспроизводимость, а также более равномерное окисление материала по сравнению с синтезом по методу Броуди. К недостаткам можно отнести сложность отмывки материала от ионов Na^+ , NO_3^- , Mn^{2+} , а также образование токсичных газов NO_2 и N_2O_2 . Для устранения недостатков метод Хаммерса модифицируют: вместо нитрата натрия используется смесь серной и фосфорной кислот, что приводит к большей степени окисления ОГ и увеличивает выход реакции [4]. Свойства ОГ, синтезированного разными методами, отличаются. Главными физико-химическими параметрами, характеризующими ОГ, являются величины межплоскостных расстояний и соотношение углерод-кислород, C:O. В целом, сухой Х-ОГ характеризуется большими величинами межплоскостных расстояний по сравнению с Б-ОГ. Для образцов Х-ОГ величины межплоскостных расстояний находятся в диапазоне 6.4-9.0Å [5], а для образцов Б-ОГ в диапазоне 5.5-7.4Å [5]. Соотношение C:O в зависимости от особенностей синтеза находится в диапазоне 2.1-2.5 для Х-ОГ [2, 3,4,6,7,8] и в диапазоне 2.6-3.4 для Б-ОГ [3,6,8,9] из чего следует, что Х-ОГ окислен сильнее по сравнению с Б-ОГ. Данные РФЭС, ИК- и ЯМР-спектроскопии

свидетельствуют о том, что материалы Х-ОГ и Б-ОГ различаются и по относительному количеству функциональных групп; Х-ОГ характеризуется меньшим относительным содержанием гидроксильных групп и большим количеством карбоксильных и карбонильных групп [3]. Поскольку карбоксильные группы в основном локализованы на краях окисленных графеновых слоев [10], можно сделать вывод, что Х-ОГ является более дефектным и содержит больше дырок в углеродном скелете по сравнению с Б-ОГ. Кроме того, в материале Б-ОГ кислородсодержащие группы расположены на оксиграфеновых плоскостях более равномерно в отличие от Х-ОГ. В ОГ, полученном методом Хаммерса, кислородсодержащие группы склонны образовывать отдельные окисленные домены, разделенные неокисленными графеновыми участками [11].

ОГ способен набухать в полярных жидкостях благодаря наличию кислородсодержащих функциональных групп, придающих материалу гидрофильность. В ходе набухания полярная жидкость входит в межплоскостное пространство ОГ, что сопровождается увеличением межплоскостного расстояния от $\sim 7\text{\AA}$ до $\sim 10\text{\AA}$ для Б-ОГ и от $\sim 9\text{\AA}$ до $\sim 13\text{\AA}$ для Х-ОГ при контакте с водой или низшими спиртами [5,12]. ОГ обладает способностью сорбировать влагу из воздуха, причем количество интеркалированной воды и величина межплоскостного расстояния в материале растут с увеличением относительной влажности воздуха [13]. Такое же явление наблюдается и для сорбции воды глинами [14,15]. Сорбция из газовой фазы наблюдается и для полярных жидкостей: ацетонитрила, метанола, этанола, 1-пропанола, ацетона и др. [5]. Материалы Б-ОГ и Х-ОГ по-разному набухают в различных полярных жидкостях [6]. Это различие дает возможность подбирать метод синтеза ОГ для решения конкретной практической задачи, связанной с сорбцией и разделением веществ. В таблице 1 приведены литературные данные о величинах сорбции (сорбционные емкости) и межплоскостных расстояниях в набухших порошках Б-ОГ и Х-ОГ. Величины межплоскостных расстояний взяты из обзорной статьи А. Талызина и А. Якунова, обобщающей экспериментальные данные по сорбции и набуханию ОГ в жидкостях, полученные практически за весь период изучения ОГ [5]. Сорбционные емкости приводятся в статьях группы профессора М.В. Коробова [16,12].

Таблица 1. Величины сорбции и межплоскостных расстояний в набухших материалах ОГ, определенные при комнатной температуре.

Жидкость	Б-ОГ		Х-ОГ	
	Сорбция, г/г ±0.02	d(001), Å ±0.1	Сорбция, г/г ±0.02	d(001), Å ±0.1
H ₂ O	0.32	7.7-11.3	0.40	11.6 -12.4
CH ₃ CN	0.25	8.9-10.7	0.34	12.7; 14.1
CH ₃ OH	0.31	9.0-10.1	0.48	13.0-14.0
C ₂ H ₅ OH	-	9.2-10.0	-	15.0-15.5
C ₃ H ₇ OH	-	9.2-10.0; 14.7	-	16.3-16.4
C ₄ H ₉ OH	0.64	17.0	-	-
DMF	0.41	10.3	0.63	-
DMSO	0.42	-	0.78	-
C ₅ H ₅ N	0.43	-	0.25	-

Разницу в величинах сорбции для Б-ОГ и Х-ОГ связывают с тем, что ОГ, полученный по методу Хаммерса, обладает большей дефектностью углеродного скелета, характеризуется большим содержанием карбоксильных и карбонильных функциональных групп и, в целом, менее однородным распределением кислородсодержащих функциональных групп на графеновой поверхности по сравнению с Б-ОГ.

Кроме того, материалы Б-ОГ и Х-ОГ отличаются по ряду других свойств: так, в системе “Б-ОГ – избыток полярной жидкости (метанол, этанол, ацетон, ацетонитрил, диметилформаид и др.)” происходит обратимое фазовое превращение при изменении температуры или давления. Превращение связано с вхождением дополнительного количества жидкости в межплоскостное пространство материала при понижении температуры или повышении давления. Как правило, этот процесс наблюдают при помощи термоконтролируемого рентгеновского спектрометра методом РФА – в ходе превращения скачкообразно меняется величина межплоскостного расстояния в оксиде графита. В Х-ОГ такого

перехода не наблюдается, и методом РФА наблюдают монотонное изменение межплоскостного расстояния [17]. Также было показано, что термическая эксфолиация – разделение материала на отдельные слои при воздействии температуры – для Б-ОГ происходит примерно на несколько десятков градусов выше, чем для Х-ОГ [6].

На сегодняшний день в литературе имеется много предположений относительно возможной химической структуры окисленного графенового слоя, которая бы объясняла наблюдаемые физико-химические свойства материала. Под химической структурой здесь и далее будем понимать количество и относительное расположение кислородсодержащих групп определенного типа на оксиграфеновой поверхности. ОГ характеризуется переменным составом, зависящим от многих факторов, например, месторождения прекурсора-графита, размера графитовых частиц, температуры и продолжительности синтеза, природы и относительного количества окислителя в реакционной смеси, степени осушки окисленного материала. Поэтому на данный момент нет однозначного ответа на вопрос о структуре ОГ, и в литературе ведется активная дискуссия. Предположения строятся на основании данных физико-химических методов, с помощью которых исследователи определяют функциональный состав ОГ. Наиболее часто применяются следующие методы: РФЭС [3,18,19], ^{13}C -ЯМР спектроскопия [20,21,22], ИК-спектроскопия [3,20,21], спектроскопия КР [21,23,24], спектроскопия оптического поглощения [21].

Метод РФЭС дает информацию об элементном составе ОГ, позволяет количественно охарактеризовать функциональный состав материала, выяснить процентное содержание кислородсодержащих функциональных групп определенного типа. Особенностью метода является его поверхностная чувствительность – излучение способно проникать вглубь образца на расстояние порядка 2 мкм. Этот фактор важно учитывать при изучении МОГ, поскольку свободностоящие мембраны (мембраны, которые можно снять с подложки) обычно характеризуются толщиной порядка 20-30 мкм. На рисунке 1 приведен характерный для ОГ С 1s спектр РФЭС.

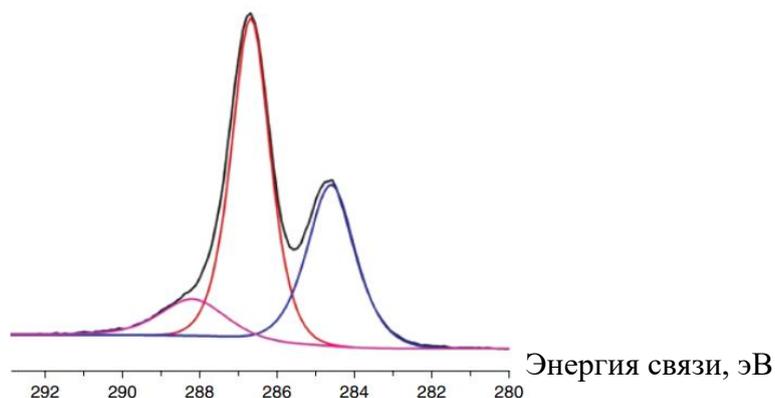


Рисунок 1. C 1s спектр образца ОГ. Черный – экспериментальный. Красный, синий, розовый – теоретическое описание [19].

Нужно отметить, что деконволюция спектра РФЭС ОГ представляет собой некорректно поставленную обратную математическую задачу, и, таким образом, нельзя предложить однозначного описания экспериментального спектра. Тем не менее, как правило, деконволюцию экспериментального C 1s спектра проводят с использованием четырех компонент [25]: сигнала неокисленных атомов углерода (284.8 эВ), сигнала атомов углерода, образующих одинарную связь C-O (286.2 эВ), сигнала атомов углерода карбонильных фрагментов >C=O (287.8 эВ) и сигнала атомов углерода карбоксильной группы –C(=O)-O (289.0 эВ). Нужно заметить, однако, что единого мнения относительно положения сигнала атомов углерода кето-группы >C=O нет, и дискуссия о способах корректной и непротиворечивой деконволюции спектров РФЭС ОГ активно ведется в литературе [19].

Поскольку в оксиде графита количество атомов углерода преобладает над количеством атомов кислорода и водорода, для характеристики материала часто используется метод ^{13}C ЯМР. Твердотельная ЯМР-спектроскопия (SSNMR, Solid State NMR) является мощным инструментом для исследования ОГ. Поскольку образец твердый, усреднение магнитного диполь-дипольного взаимодействия, квадрупольного взаимодействия и анизотропии химического сдвига достигается, если образец вращать с большой частотой (70 кГц) вокруг оси, составляющей с направлением вектора напряженности внешнего магнитного поля угол в 54.74° (магический угол, вариант MAS/SSNMR (Magical Angle Spinning)). В ^{13}C -ЯМР спектре (CPMAS/SSNMR-вариант (Cross-Polarization)) наблюдаются три пика при 60.2 м.д. (эпоксидная группа), 71.2 м.д. (третичная –ОН-группа), 132 м.д. (sp^2 -

атомы углерода) [20]. В работе [26] авторами зафиксированы еще три пика при 101 м.д. (лактольная группа или гидратированная кетонная группа), 167 м.д. (карбоксильная-группа), 191 м.д. (карбонильная кето-группа). На рисунке 2 показан ^{13}C спектр ЯМР твердотельного образца ОГ.

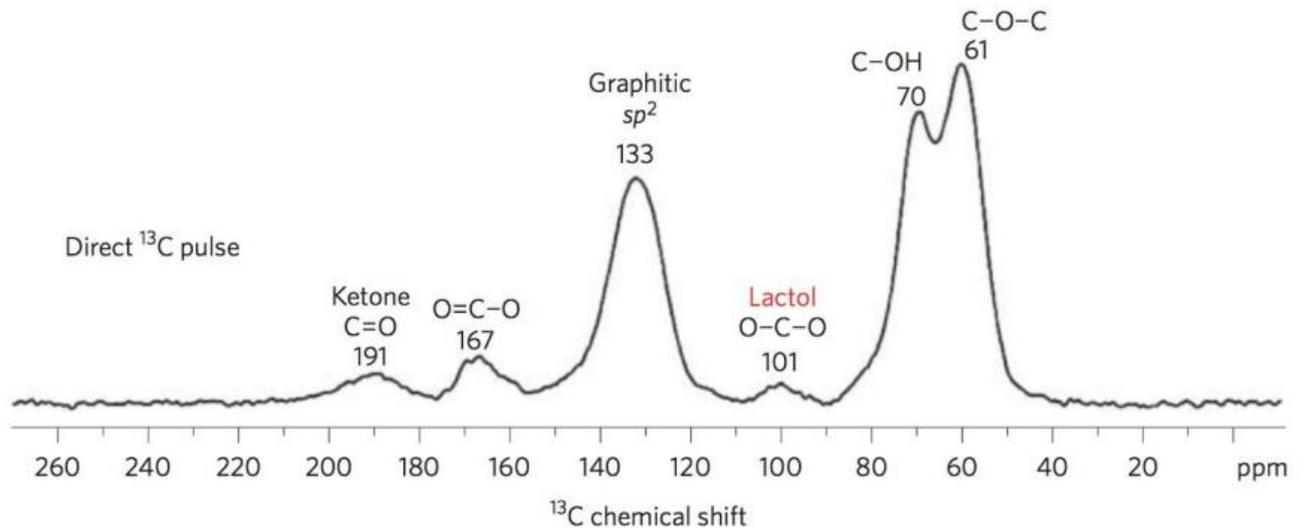


Рисунок 2. Твердотельный спектр ^{13}C ЯМР образца ОГ. Зарегистрированы сигналы с химическими сдвигами при 61, 70, 101, 133, 167 и 191 м.д [26].

Методом ^1H -ЯМР-спектроскопии (MAS/NMR) показано, что в оксиде графита находятся молекулы воды. Зафиксированы пики при 6.6 м.д. и 5.4 м.д., причем пик при 6.6 м.д. уменьшается с ростом температуры, а пик при 5.4 м.д. не изменяет свою интенсивность. Отсюда авторы заключают, что в оксиде графита присутствуют подвижные молекулы воды (им соответствует пик при 6.6 м.д.) и сильно сорбированные молекулы воды (им соответствует пик при 5.4 м.д.) [10]. Рисунок 3 иллюстрирует типичный ^1H -ЯМР спектр ОГ.

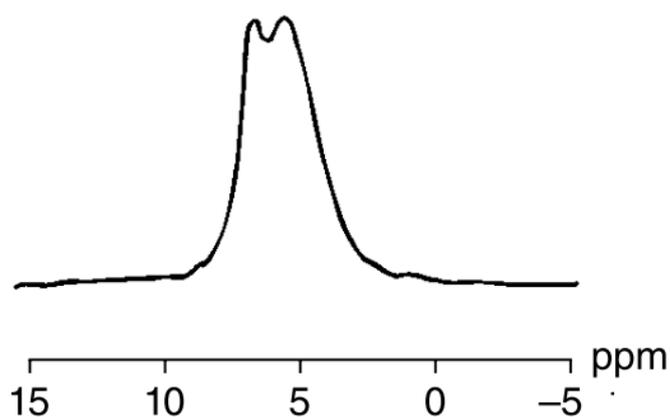


Рисунок 3. Спектр ^1H ЯМР образца ОГ [10].

ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием часто используется для определения природы функциональных групп, входящих в состав ОГ. Подходящим вариантом изучения ОГ методом ИК-спектроскопии является методика нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Данный подход хорош тем, что не требует специальной и трудоемкой пробоподготовки и отличается высокой степенью воспроизводимости результатов. В эксперименте НПВО тонкий слой прессованного материала ОГ прижимают к подложке, при этом глубина проникновения падающего луча составляет примерно 2 мкм, что дает информацию об образце в целом. В ИК-спектре всех образцов ОГ выделяют три области [19,21]: 1) $3600\text{-}2400\text{ см}^{-1}$ – область, соответствующая колебаниям -O-H связей сорбированных на внутренней поверхности ОГ молекул воды, а также продольным колебаниям O-H -групп фрагментов третичных спиртов, находящихся на поверхности материала. Методом изотопного обмена протия на дейтерий показано, что наибольший вклад в поглощение вносят колебания -O-H связей именно сорбированных молекул воды; 2) В середине ИК-спектра наблюдаются две полосы, характерные для всех образцов ОГ – полоса при 1723 см^{-1} , соответствующая продольным колебаниям карбонильных и карбоксильных групп, содержащих фрагмент $>\text{C=O}$, и полоса при 1619 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям сорбированных молекул воды. Корректность отнесения полосы при 1619 см^{-1} к деформационным колебаниям молекул воды, входящих в структуру ОГ также подтверждена методом изотопного обмена – в ИК-спектре высушенного над P_2O_5 ОГ, который насыщался парами D_2O , данная полоса отсутствует, однако в

спектре появляется полоса при 1200 см^{-1} . Величина сдвига согласуется с коэффициентом сдвига частоты 1.373, связанного с разницей масс протия и дейтерия; 3) Третья группа сигналов расположена в области “отпечатков пальцев”. Эта область ИК-спектра характеризуется перекрыванием множества сигналов от различных функциональных групп. Относительные интенсивности и положения сигналов в данной области меняются от образца к образцу, и интерпретация этих сигналов является сложной и трудоемкой задачей для всех типов ОГ. Типичный ИК-спектр ОГ показан на рисунке 4.

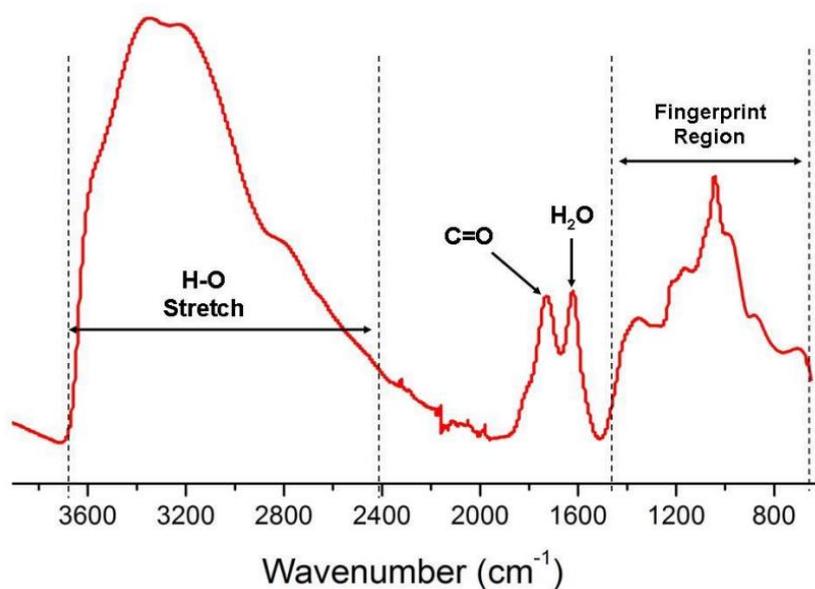


Рисунок 4. ИК спектр образца ОГ [27].

Спектроскопия КР хорошо подходит для структурной характеристики ОГ и позволяет оценить степень окисления графита, соотношение окисленных (sp^3) и неокисленных (sp^2) атомов углерода. В спектре КР активны колебания неполярных или слабополярных связей (C-C-связи, ароматические фрагменты) и не проявляются колебания гидроксильных и карбоксильных групп, а также молекул воды, интегрированных в структуру ОГ. В КР-спектре ОГ обычно наблюдаются: D-полоса (Disorder) ($\approx 1300\text{ см}^{-1}$) (наличие дефектов, sp^3 углерод), G-полоса (Graphite) (sp^2 -углерод) ($\approx 1600\text{ см}^{-1}$), 2D-полоса ($\approx 2600\text{ см}^{-1}$) (отображает число слоев в оксиде графита) [19,21]. На рисунке 5 продемонстрирован спектр КР для ОГ.

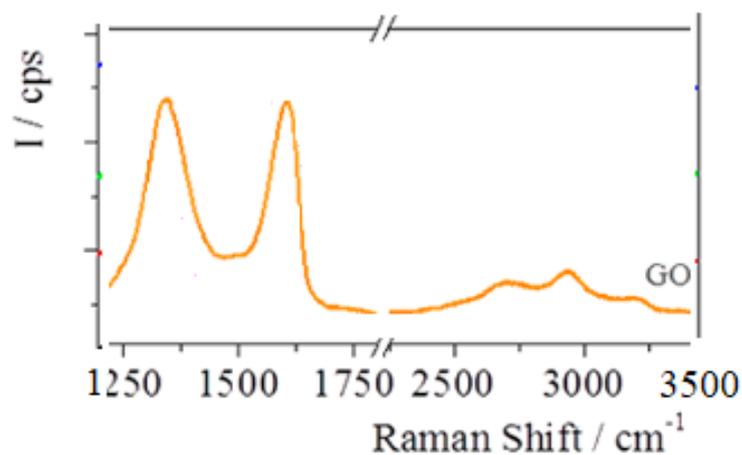
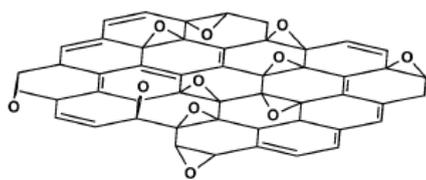


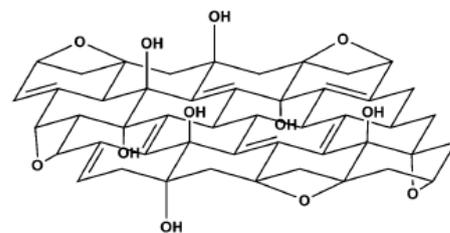
Рисунок 5. КР спектр образца ОГ [23].

Спектры оптического поглощения наблюдают для дисперсий ОГ в полярных жидкостях, таких как вода, этиленгликоль, диметилформамид, тетрагидрофуран. В спектрах наблюдают максимум поглощения при ~ 231 нм и плечо в области 300 нм. Максимум соответствует π - π^* -переходам в ароматических фрагментах ОГ, а плечо вызвано n - π -переходом в карбонильном фрагменте $>C=O$. Интенсивность пика поглощения коррелирует со способностью ОГ образовывать дисперсию в данной жидкости – чем лучше диспергируемость ОГ в жидкости, тем интенсивнее пик.

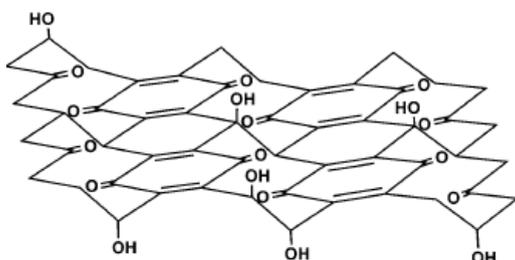
За всю историю изучения ОГ было предложено около 5 принципиально разных моделей окисленного графенового слоя в ОГ. Наиболее известными являются модели, Хофманна [28], Руесса [29] Шольца-Боэма [30], Накаджимы-Матсуо [31,32], и Лерфа-Клиновски [10]. Первые 4 модели показаны на рисунке 6.



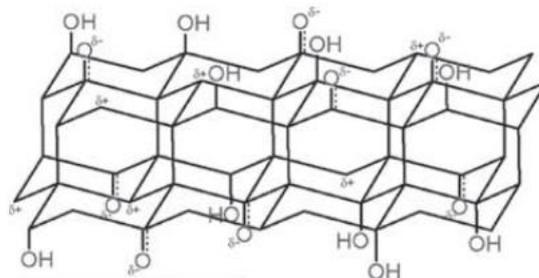
Модель Хофмана



Модель Руесса



Модель Шольца-Боэма



Модель Накаджимы-Матсуо

Рисунок 6. Структурные модели слоя в ОГ.

Хофман первым предложил модель окисленного графенового слоя, описываемую брутто-формулой C_2O . Модель предполагает наличие 1,2-эпокси-групп. недостатком данной модели является то, что она не учитывает наличие атомов водорода в составе ОГ, а также то, что модельный слой является плоским, хотя в действительности это не так, поскольку sp^3 -гибридизованные атомы углерода формирует изогнутый углеродный скелет в ОГ.

Руесс, опираясь на данные ^{13}C -ЯМР спектроскопии, предложил модель, содержащую 1,3-эпокси-группы, а также третичные гидроксильные $-OH$ -группы. Модель состоит из шестичленных углеродных циклов, находящихся в конфигурации “ванна”. Сигнал при 130 м.д. Руесс относил к изолированным двойным связям.

Шольц и Боэм предложили наличие кето-групп в составе ОГ. При этом слой состоит из плоских циклов, имеющих хиноидную структуру (кето-группы в пара-положении), а наличие циклов в конформации кресло, которые несут третичные спиртовые группы, позволяет обеспечить неплоскую структуру слоя в целом, в соответствии с sp^3 -гибридизацией атомов углерода.

На сегодняшний день общепринятой моделью, обобщающей все спектральные данные, является модель Лерфа-Клиновски (рисунок 7).

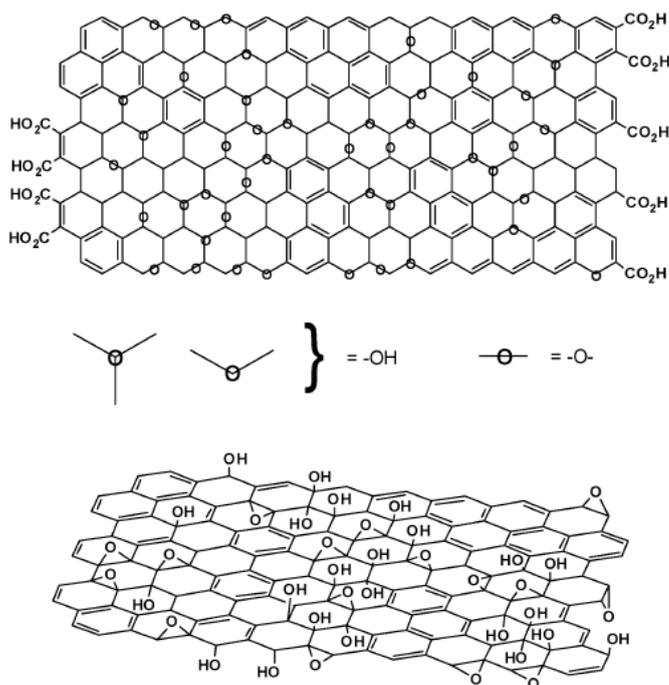


Рисунок 7. Слой оксида графена. Модель Лерфа-Клиновски [10].

Эта модель учитывает наличие разных кислородсодержащих функциональных групп карбоксильных, третичных спиртовых групп; в частности, Лерф относит сигнал при 60 м.д. в ^{13}C -ЯМР-спектре ОГ именно к 1,2-эфирной группе, а не к 1,3-эфирной группе, как это предполагалось в модели Руесса. Также модель предполагает присутствие в оксиде графита неокисленных доменов, что находит подтверждение в экспериментах, [33] и не содержит неустойчивых по стерическим соображениям фрагментов.

У модели Лерфа-Клиновски есть недостатки. Один из них состоит в том, что соотношение С:О, которое дает модель, далеко от экспериментального. Помимо этого, модель не объясняет одновременно все спектральные данные. Кроме того, предложенная структура не дает представления о причине проявления кислотных свойств материала в водных средах [19].

Дополнить данные о структуре ОГ позволяет метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), поскольку ОГ является парамагнитным материалом и обладает собственным сигналом ЭПР [34–37]. Несмотря на это, в литературе имеется относительно небольшое число работ, в которых метод ЭПР использовался для уточнения структуры ОГ.

В основном, спектры ЭПР ОГ представляют собой несимметричный синглет с лоренцевой формы линии и g -фактором около 2.003 (рисунок 8а) [35,38].

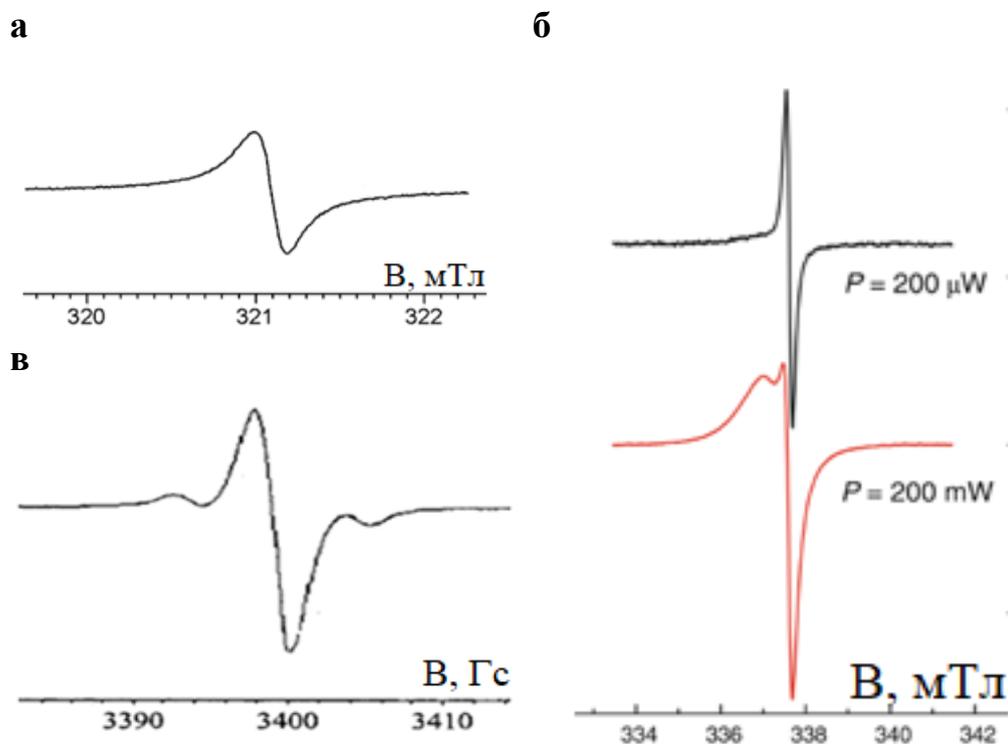


Рисунок 8. Спектр ЭПР образца ОГ [35] (а); разделение сигналов насыщением, черный спектр зарегистрирован при мощности излучения 200 мкВт, красный спектр – при 200 мВт (б) [39]; спутники в спектре ЭПР образца Б-ОГ [40] (в).

Этот сигнал является суммой, как минимум, двух сигналов, которые могут быть разделены насыщением [37,39,41] (рисунок 8б). Более широкий сигнал, характеризующийся наименьшим временем релаксации и наблюдаемый при больших мощностях (>10 мВт), относят к свободным носителям заряда. Считается, что узкий сигнал, фиксируемый при низких мощностях, вызван наличием в оксиде графита локализованных парамагнитных центров, поскольку его амплитуда зависит от температуры по закону Кюри [42]. В некоторых материалах наблюдают появление в спектре ЭПР третьего сигнала - спутничных линий с расстоянием между компонентами около 10 Гс (рисунок 8в). Эти линии относят к запрещенным переходам, вызванным взаимодействием спина электрона локализованного парамагнитного центра с протоном близко расположенной функциональной группы [36,37]. Необходимо отметить, что кроме перечисленных работ в литературе нет сведений о спутничных линиях в спектрах ЭПР, а также нет

предположений о химической природе парамагнитных центров, являющихся причиной этих линий.

Важной характеристикой ОГ является архитектура материала, а именно межплоскостное расстояние и распределение отдельных частичек по межплоскостному расстоянию – однородность материала. Метод РФА позволяет определять среднее межплоскостное расстояние в материале. Экспериментальные данные служат подтверждением количественного окисления графита – в дифрактограмме ОГ отсутствует пик (001) при $2\theta \approx 26^\circ$, соответствующий межплоскостному расстоянию в графите $\sim 3.4\text{\AA}$, и появляется пик при $2\theta \approx 13^\circ$, соответствующий межплоскостному расстоянию $\sim 7\text{\AA}$ для ОГ в сухом состоянии [43]. Кроме того, ширина пика на полувысоте позволяет сделать вывод о степени упорядоченности ОГ. Так, материал, полученный по методу Хаммерса, является менее упорядоченным, чем материал, полученный по методу Бруды, поскольку пик (001) для X-ОГ шире. Величина межплоскостного расстояния, получаемая методом РФА, говорит о степени окисленности ОГ – установлено, что для более окисленных образцов величина межплоскостного расстояния больше [18].

Из главы 1.1 можно сделать вывод, что ОГ является гидрофильным материалом, способным сорбировать различные полярные жидкости. В зависимости от метода изготовления ОГ будет обладать разными физико-химическими свойствами, в частности, будет иметь разные сорбционные свойства. Это позволяет рассматривать ОГ как материал, имеющий большие перспективы в использовании в качестве сорбентов для очистки веществ.

1.2. Мембраны из оксида графена. Вопрос о механизме транспорта низкомолекулярных веществ через мембраны из оксида графена.

Мембраны из оксида графена являются слоистыми частично-упорядоченными материалами со сложной внутренней структурой. Они привлекают внимание научного сообщества тем, что обладают селективной пропускной способностью для газов и жидкостей, способны разделять ионы и обессоливать воду. Изготовление мембран основано на способности ОГ расслаиваться в водных

суспензиях под действием ультразвука с образованием моноатомных листов оксида графена. Приготовление суспензии оксида графена является отправной точкой для получения мембран.

В литературе описаны несколько способов изготовления мембран. Широко используется методика, основанная на фильтровании суспензии оксида графена через специальный фильтр, в качестве которого может выступать керамическая бумага, стекловата, стекловолокно, полимерные пленки [44,45]. Возможны несколько вариантов фильтрации (рисунок 9). Один из вариантов предполагает фильтрацию суспензии оксида графена при воздействии внешнего давления (~ 1500 Торр [46]) (рисунок 9а). [46]. Пример такой мембраны приведен на рисунке 9г. Видно, что мембрана состоит из множества ламелей, которые видны на микрофотографиях СЭМ. Каждая из ламелей содержит от 15 до 30 слоев оксида графена [9]. Ламели в такой мембране расположены приблизительно параллельно друг другу. Таким образом, мембраны, полученные фильтрацией под внешним давлением, являются высокоупорядоченными.

Второй вариант заключается в фильтрации суспензии оксида графена через фильтр при пониженном давлении ($\sim 10^{-3}$ Торр) (рисунок 9б). В данном случае, предположительно, высокая степень упорядоченности ламелей должна наблюдаться около фильтра и их меньшая упорядоченность в верхней области мембраны [46] (рисунок 9д). В целом, оба метода позволяют получать мембраны с контролируемой толщиной и микроструктурой. Под микроструктурой мембраны здесь и далее будем понимать относительное расположение оксиграфеновых слоев.

Третий вариант заключается в высушивании суспензии оксида графена на воздухе (рисунок 9в). В данном случае получается мембрана с сильно разупорядоченной структурой (рисунок 9е). Тем не менее, в работе [47] отмечается, что при осаждении дисперсии оксида графена в ходе испарения на нейлоновую подложку можно получить высокоупорядоченную мембрану.

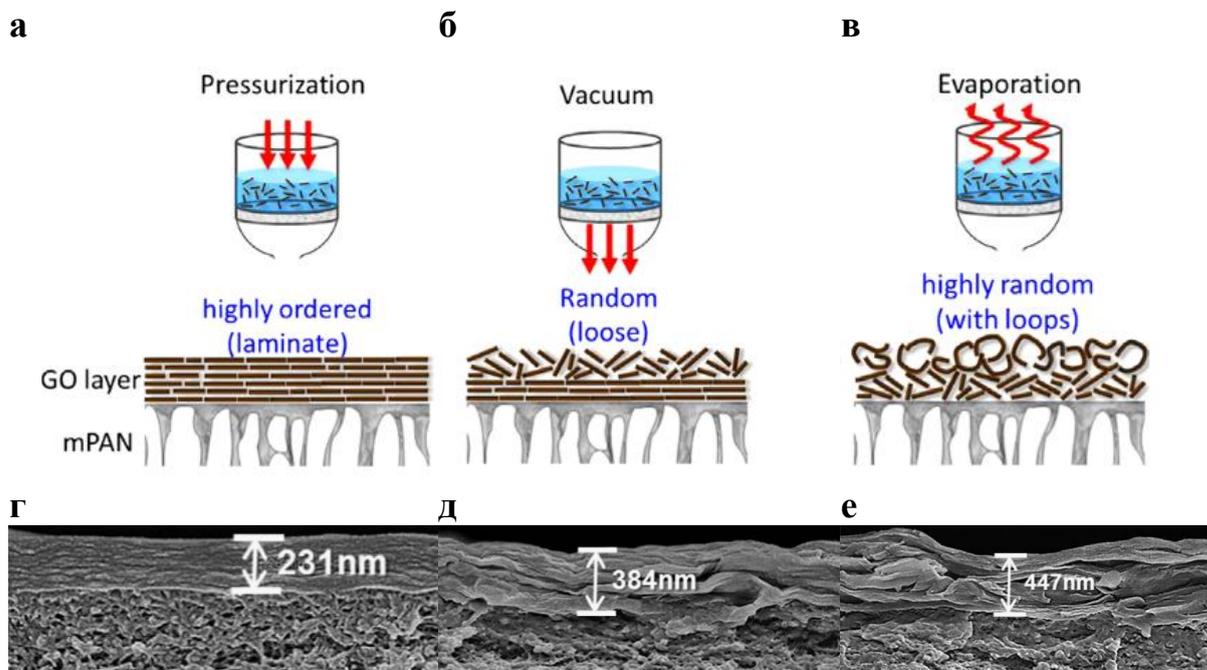


Рисунок 9. Основные способы изготовления МОГ: фильтрация суспензии оксида графена при воздействии внешнего давления (а); фильтрация суспензии при пониженном давлении (вакуумная) (б); испарение суспензии на воздухе (в); изображение СЭМ бокового среза мембраны, полученной методом фильтрации под давлением (г); вакуумной фильтрации (д) и испарением суспензии (е) [46].

Другой подход в изготовлении мембран заключается в прикапывании суспензии оксида графена на вращающуюся медную подложку (спин-коатинг, spin-coating). После осаждения и высушивания суспензии, на нижнюю часть медной подложки, по краям, наносят слой полимера, а затем осуществляют травление центральной части медной подложки азотной кислотой. В работе [48] авторы используют модифицированный метод спин-коатинга: для ускорения испарения суспензии оксида графена подложка обдувалась потоком азота. В результате, получилась тонкая и механически прочная мембрана. Мембраны, получаемые методом спин-коатинга, как правило, не проницаемы для газов и паров, однако пропускают воду. Отмечается хорошая упорядоченность таких мембран, а также плотная упаковка ламелей, которая, согласно литературным данным [49], обеспечивается за счет быстрого испарения воды и большого значения центробежной силы, что позволяет лучше контролировать относительное движение слоев оксида графена, формирующих мембрану.

Кроме того, предложены и некоторые экзотические способы изготовления мембран. Так, в работе [50] описан метод, основанный на погружении специальной

подложки в суспензию оксида графена на небольшое время и последующем вращении этой подложки с заданной скоростью. Авторы работы [50] отмечают, что в результате образуется малоупорядоченная мембрана.

Известна также методика получения мембран, состоящая в суспендировании ОГ в воде, последующем действии ультразвука (частота 40 кГц) в течение 30 минут и центрифугированием (5000 об/мин, в течение 20 минут). Центрифугирование необходимо для очистки от примесей и приводит лишь к незначительному выпадению осадка [51]. Полученный гидрозоль оксида графена далее нагревают до 353К в термостатированной водяной бане. В это время формируется тонкая пленка на границе жидкость-воздух. Далее раствор аккуратно декантируется, а оставшуюся пленку сушат в том же сосуде при 353К в течение 8 часов [51].

Основное функциональное свойство, делающее мембраны перспективными для практических применений, - их способность избирательно пропускать жидкости и газы. К настоящему моменту установлено, что сухие МОГ не проницаемы для газов и ряда полярных жидкостей, однако хорошо проницаемы для паров воды [52]. Мембраны во влажном состоянии оказываются проницаемой для гелия, однако скорость прохождения газа все равно очень мала $\sim 2.5 \cdot 10^{-7}$ мбар·л·с⁻¹ [52]. Показано, что проницаемость мембран по отношению к парам воды может быть на 5 порядков выше, чем для паров этанола [52]. Под проницаемостью мембран здесь и далее понимается количество вещества, прошедшего за единицу времени через единицу площади поверхности мембраны (величина потока) с учетом разницы парциальных давлений паров вещества под поверхностью и над поверхностью мембраны при данной температуре {моль·Па⁻¹·м⁻²·с⁻¹}. В работах [46,53] утверждается, что мембраны, в которых оксиграфеновые слои располагаются в наибольшей степени параллельно друг относительно друга (например, полученные при фильтровании под действием внешнего давления), демонстрируют наибольшую проницаемость по отношению к парам воды, а также обладают хорошей селективностью – способностью удерживать молекулы одного вещества, например, красителя, пропуская при этом с высокой скоростью молекулы другого вещества, например, воды. Селективность выражается как отношение проницаемостей двух веществ через мембрану заданной толщины.

Как видно из рисунка 9, МОГ представляют собой упаковку ламелей, каждая из которых содержит от 15 до 30 слоев оксида графена [9]. Выделяют три типа мембран [54]: (I) пористые мембраны, состоящие из одной ламели; (II) мембраны, состоящие из нескольких (3-4) ламелей; (III) мембраны, состоящие из множества ламелей. Мембраны типа I отличаются размером пор, который можно контролировать. Это позволяет наиболее эффективно использовать данные мембраны для селективного разделения смесей жидкостей и газов, а также для разделения ионов. Отмечается, что такие мембраны очень перспективны с точки зрения достижения максимальной проницаемости без существенной потери селективности. В расчетной работе [55] показано, что проницаемость воды через поры диаметром 5\AA в мембране типа I может составлять от 400 до 4000 $\text{л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$. В работе [56] показан способ создания пор заданного диаметра в графеновых мембранах, который заключается в бомбардировке графеновой плоскости ионами галлия, что приводит к формированию активных дефектных центров. Далее происходит химическое окисление графенового слоя в кислой среде с использованием перманганата калия. В первую очередь окислению подвергаются именно высокоактивные дефектные центры, возникшие после бомбардировки ионами. Окисление приводит к образованию пор диаметром около 4\AA .

Мембраны типа (II) состоят из совокупности ламелей, образующих слоистую структуру. Упорядоченность таких мембран определяется как формой (степенью изгиба) и упорядоченностью отдельных оксиграфеновых слоев в одной ламели, так и упорядоченностью ламелей друг относительно друга. Изображения СЭМ показывают, что между ламелями образуются каналы, через которые может проходить поток жидкости или газа. Отмечается, что проницаемость воды через мембраны, размеры каналов в которых находятся в диапазоне $30\text{-}50\text{\AA}$, составляет примерно $700\text{ л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$ [57]. Кроме того, мембраны, состоящие из нескольких ламелей, обладают большой площадью внутренней поверхности в диапазоне $300\text{-}600\text{ м}^2/\text{г}$ [58]. Наличие окисленных областей позволяет мембранам сорбировать молекулы полярных жидкостей в межплоскостное пространство. Некоторые авторы полагают, что неокисленные области создают сеть гидрофобных капилляров, через которые проходит поток полярных жидкостей [52,54]. Наличие окисленных и неокисленных областей в ОГ подтверждено результатами ПЭМ [11].

Мембраны типа III представляют собой совокупность большого числа ламелей, по-разному ориентированными друг относительно друга. По сути, это более толстые мембраны типа II. Как правило, такие мембраны используют для их функционализации, например, полимерами, или добавляют в их структуру наночастицы [59,60]. Путем использования различных допантов (добавок, меняющих свойство материала) можно контролировать межплоскостное расстояние и заряд поверхности, что будет оказывать влияние на транспорт жидкостей и разделение ионов по величине и знаку заряда [61,54].

Одной из важных характеристик мембран из оксида графена является их упорядоченность. Как правило, степень упорядоченности мембраны определяют визуально, по СЭМ изображению бокового среза (скола). Нужно отметить, что таким способом можно оценить только упорядоченность ламелей, поскольку разрешение метода СЭМ недостаточно для того, чтобы увидеть отдельные окисленные графеновые слои. Между тем, авторами [62,63] был предложен метод определения, в том числе, и упорядоченности отдельных окисленных графеновых слоев внутри ламели. Для этого использована спектроскопия ЭПР в варианте методики спинового зонда, которая заключается в анализе спектров ЭПР мембраны, содержащей в следовом количестве парамагнитный стабильный зонд – нитроксильный радикал. Нитроксильные радикалы обладают высокой анизотропией магнитных параметров, и их спектры ЭПР гораздо более чувствительны к ориентации молекулы в магнитном поле, чем собственный сигнал ЭПР мембраны. Совместное численное моделирование серии спектров ЭПР, зарегистрированных при разных ориентациях мембраны в магнитном поле (угловой зависимости), позволяет определить ориентационные параметры порядка спиновых зондов, которые характеризуют упорядоченность окисленных графеновых слоев. Данная методика хорошо разработана и успешно применяется для определения ориентационной упорядоченности полимеров, жидких кристаллов, ионных жидкостей и других молекулярно-организованных систем [63], однако в применении к системам на основе оксида графена она была использована впервые [62,64,65]. Показано, что мембраны, изготовленные разными способами из одной и той же суспензии оксида графена, обладают разной упорядоченностью [64]. Также в литературе имеются сведения о том, что более упорядоченные

мембраны обладают большей проницаемостью для паров воды [46,47,53]. Таким образом, микроструктура мембраны влияет на ее функциональные свойства.

На сегодняшний день важным является вопрос о корреляциях между параметрами, отражающими внутреннюю структуру мембран, такими как упорядоченность, степень изогнутости слоев, и свойствами мембраны, в частности, способностью селективно пропускать жидкости и газы, разделять ионы. Также важен вопрос о связи синтетической предыстории ОГ, из суспензии которого изготавливают мембрану, со способностью мембраны набухать в полярных жидкостях и пропускать их. Нужно отметить, что в настоящий момент изучаются в основном мембраны, изготовленные из суспензии Х-ОГ. Удивительно, но в литературе сообщается о том, что мембраны сорбируют полярные жидкости в меньших количествах, чем порошки-прекурсоры [5,9,66]. Это касается многих полярных жидкостей, за исключением воды [9], а также диметилформамида и диметилсульфоксида [66]. Талызин и соавторы видят объяснение этого явления в структуре мембран – в отличие от порошков-прекурсоров, в мембранах, помещенных в полярные жидкости, края окисленных графеновых слоев, заряженные отрицательно за счет депротонированных карбоксильных групп, смещены друг относительно друга, что уменьшает их отталкивание и затрудняет интеркаляцию жидкостей в межплоскостное пространство. К настоящему моменту нет однозначного ответа на вопрос, каков механизм транспорта жидкостей через мембрану из оксида графена, и в каком состоянии находится жидкость в межплоскостном пространстве мембраны. Существует множество возможных объяснений, некоторые из которых будут рассмотрены ниже.

Впервые о необычных свойствах мембран упомянули Клаусс и Хофманн с соавторами в 1956 году [67], а также Бозм, в 1961 году [68]. Авторы отметили, что сухая мембрана, полученная из суспензии Х-ОГ, не пропускает газы, например, азот или кислород, однако проницаема для паров воды. Эта особенность мембран позволила определять давление паров воды, поскольку материал оказался проницаемым только для молекул воды, но не для других газов, содержащихся в воздухе. Именно тогда был предложен первый механизм транспорта молекул воды через мембраны. Механизм предполагал “зигзагообразное” прохождение молекул

воды между слоями в мембране, причем молекулы воды проходили через гидрофильные области материала. Схематично данный механизм представлен на рисунке 10.



Рисунок 10. Механизм транспорта воды через мембрану [68].

Бозмом, Хофманном и Клаусом было также обнаружено, что вода проходит через мембраны достаточно быстро (~ 1 см/ч), причем скорость прохождения сопоставима со скоростью прохождения воды через глины [68].

Много позже, в 2012 году, Наир и соавторы сообщили, что сухие мембраны из ОГ полностью непроницаемы для паров этанола, пропанола и ацетона [52]. Мембраны оказались также непроницаемы и для гелия (проницаемость для гелия не превышала 10^{-12} г·см⁻²·с⁻¹·бар), однако хорошо пропускали пары воды. Методом измерения потери массы авторы установили, что скорость прохождения паров воды через мембрану примерно в 1000 раз превосходит скорость фиковской диффузии. Интересно, что после смачивания, мембраны оказывались проницаемы для молекул гелия. В последующей работе научной группы Наира [69] было показано, что и гидратированные ионы с радиусом менее 4.5 \AA также быстро проходят через мембрану – в тысячу раз быстрее по сравнению с обычной фиковской диффузией (~ 1 моль·ч⁻¹·м⁻²).

Наир и соавторы в работе [70] также сообщают о быстром прохождении жидкостей через мембрану из оксида графена. В работе [70] изучались мембраны толщиной от 8 нм до 150 нм, изготовленные из водной суспензии порошка X-ОГ, содержащей крупные слои оксида графена с латеральным размером 10-20 мкм. Такие мембраны, согласно данным РФА, обладают относительно высокой упорядоченностью слоев. Установлено, что такие мембраны проницаемы не только для воды, но также и для других жидкостей, например, ацетонитрила, этанола,

метанола, ацетона, тетрагидрофурана. Наибольшая проницаемость наблюдается для жидкостей с меньшей вязкостью. При этом нужно отметить, что данные о быстром прохождении через мембрану молекул других полярных веществ (спиртов, ацетонитрила и др.) справедливы только для тонких мембран, с толщиной порядка 10 нм. При увеличении толщины мембраны проницаемость для спиртов, ацетонитрила, ацетона и других полярных жидкостей значительно снижается, в то же время молекулы воды проходят через мембрану все так же быстро. Поэтому обсуждаемые результаты работы [70] не противоречат результатам, полученным ранее теми же авторами [52,69]. На рисунке 11 показана зависимость величины проницаемости от обратной вязкости для мембраны толщиной 8 нм.

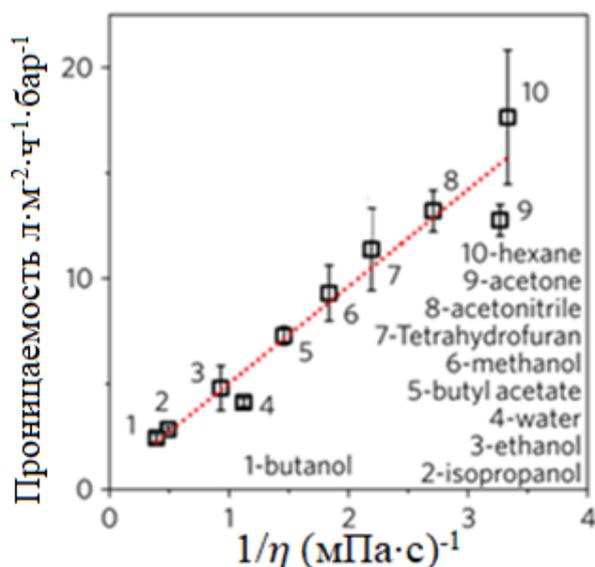


Рисунок 11. Экспериментально определенная зависимость величины проницаемости от обратной вязкости жидкостей для мембраны толщиной 8 нм [70].

Наир объясняет наблюдаемые экспериментальные факты наличием в мембране неокисленных капилляров, через которые с большой скоростью проходят молекулы воды, по аналогии с движением жидкости через углеродные нанотрубки [71,72]. При этом увеличение относительной влажности приводит к увеличению межплоскостного расстояния в мембране, что позволяет молекулам других веществ проходить через находящиеся при повышенной относительной влажности мембраны. Наир и соавторы допускают, что величина межплоскостного расстояния для неокисленных областей материала составляет примерно 7\AA , что сопоставимо с

межплоскостным расстоянием между окисленными участками; то есть, увеличение расстояния между неокисленными участками слоев происходит вследствие эффекта образования “пилястровых” структур, которые образуются за счет вхождения молекул жидкости в гидрофильные области материала. Таким образом, увеличение межплоскостного расстояния в мембранах при контакте с жидкостью, иначе говоря, набухание, предполагается одним из движущих факторов транспорта веществ через мембрану. Гипотезы о наличии неокисленных капилляров в мембранах придерживаются и Бухвалов с соавторами. В расчетной работе [73] они отмечают, что необходимы три условия для прохождения жидкости через мембрану. Во-первых, в мембране должны присутствовать неокисленные графеновые участки, через которые должны проходить молекулы жидкости. Во-вторых, энергетический барьер для прохождения молекул от одной графеновой плоскости к другой (“сверху вниз”) должен быть меньше, чем барьер для дальнейшего латерального движения вдоль межплоскостной галереи. В-третьих, указывается необходимость анизотропного движения молекул вдоль галереи. Исследователи предполагают, что образование двумерного льда, состоящего из двух слоев молекул воды, в межплоскостном пространстве мембраны обеспечивает транспорт воды через материал. Необходимо отметить, что гипотеза о наличии непрерывной сети неокисленных капилляров в структуре мембран базируется только на утверждении о “сверхбыстром” прохождении воды через мембрану, которое, в свою очередь, основано на модели, включающей структурные характеристики мембраны, такие как толщина, количество слоев, латеральный размер слоя оксида графена.

Авторы работы [74] поднимают вопрос о том, можно ли сравнивать механизм транспорта воды через мембраны из оксида графена с механизмом транспорта через углеродные нанотрубки. В статье предлагается три возможных пути для молекул воды через мембрану: 1) через дефекты в слоях оксида графена (дырки); 2) через пространство между слоями оксида графена; 3) через сеть неокисленных графеновых капилляров. Со ссылкой на работы [75,76] сообщается, что наиболее выгодным с точки зрения энергетических затрат является путь 3). Утверждается, что движение молекул воды по неокисленным капиллярам происходит таким образом, что молекулы выстраиваются в связанную цепочку за счет образования

водородных связей друг с другом. Более того, авторы сообщают, что вода присутствует в неокисленных капиллярах в виде кристаллической фазы – моноатомного слоя льда [74,77]. Отмечается, что за счет отсутствия сильных взаимодействий с графеновой поверхностью кристаллическая фаза воды может обладать высокой подвижностью, что и обуславливает транспорт воды через мембрану. Данное предположение авторов [74] соответствует идеям, выдвинутым ранее в работе Бухвалова [73].

В работах [78,79,80] указывается, что наличие пор, щелей и дефектов в структуре мембраны из оксида графена также следует рассматривать как фактор, определяющий проницаемость. В статье [56] сообщается, что в первую очередь молекулы жидкостей будут входить в поры и дефекты мембраны, поэтому необходимо уметь контролировать размер пор и дефектов для оптимальных транспортных свойств мембраны [56]. Несомненно, эти факторы могут играть роль в обеспечении транспорта жидкостей через мембрану. Так, в вышеупомянутой работе Наира и соавторов [70] предложено два механизма транспорта жидкостей через мембрану. Для тонких мембран (толщина менее 8 нм) авторы наблюдают высокие значения проницаемости как для полярных, так и для неполярных жидкостей, и связывают это с тем, что транспорт веществ обеспечивается через “отверстия” между слоями оксида графена. Лимитирующей стадией, по мнению исследователей, является процесс проникновения молекул жидкостей в “отверстия”. Поперечные размеры таких “отверстий” могут достигать микрометров, а глубина проникновения в мембрану - десятков нанометров. На рисунке 12 показано изображение СЭМ поверхности мембраны толщиной 3 нм.

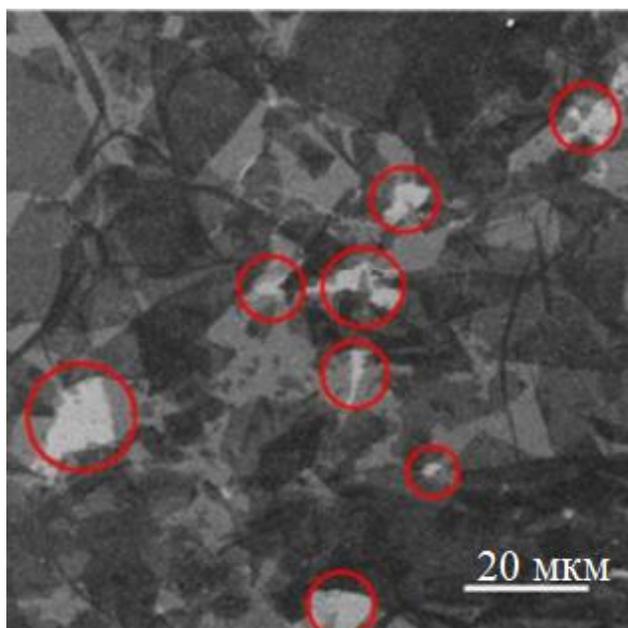


Рисунок 12. Изображение СЭМ мембраны из ОГ толщиной 3 нм. Красными кругами отмечены “отверстия” между слоями оксида графена [70].

Таким образом, для тонких мембран (толщина менее 8 нм, по данным работы [70]) можно ожидать, что жидкость будет проходить через всю мембрану по каналам, соединяющим между собой “отверстия”.

Для мембран толщиной более 8 нм Наир и соавторы предлагают другой механизм транспорта жидкостей [70]. На первом этапе предполагается заполнение молекулами жидкости каналов, в которые жидкость попадает через “отверстия” между слоями оксида графена, а на втором этапе – диффузия жидкости вдоль слоя от одного канала к другому, причем диффузия вдоль слоя является лимитирующим процессом. В данном варианте не предполагается наличие сети каналов, которая бы пронизывала всю мембрану, Теоретическое описание вероятности прохождения молекулы жидкости через всю мембрану при таком механизме приводит к выражению: $P \sim e^{-\frac{h}{h_c}}$, где P – вероятность прохождения молекулы жидкости через мембрану, h - толщина мембраны, h_c – критическая толщина мембраны, которая в работе [70] составляет 8 нм. Это согласуется с экспериментально полученной зависимостью проницаемости от толщины мембраны – наблюдается экспоненциальное уменьшение проницаемости при увеличении толщины мембраны. На рисунке 13 данная зависимость представлена в аррениусовских координатах.

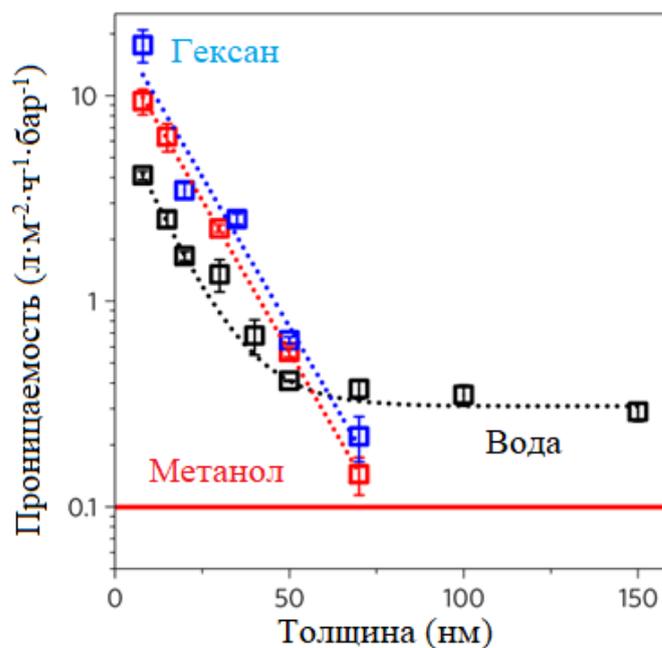


Рисунок 13. Экспериментально определенная зависимость величины проницаемости от толщины мембраны из ОГ для гексана, метанола и воды в аррениусовских координатах [70]. Красные и синие пунктирные линии – теоретическое описание, черная линия – соединение точек для удобства восприятия.

Экспоненциальная зависимость проницаемости от толщины мембраны получена для всех жидкостей, исследуемых в работе [70], за исключением воды (черные точки на рисунке 13). Авторы делают предположение, что вода проходит через систему неокисленных капилляров, что и объясняет отклонение от линейной зависимости в области 50 нм на рисунке 13, а также относительно высокую величину проницаемости при толщине мембраны более 100 нм. По мнению Наира и соавторов, прохождение через неокисленные участки является более выгодным с точки зрения величины сопротивления, оказываемого системой на молекулы воды. В то же время для органических полярных жидкостей, таких как метанол и этанол, при толщине мембраны более 70 нм вообще не удастся зафиксировать сколь значимого прохождения жидкости. Авторы связывают это с тем, что молекулы этих жидкостей, двигаясь по неокисленным областям материала, испытывают сильное сопротивление своему движению ввиду большой гидрофобности графенового слоя [81]. Вследствие отсутствия зависимости проницаемости от таких характеристик жидкостей, как полярность и кинетический радиус, в статье [70] предполагается, что транспорт жидкостей через неокисленные капилляры можно описывать в рамках модели, описывающей поток через поры (“pore-flow model”) [82], который

характеризуется постоянной величиной активности жидкости.

Нужно отметить, что у последователей идеи о наличии в структуре мембраны связанной сети неокисленных капилляров, через которые быстро проходит жидкость, есть оппоненты. Так, Талызин и соавторы в статье [9] замечают, что метод ПЭМ высокого разрешения [83] указывает на то, что неокисленные участки локализованы на графеновой плоскости, и не образуют непрерывную связанную сеть [11]. Участки sp^2 -гибридизованных атомов углерода занимают лишь около 16% от общей площади оксиграфенового слоя в материале [11]. Об отсутствии сети неокисленных капилляров, по мнению Талызина и соавторов, свидетельствуют также и данные о проводимости. Отмечается, что проводимость оксида графена крайне мала [84] и значительно возрастает только после частичного восстановления материала. Талызин также критикует и идею Бухвалова о том, что транспорт воды обеспечивается за счет формирования в межплоскостном пространстве мембраны двумерного льда, состоящего из двух слоев молекул воды. Образование двумерного льда должно было бы приводить к появлению дополнительных рефлексов на дифрактограмме, а также к дополнительным сигналам в ИК-спектре, чего в действительности не наблюдается. В работах Лерфа [13] и Талызина [13,85,86] утверждается, что вода присутствует в межплоскостном пространстве ОГ в неупорядоченном состоянии. Талызин и соавторы полагают, что транспорт воды через мембрану обеспечивается за счет наличия жидкоподобной (“liquid-like” [86]) воды в межплоскостном пространстве окисленных участков ОГ. По их мнению, вода движется через всё межплоскостное пространство мембраны, включая окисленные гидрофильные области, которые занимают большую долю площади оксиграфеновой плоскости. Поэтому наиболее правильным было бы описывать и моделировать движение воды в межплоскостном пространстве окисленных участков с учетом экспериментальных данных об элементном составе материала, наличии дефектов, количестве sp^3 - и sp^2 -гибридизованных атомов углерода, степени окисленности. Основываясь на экспериментальных данных, полученных в работе [70], Талызин предлагает пересмотреть механизм прохождения молекул воды через мембрану, предложенный Наиром. Основной недостаток механизма Наира, по мнению Талызина, состоит в использовании упрощенной структурной модели мембраны из ОГ. Наир считал, что мембрана

состоит из квадратных слоев оксида графена, не имеющих дефектов и дырок, расположенных друг относительно друга на расстоянии 7\AA . При этом только 0.1% площади окисленного графенового слоя доступен для прохождения вдоль него молекул воды. Величина пути, который проходят молекулы воды через мембрану, составляет порядка 1000 мкм для мембраны толщиной 1 мкм. Данная величина была получена учетом количества слоев оксида графена (N) и длины одного слоя (L) по формуле: $P=N\cdot L$.

Талызин предложил другой способ расчета величины пути, который проходят молекулы воды в мембране. Во-первых, из статистических соображений и случайного распределения слоев оксида графена следует, что величина пути, проходимого вдоль одного слоя составляет $L/4$. Во-вторых, согласно работе [70], латеральный размер слоя оксида графена составляет порядка 200 нм, что дает величину пути вдоль одного слоя 50 нм. Кроме того, важно учитывать и наличие дефектов и пор в структуре мембраны, которые образуются на стадии ее изготовления в ходе обработки суспензии ОГ ультразвуком [87]. Поры в структуре мембраны имеют форму окружности и могут распространяться вглубь мембраны примерно на 50 нм. Доля площади слоя оксида графена, которую занимают поры, составляет порядка 5-10% от общей площади слоя оксида графена. С учетом этих факторов величина пути, проходимого жидкостью, составляет примерно 2-5 мкм при толщине мембраны 1 мкм. На рисунке 14, опубликованном в работе [88], схематично показано, как вода проходит через мембрану.

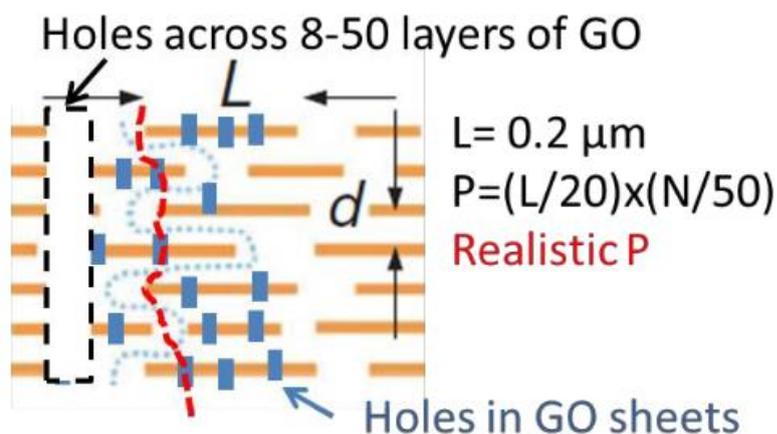


Рисунок 14. Механизм транспорта воды через мембрану [88].

Результаты, полученные Талызином, говорят о том, что Наир приблизительно на 4-5 порядка завысил скорость прохождения молекул воды через мембрану, поскольку слишком завысил величину проходимого водой пути. Талызин полагает, что транспорт воды через мембрану можно описывать в рамках обычной диффузии, и при этом нет необходимости прибегать к таким понятиям, как “неокисленные капилляры” и “сверхбыстрое” прохождение воды.

Из главы 1.2 обзора литературы можно сделать вывод, что МОГ обладают уникальной селективностью с точки зрения проницаемости полярных жидкостей. В литературе присутствует множество противоречивых сведений о величинах проницаемости, а также способности мембран пропускать различные жидкости и газы. Нужно отметить, что на данный момент не существует единого мнения относительно возможного механизма транспорта жидкостей через мембраны. Именно поэтому представляется важным понять природу взаимодействия жидкостей с функциональными группами ОГ, выяснить в каком фазовом состоянии находится интеркалированная жидкость и какова ее молекулярная подвижность в межплоскостном пространстве материала.

1.3. Методы определения молекулярной подвижности веществ в ограниченном состоянии

В данной главе обзора литературы будут рассмотрены основные методы определения фазового состояния и молекулярной подвижности веществ, находящихся в ограниченном состоянии, например, в порах глин, цеолитов, силикатов, а также в межплоскостном пространстве ОГ и мембран из оксида графена. Термин “ограниченное состояние” подразумевает, что молекулы жидкости находятся в областях, геометрические размеры которых сравнимы с размерами молекул (поры, каналы, капилляры и т.д.) [89].

1.3.1. Расчетные методы

В качестве расчетных методов для определения динамических характеристик жидкостей в ограниченном состоянии чаще всего используются метод молекулярной динамики (МД) и метод теории функционала плотности (Density

Functional Theory, DFT). Метод МД позволяет получить корреляции между свойствами системы или между свойством системы и свободной энергией. Также данный подход дает представление о динамике процессов (при временах, не превышающих несколько наносекунд) и позволяет получать динамические параметры системы, например, коэффициенты диффузии. Компьютерное моделирование свойств жидкостей в ограниченном состоянии позволяет обойти многие трудности экспериментальной работы, вызванные пробоподготовкой, условиями проведения эксперимента, анализом и интерпретацией результатов, однако развитие расчетных методов может происходить только с опорой на сравнение рассчитанных свойств и параметров вещества с данными экспериментов. В работах [81,89–91] показаны возможности метода МД для характеристики свойств различных жидкостей, в частности воды, в ограниченном состоянии. Нужно отметить, что большая часть результатов была получена именно для молекул воды. Так, обзорная работа [91] всецело посвящена обсуждению свойств воды, находящейся в ограниченном пространстве биологических мембран и углеродных нанотрубок (УНТ). Сообщается, что в 2001 году Хаммер и соавторы методом МД обнаружили [71], что УНТ диаметром менее 1 нм обеспечивают транспорт воды. Молекулы воды образуют плотную моноатомную структуру по всей длине УНТ за счет образования водородных связей между собой. Величина потока воды через УНТ по порядку величины соответствует потоку через белок аквапорин-1 ($\sim 10^{10}$ молекул воды в секунду на одну молекулу белка ($M_r=28500$) [92]). В статье [93] показано, что диаметр УНТ оказывает гораздо больший эффект на свойства интеркалированной воды, чем спиральность УНТ. Так, моноатомные цепочки связанных водородными связями молекул воды образуются в трубках диаметром менее 0.811 нм. Если диаметр УНТ менее 0.540 нм, интеркаляция воды в нее невозможна. В экспериментальной работе [94] методом резонансного комбинационного рассеяния света установлено, что в (5,3) УНТ диаметром 0.548 нм молекулы воды интеркалируют и образуют связанную цепочку. Данный вывод сделан на основании диаметра УНТ – самый маленький диаметр из изучаемых в работе – в такой УНТ может находиться только одна молекула воды в пристеночном пространстве. Кроме того, вывод об образовании цепочки из молекул воды сделан на основании сдвига (в см^{-1}) радиальной дыхательной моды,

соответствующей симметричным колебаниям атомов углерода УНТ в радиальном направлении. Такой результат подтвердил теоретический расчет, выполненный в работе [93]. Многие авторы теоретически предсказали образование кристаллической структуры воды, интеркалированной в УНТ, в широком температурном интервале [95–97]. Методом МД также определяются и динамические характеристики воды в УНТ. В работе [98] сообщается, что в (8,8) УНТ бесконечной длины вода движется в баллистическом режиме вследствие образования длинной цепи водородных связей. Необходимо отметить, что однозначного ответа на вопрос о механизме транспорта воды в УНТ методом МД до сих пор дано не было. Тем не менее, авторы [91] высказывают мысль о том, что структура нанокapилляра и природа интеркалированной жидкости – два ключевых фактора, определяющих транспорт вещества через капилляр. Под структурой нанокapилляра, в частности УНТ, подразумевается его длина, диаметр, химический состав стенок. Согласно общим представлениям, присоединение к стенкам УНТ гидрофильных функциональных групп, например, карбоксильных, должно способствовать более легкому проникновению молекул воды в трубку, и более быстрому потоку воды по УНТ. Однако, в работе [99] показано, что взаимодействие молекул воды с карбоксильными группами на поверхности УНТ приводит к уменьшению количества водородных связей между молекулами воды, что вызывает уменьшение величины потока воды через нанотрубку. Кроме того, авторы [99] сообщают, что молекулы воды и метанола долго проникают в гидрофобную УНТ, однако будучи интеркалированными, проходят через трубку быстро. При этом отмечается, что молекулы метанола движутся по гидрофобной нанотрубке быстрее, чем по гидрофильной, даже несмотря на наличие гидрофобного $-CH_3$ фрагмента в молекуле метанола. Вероятно, это может быть объяснено отсутствием водородных связей между молекулами метанола и стенкой УНТ. Если же УНТ модифицирована гидрофильными группами, процесс интеркаляции будет происходить быстро, но транспорт через нанотрубку окажется сильно затруднен. В результате, прохождение жидкостей через гидрофильную нанотрубку, как ни странно, окажется более быстрым, по сравнению с гидрофобной нанотрубкой. Авторы приходят к выводу, что скорость транспорта определяется скоростью проникновения молекул жидкостей в УНТ. В работе [91] показано, что

введение гидрофильных групп в состав УНТ способствует упорядочиванию молекул воды вдоль оси нанотрубки. Интересно, что в плоских гидрофобных нанопорах, согласно расчетам, монослой из молекулы воды является упорядоченной двумерной структурой [100]. Добавление гидрофильных групп на поверхность, напротив, приводило к разупорядочиванию молекул воды, находящихся между двумя гидрофильными поверхностями.

Упорядочение молекул воды было предсказано методом МД в работах [101,102] для гидрофильных кремниевых пор. В качестве модели пористого материала был взят β -кristобалит [101]. Авторами показано, что для пор размерами 10\AA и 20\AA молекулы воды образуют упорядоченную структуру на расстоянии вплоть до 8\AA относительно гидрофильных групп на поверхности поры. Молекулы воды образуют водородные связи с гидроксильными группами на поверхности кремниевой поры, причем водородные связи ориентированы преимущественно перпендикулярно стенке поры. На большем расстоянии от стенок поры размером 20\AA молекулы воды разупорядочиваются и образуют среду, подобную свободной воде. Кроме того, в работе определены динамические характеристики молекул воды в кремниевых нанопорах. Авторами рассчитано, что молекулы воды не совершают диффузии в направлении, перпендикулярном стенке нанопоры; диффузия происходит в направлении параллельном стенке нанопоры. Отмечается, что, вне зависимости от размера пор и степени их гидратированности, величина трансляционного коэффициента диффузии молекул воды меньше, чем величина коэффициента самодиффузии воды в свободном состоянии. Для молекул воды, находящихся в порах размером 10\AA , рассчитанный коэффициент диффузии примерно в 4 раза меньше, чем коэффициент самодиффузии свободной воды, а для молекул, находящихся в порах размером 20\AA , различие составляет примерно 30%. Авторы объясняют это тем, что молекулы воды испытывают торможение вследствие взаимодействия с гидрофильными группами. Кроме того, коэффициент диффузии молекул воды в порах размером 10\AA меньше, чем в порах размером 20\AA , поскольку большая доля интеркалированных молекул воды взаимодействует со стенками поры. Для пор размером 20\AA коэффициент диффузии интеркалированной воды зависит от степени гидратированности. При малых степенях насыщения молекулы воды образуют только два слоя, сорбированных на противоположных

стенках поры, и коэффициент диффузии значительно ниже коэффициента диффузии воды в свободном состоянии. При больших степенях насыщения молекулы воды заполняют и пространство в центре поры, в котором они почти так же подвижны как в свободной воде. Такие же результаты получены для прямоугольных пор в расчетных работах [103,104]. В статье [102] моделируется поведение молекул воды в гидрофильных кремниевых порах цилиндрической формы. Авторы сообщают, что коэффициенты диффузии молекул воды вдоль и перпендикулярно стенке поры примерно одинаковы и увеличиваются с увеличением диаметра поры. Коэффициент диффузии молекул воды, непосредственно связанных с поверхностью поры, меньше, чем коэффициент самодиффузии воды в свободном состоянии. Трансляционная подвижность молекул воды в середине поры несколько меньше по сравнению с подвижностью воды в свободном состоянии. Отмечается, что вращение молекул воды заторможено у поверхности поры по сравнению с вращением в середине поры. Вращение молекул в середине поры несколько замедленно относительно вращения молекул воды в свободном состоянии.

Достаточно большое количество работ посвящено описанию свойств ОГ, в том числе его взаимодействий с полярными жидкостями, методом МД. Подавляющая часть расчетных работ посвящена моделированию структуры и свойств воды в межплоскостном пространстве ОГ. Так, в работе [105] изучаемым параметром является количество ближайших соседей интеркалированной молекулы воды, а также состав этих соседей в зависимости от степени набухания оксида графита (от 1% до 23% по массе). Поверхность задается статистически, учитываются только гидроксильные группы. В результате анализа данных было показано, что молекулы воды располагаются вдоль поверхности не совсем равномерно, а стремятся формировать кластеры у наиболее окисленных участков. Количество воды в таких кластерах варьируется от 10 до 30% от общего количества молекул. С ростом степени набухания средний размер кластера увеличивается от 1.2 молекул для 1% до 33.7 для 23%. Авторы полагают, что такие кластеры могут оказывать существенное влияние на диффузию молекул воды в границах слоя и проницаемость материалов. Стоит отметить, что в работе не рассматривались края и границы дырок, которые также сильно окислены. Можно предположить, что

около дырок будут также сильно агрегировать молекулы воды.

В работе [106] изложенные идеи получили дальнейшее развитие. Авторы определяли коэффициенты продольной диффузии молекул воды между графеновыми и, отдельно, оксиграфеновыми слоями. Коэффициент диффузии в случае графеновых слоев оказался на три-четыре порядка выше. Исследователи также обнаружили формирование упорядоченных льдообразных доменов, обладающих коллективными диффузионными модами, чей средний диффузионный путь может составлять сотни нанометров. В противоположность графену, оксиграфеновые слои, как было показано ранее, агрегируют воду около наиболее окисленных фрагментов, образуя кластероподобные структуры. Коэффициент диффузии воды в набухшем материале на два-три порядка ниже коэффициента самодиффузии воды. Авторы отмечают, что коэффициенты диффузии сильно зависят от состава и распределения функциональных групп на поверхности, а также межслоевого расстояния, данные эффекты требуют дальнейшего изучения. Авторы данной работы предполагают, что быстрое движение молекул воды может происходить между окисленными фрагментами по неокисленному. Правда стоит отметить, что быстрое прохождение воды через мембраны из оксида графита было замечено для материалов [52], степень окисленности которых не предполагает наличия больших графеновых участков, значит, этот механизм диффузии должен вносить малый вклад в контексте реальных материалов.

Низкие коэффициенты диффузии в сильноокисленных материалах подтверждаются и в работе [107], где авторы изучали прохождение воды вдоль слоя для двух материалов оксида графита с разной степенью окисленности и разными межслоевыми расстояниями; межслоевые расстояния задавались предварительной оптимизацией для разных степеней набухания. Из молекулярной динамики удалось извлечь проницаемость и среднюю скорость молекул при различной разности давлений с разных сторон мембраны (рисунок 15). Наиболее сильное “ингибирующее” влияние групп на поверхности можно заметить для низких степеней набухания, когда проходящие молекулы воды вынуждены с ними взаимодействовать из-за небольшого расстояния между слоями.

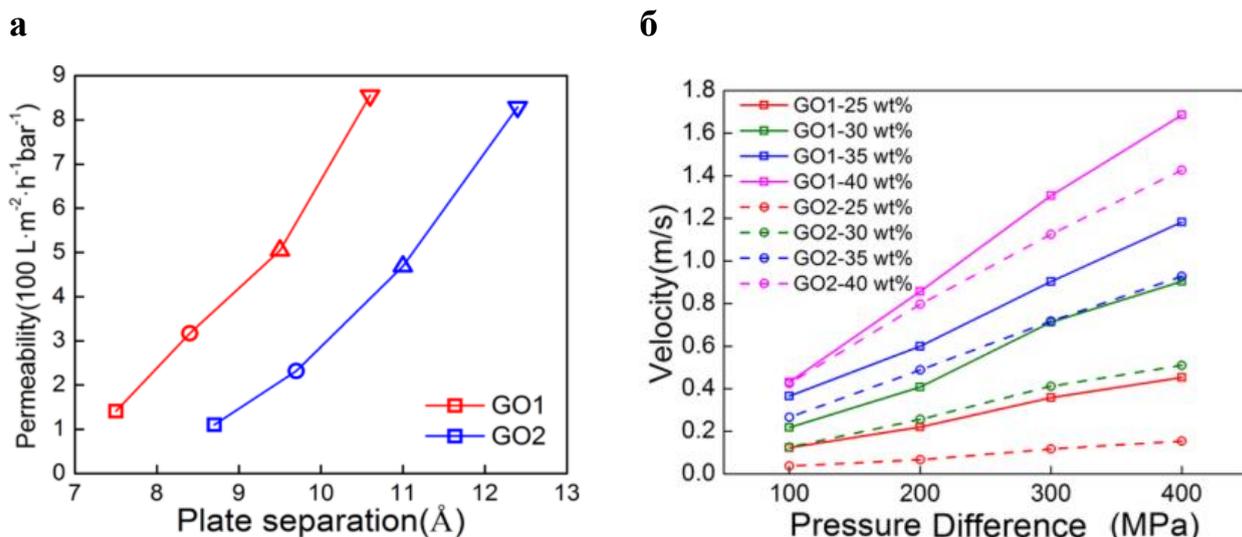


Рисунок 15. Зависимость величины проницаемости воды, рассчитанной для двух типов ОГ с различной степенью окисленности, от межплоскостного расстояния (а); зависимость скорости прохождения молекул воды от разности давлений над и под поверхностью мембраны (б).

В статье [90] авторы изучали свойства ионных жидкостей – $[\text{BMI}][\text{BF}_4]$ (тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия) и $[\text{EMI}][\text{BF}_4]$ (тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия) – интеркалированных между слоями графена. Данные ионные жидкости широко используются как электролиты в сочетании с пористыми электродами на основе графита. Такие системы находят применение в качестве суперконденсаторов, поскольку они обладают большой емкостью. Авторами показано, что при отсутствии потенциала между электродами. Катионы $[\text{BMI}]^+$, $[\text{EMI}]^+$ и анионы $[\text{BF}_4]^-$ образуют гексагональную упорядоченную структуру на незаряженной графеновой поверхности. Такой же результат получен для ионной жидкости $[\text{BMI}][\text{BF}_4]$ в работе [108].

Из результатов теоретического моделирования, представленных в разделе 1.3.1, можно сделать следующие выводы: транспорт воды через неокисленные области УНТ и оксида графена происходит с большей скоростью, чем через окисленные области, однако, увеличение количества кислородсодержащих групп на поверхности способствует более быстрому проникновению (интеркаляции) воды в пору; теоретически предсказанный коэффициент диффузии воды в ограниченном состоянии ниже, чем в свободной жидкости; в неокисленных порах вода может формировать 2D-лед.

1.3.2. Рассеяние нейтронов

Метод рассеяния нейтронов основан на взаимодействии нейтронов с атомными ядрами, результатом которого является изменение энергии рассеянных нейтронов по сравнению с исходной энергией падающих нейтронов. Выделяют три основных типа взаимодействия нейтронов с ядрами образца: неупругое, при котором энергия рассеянных нейтронов отличается от энергии падающих; упругое, при котором энергия рассеянных нейтронов не меняется; и квазиупругое, при котором “процесс взаимодействия нейтрона с веществом приводит к уширению упругой линии, при этом максимум интенсивности рассеяния приходится на нулевое значение изменения энергии” [109]. Схематично три спектра рассеяния нейтронов показаны на рисунке 16.

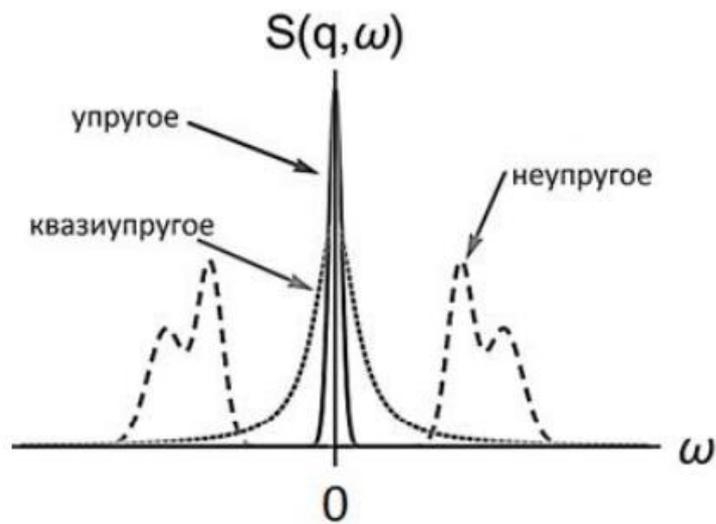


Рисунок 16. Спектры неупругого, упругого и квазиупругого рассеяния нейтронов [109].

Поскольку водород имеет очень большое сечение рассеяния нейтронов, доминирующий вклад в сигнал рассеяния от водородсодержащих образцов вносит именно рассеяние на водороде. Метод рассеяния нейтронов позволяет изучать диффузионные процессы с характерными временами от 10^{-11} до 10^{-7} с. Кроме того, метод квазиупругого рассеяния нейтронов “чувствителен к пространственным характеристикам диффузионных процессов” [109] в диапазоне расстояний от 1 \AA до 1000 \AA . Важно отметить, что экспериментальные спектры рассеяния нейтронов для трансляционной диффузии и для вращательной диффузии отличаются.

Метод рассеяния нейтронов активно используется для изучения молекулярной подвижности жидкостей в ограниченном состоянии, например, в цеолитах, глинах, кремниевых порах [110–115]. В работах [110,115] авторы изучали свойства воды в мезопористом материале на основе кремния, MCM-41, с различными размерами пор. В статье [110] исследовали свойства воды в материалах с размерами пор 21.4Å и 28.4Å. Авторы определили коэффициент трансляционной диффузии (D_T) молекул воды при различных температурах, а также долю малоподвижной фракции интеркалированной воды. Показано, что отношение коэффициента трансляционной диффузии молекул воды в порах к коэффициенту самодиффузии в свободной воде (D_T/D_{bulk}) находится в диапазоне 0.47-0.63 при комнатной температуре для всех образцов. Величина D_T уменьшается с уменьшением размера пор, а также с понижением температуры: $\sim 12 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ (при 298К) и $\sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ (при 268К). Доля неподвижных молекул воды, формирующих монослой около стенки поры, составляет 26% для образца с порами 21.4Å и 59% для образца с порами размером 28.4Å. В более поздней статье [115] исследователи методом неупругого рассеяния нейтронов показали, что при 50К вода в порах образует аморфный лед – разупорядоченную структуру без дальнего порядка, характерного для кристаллических структур. Отмечается, что молекулы воды, сорбированные на стенках пор формируют кластеры вокруг гидрофильных групп, связываясь с ними за счет водородных связей. Со ссылкой на работу [116], авторы отмечают, что в порах размером 21.4Å трансляционная диффузия молекул воды значительно замедлена по сравнению с самодиффузией в свободном состоянии. В то же время вращательная диффузия практически сопоставима с вращательной диффузией молекул в свободной воде. В работе [114] авторы сообщают, что при температуре 241.7К в порах высокотемпературного стекла Викор присутствует переохлажденная вода, причем доля переохлажденной воды в частично насыщенном водой материале (14 масс. %) больше по сравнению с полностью гидратированным материалом (25 масс. %). Интересно, что жидкую переохлажденную воду наблюдали вплоть до температуры 233К. Замерзшая интеркалированная вода представляет собой кристаллический лед с кубической кристаллической решеткой (группа I_c). Данная фаза появляется в полностью насыщенном водой материале при температуре 255К. Отмечается, что

формированию фазы льда способствует наличие гидрофильных групп на поверхности стенок пор. При нагревании от 173К до 277К происходит фазовое превращение льда I_c в лед I_h , после чего образуется жидкая фаза. При 300К структура интеркалированной воды соответствует свободной жидкости.

Диффузионную подвижность воды и этанола, интеркалированных в ОГ, в работе [117] изучали методом квазиупругого рассеяния нейтронов. В вариациях методов обратного рассеяния или нейтронного спинового эха данный подход чувствителен к временам релаксации молекул в диапазоне $10^{-7} - 10^{-14}$ с [118]. Было обнаружено, что подвижность воды, интеркалированной в ОГ, близка к подвижности воды, заключенной в МСМ-41 [110], МХеде [119], рутил [120,121], углеродные нанотрубки [122] и ионные полимеры [123]. Ачария и соавторы [117] показали, что в межплоскостном пространстве ОГ присутствуют по крайней мере два типа молекул воды с различной подвижностью, так же, как и в МСМ-41 [124] и мезопористых кремнеземах [124]. Предполагалось, что малоподвижные молекулы располагаются вблизи окисленных плоскостей графена и сильно взаимодействуют с кислородсодержащими группами, тогда как молекулы с более высокой подвижностью диффундируют в центральную часть канала и не имеют непосредственного контакта с кислородсодержащими группами на поверхности. Авторы обнаружили, что коэффициент трансляционной диффузии молекул воды в межплоскостном пространстве ОГ на 30% меньше, чем коэффициент самодиффузии воды в объемном состоянии. Данное наблюдение соответствует оценке, полученной в работе [118]. В ранних работах Бухштайнера и Лерфа [13,125] методом рассеяния нейтронов было показано, что молекулы воды в ОГ совершают скачок между двумя локализованными состояниями и обладают вращательными степенями свободы, тогда как поступательная подвижность молекул воды затруднена. Бухштайнер также отметил, что жидкоподобную воду можно наблюдать только при самых высоких степенях гидратации материала [125]. Кроме того, анализ температурной зависимости упругой интенсивности показал, что интеркалированные в ОГ вода и этанол демонстрируют динамический кроссовер в интервале температур значительно ниже точек замерзания соответствующих объемных жидкостей [117].

Из раздела 1.3.2 следует, что метод рассеяния нейтронов широко применяется для изучения жидкостей в ограниченном состоянии. Однако для схожих по способу синтеза образцов ОГ авторы наблюдают различные свойства интеркалированных веществ. В некоторых работах наблюдается как (малоподвижная) твердая, так и высокоподвижная (жидкоподобная) фракции вещества в межплоскостном пространстве. Авторы наблюдают сосуществование малоподвижной и высокоподвижной фракций воды и этанола в работе [117]. В работах Бухштайнера и Лерфа [13,125] при низких значениях влажности авторы видят два типа молекул воды, а при высокой влажности в эксперименте наблюдается и третий тип интеркалированных молекул

1.3.3. Диэлектрическая релаксационная спектроскопия

Метод диэлектрической спектроскопии основан на отклике молекул, имеющих дипольный момент, на приложенное электрическое поле. Измеряемой в ходе эксперимента величиной, как правило, является время релаксации, которое описывает убыль поляризации после выключения внешнего электрического поля. Время релаксации зависит от размеров наносистемы, а также от динамических свойств жидкостей, находящихся в ограниченном состоянии. Другой измеряемой величиной является величина мнимой части диэлектрических потерь ϵ'' , которая также чувствительна к размерам наносистемы и зависит от подвижности жидкости. В ходе эксперимента наблюдают за изменением указанных выше величин при изменении частоты внешнего переменного электрического поля. Диэлектрическая спектроскопия активно используется для определения структуры и динамических свойств жидкостей в ограниченном состоянии [126–129]. Так, в работе [130] продемонстрировано, что молекулы воды, интеркалированные в мезопористый материал MCM-41 с размером пор 25\AA , демонстрируют вращательную подвижность при малых степенях насыщения материала (4 % относительно максимальной величины сорбции при комнатной температуре) и температурах, ниже температуры замерзания воды, обнаруженной в эксперименте методом ДСК – 221К. В статье отмечается, что замерзает лишь часть интеркалированной жидкости. Авторы полагают, что вращение совершают молекулы воды, находящиеся в монослое, связанном с поверхностью нанопоры. При больших

степенях насыщения методом диэлектрической спектроскопии определяются два других процесса, связанные с переориентацией молекул воды в жидкой и кристаллической фазах, сосуществующих внутри поры при температурах ниже 221К. Предполагается, что жидкоподобная вода находится между стенкой нанопоры и закристаллизовавшейся в центре нанопоры водой. При повышении температуры процесс, связанный с изменениями в структуре льда, перестает регистрироваться в эксперименте. В статье [131] авторы указывают на то, что вращательная подвижность молекул воды в материалах МСМ-41 не зависит от размера нанопоры и степени насыщенности материала водой.

Методом диэлектрической спектроскопии было показано [132–134], что вода в ОГ образует, по крайней мере, две фракции с разными коэффициентами вращательной диффузии. Исследование воды, интеркалированной в мембраны, изготовленные с использованием восстановленного ОГ [111], показало, что при низких уровнях гидратации (менее 0,3 мг воды на 1 мг ОГ) интеркалированная вода образует аморфный лед и не демонстрирует поступательного движения. Авторы сообщили [132], что для ОГ, содержащего один монослой воды, при 192К наблюдался динамический кроссовер. Такое же явление было обнаружено и в других наносистемах, содержащих интеркалированную воду: минеральные глины ($T_{\text{cross}} = 228\text{K}$ [135]), гидрогель ($T_{\text{cross}} = 228\text{K}$ [126]), молекулярные сита ($T_{\text{cross}} = 185\text{K}$ [128]), МСМ-41 ($T_{\text{cross}} = 180\text{K}$ [131]).

Таким образом, методом диэлектрической релаксационной спектроскопии также было зарегистрировано сосуществование внутри ОГ фракций интеркалированного вещества с различной молекулярной подвижностью.

1.3.4. Спектроскопия ЯМР

^1H -спектроскопия ЯМР основана на поглощении электромагнитного излучения веществом, содержащим протоны. Спектры ЯМР чувствительны к локальному окружению ядер, подвижности и полярности среды, в которой находится молекула. Кроме того, на форму спектра оказывает влияние локализация рядом с наблюдаемым ядром другого ядра, также обладающего магнитным моментом. Протоны, входящие в состав воды, спиртов и других молекул жидкостей, образующих водородные связи, способны обмениваться спиновыми

состояниями. В объемных жидкостях данный процесс характеризуется большими временами релаксации, порядка секунд, в то время как для кристаллической фазы время релаксации составляет микросекунды. Это обстоятельство позволяет различать фазы вещества с различной подвижностью. Кроме того, ширина сигнала ЯМР коррелирует с молекулярной подвижностью. Метод ЯМР активно используется для изучения структуры и динамических характеристик воды в УНТ [136–138]. Так, в работе [139] было показано, что при температурах выше 218K вода, интеркалированная в одностенные УНТ, не замерзает и остается подвижной, что согласуется с данными по рассеянию нейтронов [122]. В работе [136] авторы регистрировали изменение ширины сигнала в ^1H и ^2H -ЯМР спектрах воды и тяжелой воды, интеркалированных в одностенные УНТ, при изменении температуры. Выяснилось, что сигнал в ^2H -ЯМР спектре демонстрирует расщепление на две компоненты при понижении температуры (рисунок 17).

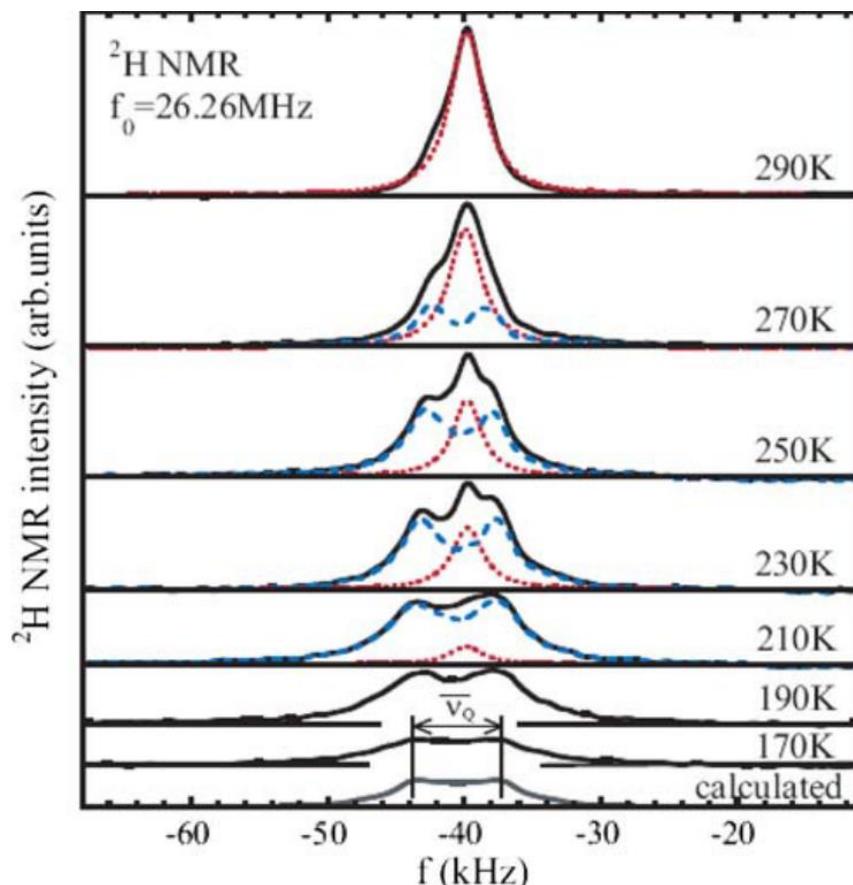


Рисунок 17. ^2H -ЯМР спектр тяжелой воды, интеркалированной в одностенные УНТ. Красными и синими пунктирными линиями показан вариант деконволюции экспериментального сигнала, предложенный авторами [136].

Авторы объясняют данный результат тем, что молекулы воды в УНТ находятся в различном окружении и обладают различной вращательной подвижностью. Сигнал, обозначенный на рисунке красным цветом, соответствует молекулам тяжелой воды, находящимся в жидкоподобном состоянии и вращающимся изотропно в пределах окна чувствительности метода ЯМР – в диапазоне времен вращательной корреляции порядка 10^{-6} с. Авторы отмечают, что данный сигнал обладает относительно малой шириной и наблюдается при температурах выше 220К. При понижении температуры происходит уширение сигнала и, как следствие, уменьшение его интенсивности. Сигнал, обозначенный синим цветом, содержит тонкую структуру и состоит из двух компонент с расщеплением порядка 7 кГц. Данный сигнал соответствует молекулам тяжелой воды, находящимся в пристеночном пространстве внутри УНТ и взаимодействующим как с другими молекулами D_2O , так и с атомами углерода стенки УНТ. Такие молекулы вращаются практически изотропно, однако этого достаточно для неполного усреднения тензора градиента электрического поля для дейтерия. Это, в свою очередь, приводит к расщеплению сигнала на две компоненты. Отклонение от изотропного вращения при температуре ниже 220К авторы объясняют упорядочиванием молекул воды с образованием упорядоченных форм льда. Подобная интерпретация экспериментальных данных соответствует теоретическим результатам, полученным методом МД для одностенных УНТ (см. раздел 1.3.1). Нужно отметить, что площадь под сигналом ЯМР пропорциональна количеству молекул воды, находящихся в данном состоянии, и есть возможность оценить относительное содержание каждой фазы в образце.

Для оценки динамических характеристик молекул воды, например, коэффициентов диффузии, используют импульсный метод ЯМР. Данный метод позволяет определять коэффициенты диффузии в диапазоне от 10^{-4} до 10^{-10} cm^2/s [140]. Так, в статье [141] было показано, что коэффициент диффузии воды в цеолитах на основе алюмосиликатов с размером пор 12Å сопоставим с коэффициентом самодиффузии свободной воды. В работе [142] отмечалось, что диффузия воды в материале МСМ-41 с размером пор 30Å анизотропна. Кроме того,

в работах [143,144] было показано, что вода, локализованная у поверхности пор материалов МСМ-41 и SBA-15, не замерзает ни при каких температурах. В случае МСМ-41 было показано, что интенсивность сигнала ^1H ЯМР пропорциональна содержанию подвижных протонов.

ЯМР-спектроскопия для изучения подвижности полярных жидкостей в ОГ впервые была использована в научной группе доктора химических наук, главного научного сотрудника Чумаковой Н.А. в работе [145]. Как правило, метод ЯМР используется только для характеристики функциональных групп, входящих в состав ОГ. Наличие протонов в составе этих групп может препятствовать изучению ^1H -сигналов ЯМР от протонных жидкостей, интеркалированных в ОГ. Однако, использование импульсной последовательности Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) [146] позволяет исключить из рассмотрения сигналы от малоподвижных протонов, входящих в состав гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности ОГ. Таким образом, было установлено [145], что в ОГ одновременно присутствуют, по крайней мере, два типа интеркалированных веществ, характеризующихся высокой и низкой подвижностью. Было показано, что соотношение высокоподвижной и малоподвижной фракций зависит от температуры.

1.3.5. Спектроскопия ЭПР

Метод электронного парамагнитного резонанса широко используется для определения локального окружения парамагнитных молекул, полярности, микровязкости среды, а также ее фазового состояния. Как правило, изучаемые объекты, например, полимеры, ионные жидкости, жидкие кристаллы, биологические мембраны, являются непарамагнитными веществами, и не демонстрируют собственного сигнала ЭПР, поэтому для получения данных об их структуре и молекулярной подвижности, к ним добавляют примесные количества стабильных парамагнитных веществ – спиновых зондов, которые не оказывают влияния на свойства изучаемой системы и демонстрируют спектр ЭПР. В качестве спиновых зондов часто используют нитроксильные радикалы, обладающие большой анизотропией магнитных параметров. По этой причине, спектры ЭПР нитроксильных радикалов чувствительны к скорости вращательной диффузии, которая, в свою очередь, зависит от степени подвижности среды (рисунок 18).

Параметр, который характеризует скорость изменения ориентации радикала, называется временем вращательной корреляции – τ , (с). На рисунке 18 показано, как изменяется форма спектра ЭПР небольшого компактного нитроксильного радикала ТЕМПО при изменении среднего (усредненного по трем молекулярным осям) времени его вращательной корреляции.

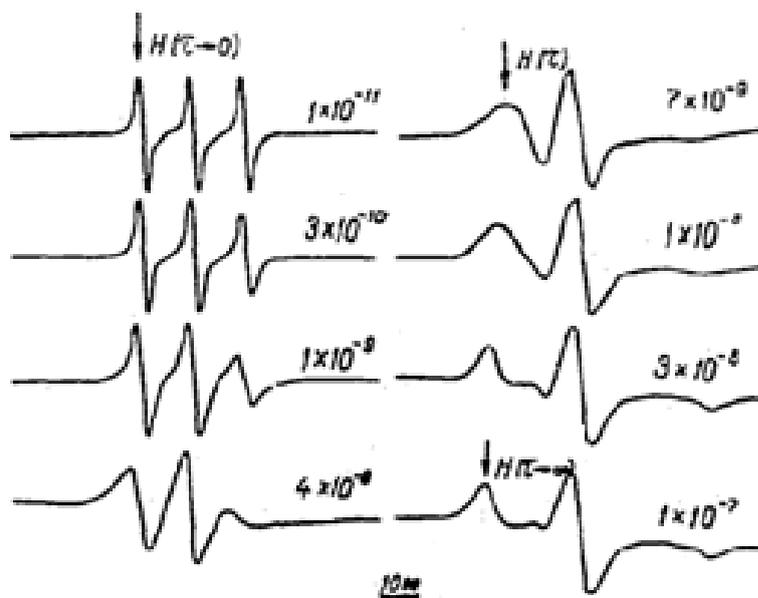


Рисунок 18. Зависимость формы спектра ЭПР от времени вращательной корреляции нитроксильного радикала ТЕМПО [147].

Спектроскопия ЭПР X-диапазона (частота микроволнового излучения 9 ГГц) чувствительна к временам вращательной корреляции в диапазоне 0.1-10 нс. В области предельно быстрых вращений $\tau < 10^{-11}$ с анизотропия магнитно-резонансных параметров зонда полностью усредняется, и в эксперименте наблюдается триплетный сигнал, состоящий из трех линий равной интенсивности, располагающихся на равном расстоянии друг от друга, соответствующем величине изотропной константы сверхтонкого взаимодействия электронного спина со спином ядра ^{14}N ($I=1$). При увеличении времени вращательной корреляции ($3 \cdot 10^{-10}$ (с) $< \tau < 4 \cdot 10^{-9}$ (с)) усреднение магнитно-резонансных параметров происходит не полностью, в результате чего высокопольная компонента (соответствует величине проекции ядерного спина $m_I = -1$) спектра сначала уширяется и, как следствие, уменьшается в интенсивности, а затем смещается к центру спектра. В области “медленных вращений” (10^{-9} (с) $< \tau$) спектр ЭПР нитроксильного радикала представляет собой уширенный сигнал. В приближении жесткого предела

(отсутствие вращений, 10^{-7} (с) $< \tau$) расстояние между крайними компонентами спектра равно удвоенной константе СТВ по оси Z (A_{zz}). Сильная анизотропия магнитно-резонансных параметров нитроксильных радикалов позволяет по экспериментальным спектрам ЭПР определять время вращательной корреляции зонда, которое коррелирует с микровязкостью среды. Нужно отметить, что в зависимости от полярности локального окружения зонда, его магнитно-резонансные параметры будут меняться – наиболее чувствительными к полярности являются величины тензора СТВ и g-фактора: A_{zz} и g_{xx} .

В общем случае время вращательной корреляции связано с вязкостью среды уравнением Дебая-Стокса-Эйнштейна:

$$\tau_c = \frac{\eta V_{rot}}{6k_b T} \quad (1),$$

где η – макровязкость среды, V_{rot} – эффективный объем молекулы.

Данное уравнение описывает связь между временем вращательной корреляции и макровязкостью среды для молекул, размеры которых значительно превосходят размеры молекул окружающей среды. Для того, чтобы учесть влияние неоднородностей среды на молекулу используют уравнение Дебая-Стокса-Эйнштейна в модели микровязкости [148]:

$$\frac{\eta}{T\tau_c} = A + B\eta^x \quad (2),$$

где A, B – эмпирические коэффициенты, $x = \frac{E_\eta - E_2}{E_\eta}$, E_η – энергия активации вязкого потока, E_2 – энергия активации процесса перехода молекулы в свободный объем. Необходимо отметить, что микровязкость, характеризуемая временем вращательной корреляции зондовых молекул, может значительно отличаться от макроскопической вязкости данного вещества. Так, в работе [149] показано, что микровязкость ионных жидкостей, определенная методом спинового зонда, оказывается на несколько порядков меньше макровязкости, определенной на вискозиметре. Также авторами показано, что при температурах в интервале 160-260К нитроксильные радикалы в ионных жидкостях локализованы в двух сосуществующих фракциях с высокой и низкой подвижностью.

В статьях [149,150] продемонстрированы возможности импульсной спектроскопии ЭПР для определения молекулярной подвижности ионных жидкостей. Импульсная спектроскопия ЭПР основана на облучении образца электромагнитными импульсами. Существует множество импульсных последовательностей, которые используются для решения различных задач, связанных с релаксационными свойствами зонда в среде, его динамическими характеристиками, а также слабыми взаимодействиями в спиновой подсистеме. Часто используется последовательность Хана: $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{эхо}$, где $\pi/2$ – импульс, поворачивающий вектор намагниченности системы на угол 90° , π – импульс, поворачивающий вектор намагниченности на 180° , τ – время между импульсами. С помощью данной последовательности СВЧ импульсов можно наблюдать сигнал электронного спинового эха (ЭСЭ). Для регистрации сигнала ЭСЭ фиксируют время между импульсами τ и изменяют величину внешнего магнитного поля. Кроме того, варьируя время между импульсами при постоянной величине внешнего магнитного поля, можно получать информацию о времени фазовой релаксации T_2 . Схематично, основные варианты применения последовательности Хана показаны на рисунке 19.

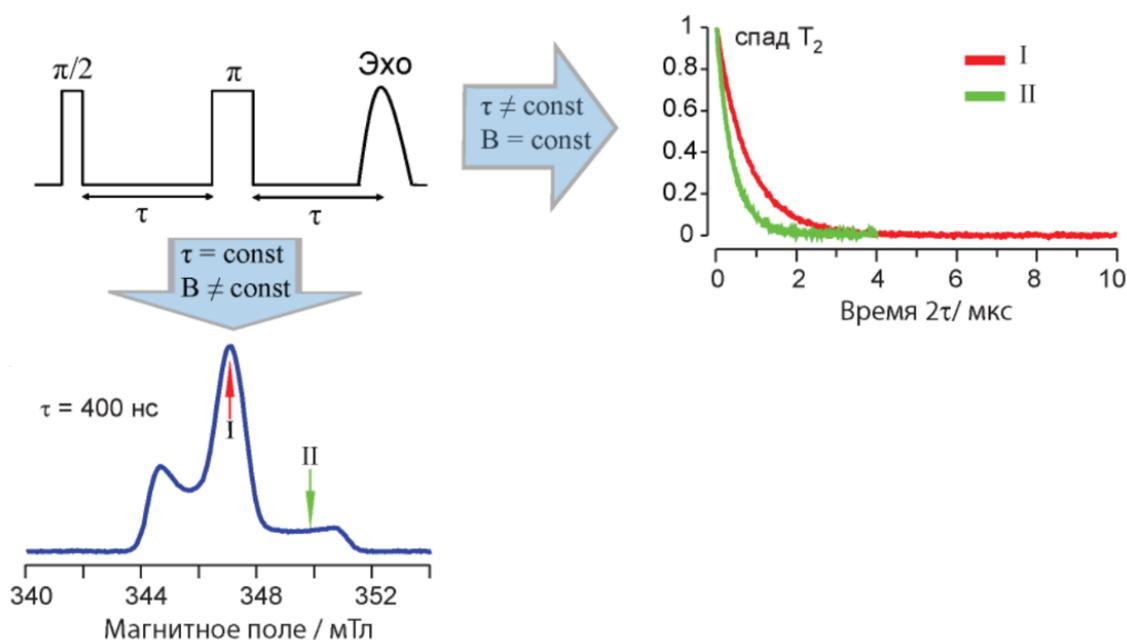


Рисунок 19. Спектр ЭСЭ и кривая спада времени релаксации T_2 , получаемые при облучении образца, содержащего нитроксильный радикал в качестве спинового зонда, классической последовательностью СВЧ импульсов Хана [150].

Нужно отметить, что компоненты спектра ЭСЭ, отмеченные I и II на рисунке 19, обладают различными временами релаксации, поскольку влияние анизотропии g-тензора и тензора СТВ на эти компоненты спектра различно. На компоненту I влияет только анизотропия g-тензора, а анизотропия тензора СТВ незначительна, поэтому центральная компонента спектра характеризуется наименьшей анизотропией и релаксирует медленнее. На компоненту II оказывает влияние как анизотропия g-тензора, так и анизотропия тензора СТВ, поэтому данная компонента спектра является самой анизотропной и характеризуется малым временем релаксации. Кроме анизотропии магнитно-резонансных параметров на величину времени релаксации влияют и молекулярные либрации – малоугловые отклонения зонда от положения равновесия, вызванные колебаниями (“дрожанием”) частицы. Либрации наиболее эффективно укорачивают времена релаксации в анизотропных частях спектра. Для учета влияния на форму спектра релаксации, связанной только с молекулярными либрациями, необходимо вычесть релаксационные вклады других процессов – изотропные вклады, а также вносимые анизотропией магнитно-резонансных параметров. Основным параметром, позволяющим оценить величину молекулярных либраций, является температурнозависимый параметр $L(T)$, который определяется следующим образом:

$$L(T) = \frac{1}{T_2^{II}} - \frac{1}{T_2^I} \quad (3),$$

где T_2^I и T_2^{II} – времена поперечной релаксации, измеренные при регистрации спада времени релаксации в положениях I и II по магнитному полю. Данный параметр пропорционален времени вращательной корреляции зонда в среде τ_c , а также среднему квадрату амплитуды малоугловых либраций $\langle \alpha^2 \rangle$. Типичная форма зависимости параметра L от температуры приведена на рисунке 20.

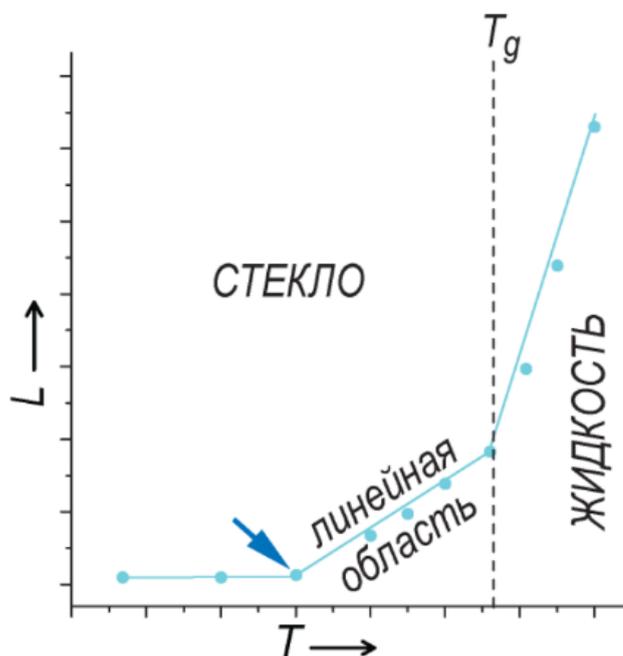


Рисунок 20. Зависимость параметра L от температуры. Стрелкой показана температура, при которой начинаются либрации. Пунктирной чертой показана температура перехода стекло-жидкость [150].

Наклон зависимости пропорционален интенсивности либраций и характеризует локальную жесткость окружения нитроксильного радикала. При переходе стекло-жидкость амплитуда движений зонда существенно возрастает, что приводит к излому зависимости параметра L от температуры.

В настоящей работе для характеристики подвижности веществ, интеркалированных в межплоскостное пространство ОГ, мы использовали метод нитроксильного спинового зонда как в стационарном, так и в импульсном вариантах.

В целом, можно заключить, что в литературе представлены в достаточной степени противоречивые данные относительно фазового состояния и молекулярной подвижности низкомолекулярных веществ в межплоскостном пространстве ОГ. В связи с этим закономерной является постановка вопроса о возможностях метода ЭПР в стационарном и импульсном вариантах, никогда ранее не применявшегося для изучения свойств интеркалированных в ОГ веществ, с точки зрения установления подвижности интеркалированных веществ в межплоскостном пространстве ОГ.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Материалы

ОГ был синтезирован по методикам Броди (Б-ОГ) [1] и Хаммерса (Х-ОГ) [2]. Материал Б-ОГ был синтезирован в Университете Умео, Швеция, и предоставлен нам к.х.н. Ребриковой А.Т. Оксид графита Х-ОГ был синтезирован на химическом факультете МГУ и предоставлен нам Каплиным А.В. Методы синтеза конкретных материалов описаны в работах [151] и [152] для Б-ОГ и Х-ОГ, соответственно. В таблице 2 приведены основные характеристики используемых образцов ОГ. Степень окисленности (соотношение C/O) определялась из спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; пример спектра РФЭС приведен на рисунке 21а. Межслоевое расстояние в сухих образцах было определено на основании дифрактограмм образцов, одна из которых приведена на рисунке 21б.

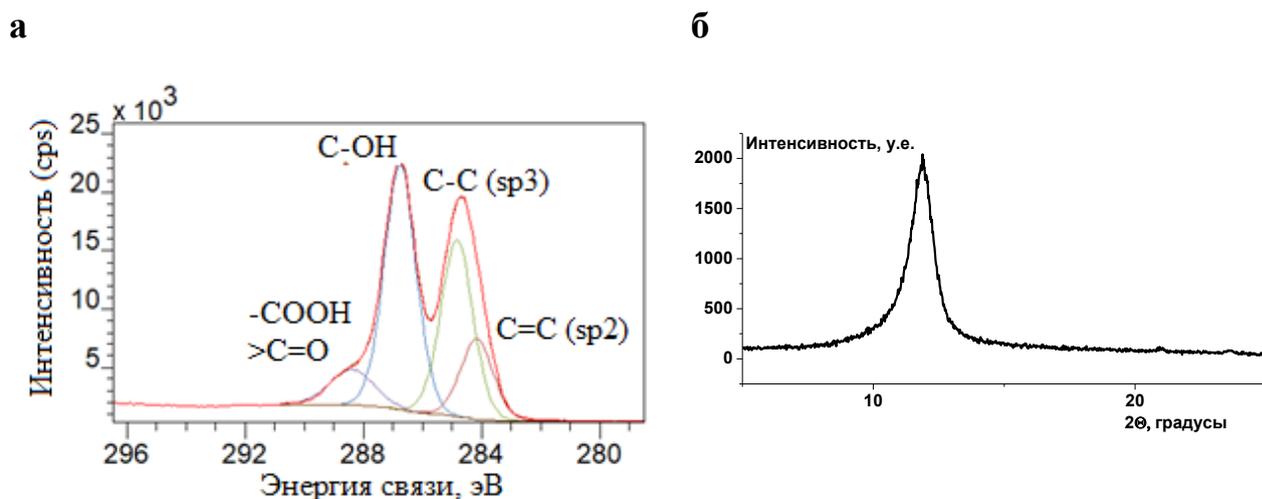


Рисунок 21. $C 1s$ спектр образца Х-ОГ (а); дифрактограмма образца Х-ОГ (б).

Значения равновесной сорбции образцами ОГ полярных жидкостей были определены с помощью изопиестического насыщения материалов парами жидкостей в закрытом эксикаторе при комнатной температуре.

Таблица 2. Характеристики изучаемых в работе материалов ОГ.

Материал	C:O	d, Å (сухой)	Сорбция при 295К, мг/мг (± 0.02)			
			H ₂ O	CH ₃ CN	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Б-ОГ	2.6	6.7	0.26	0.25	0.31	0.27
Х-ОГ	2.5	7.5	0.40	0.32	0.57	0.40

В качестве спинового зонда был выбран стабильный нитроксильный радикал пиперидинового ряда (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (ТЕМПО) (рисунок 22). Экспериментально было установлено, что для данного радикала равновесие “Зонд, адсорбированный на поверхности окисленных графеновых слоев – зонд, локализованный в интеркалированной жидкости” в наибольшей степени смещено в сторону интеркалированной жидкости, по-видимому, по причине отсутствия в молекуле зонда других функциональных групп, способных взаимодействовать с кислородсодержащими группами на поверхности графеновых слоев, кроме парамагнитного фрагмента N-O.

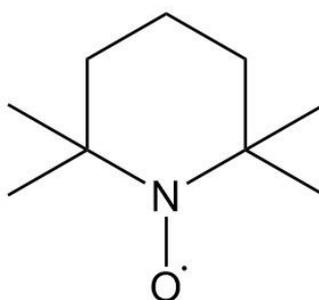


Рисунок 22. Спиновый зонд ТЕМПО.

В экспериментах использовалась деионизированная вода марки milliQ, а также дистиллированные метанол и этанол, хранившиеся над молекулярными ситами. Ацетонитрил марки ВЭЖХ был приобретен у RCI Labscan Ltd. (Таиланд). Для снижения равновесного давления паров воды в ходе изопиестических экспериментов использовали сульфат калия K₂SO₄ (ХЧ). В этом случае относительная влажность (RH) составляла 98%. Для введения в образцы ОГ ионов никеля Ni²⁺ использовали раствор соли NiSO₄·6H₂O (ХЧ) в ацетонитриле.

2.2. Приготовление образцов

Порошки Б-ОГ и Х-ОГ отмывали ацетонитрилом для удаления окисляющих примесей следующим образом. К 40-50 мг порошка добавляли 50 мл ацетонитрила, смесь перемешивали, выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 10 минут и спустя 10-15 минут центрифугировали со скоростью 2500 об/мин, после чего ацетонитрил декантировали. Отсутствие окислительных примесей в надосадочной жидкости определяли с помощью качественной реакции окисления парамагнитного вещества дифенилпикрингидразина (ДФПГ), при которой фиолетовая окраска вещества изменяется на желтую. Для количественного удаления окислителей требовалось десятикратное повторение процедуры отмывки.

Спиновый зонд вводили в ОГ в виде раствора в ацетонитриле; концентрация радикалов составляла $(2 - 4) \cdot 10^{16}$ на 1 мг материала. Порошки ОГ, содержащие спиновый зонд, вакуумировали (10^{-4} Торр, 12 часов) для удаления ацетонитрила и следов воды, сорбированных на внутренней поверхности материала, при этом радикалы из образца не удалялись. После вакуумирования образцы, содержащие спиновые зонды, хранили в эксикаторе над осушающим агентом – оксидом фосфора (V).

Образцы, содержащие этанол, метанол и ацетонитрил, готовили следующим образом: 12–15 мг ОГ, содержащего спиновый зонд, помещали в стеклянный капилляр с внутренним диаметром 1.0 мм; капилляр помещали в предварительно высушенный эксикатор с емкостью, содержащей полярную жидкость. Насыщение происходило при комнатной температуре и постоянном давлении пара (изопиестическое насыщение). Для каждой системы “материал/жидкость” предварительно было получено равновесное значение сорбции при комнатной температуре (табл. 2). Степень насыщения контролировали взвешиванием с точностью до 0.2 мг. Все образцы, приготовленные таким способом, содержали только интеркалированное вещество без избытка объемной жидкости. Для удобства, в названия образцов включены данные о количестве интеркалированного вещества относительно равновесной величины 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 величины равновесной сорбции при комнатной температуре. После приготовления все образцы запаивали.

Образцы, содержащие воду, готовили следующим образом. В порошок ОГ, содержащий спиновый зонд, добавляли жидкую воду в количестве ~90% от равновесного значения сорбции при комнатной температуре. Затем образец центрифугировали для полной пропитки материала. В таком случае материал содержал воду только в межплоскостном пространстве и не содержал избытка внешней жидкости. Для сравнения в некоторых случаях в ОГ таким же образом добавляли жидкие ацетонитрил, метанол и этанол.

Образцы, содержащие избыток ацетонитрила готовили следующим образом. К предварительно высушенному образцу ОГ массой 7-13 мг в стеклянном капилляре с внутренним диаметром 1.0 мм добавляли жидкий ацетонитрил в количестве, в четыре раза превышающем равновесную сорбцию. После этого капилляр запаивали, и образцы выдерживали в течение нескольких суток для обеспечения равномерного распределения ацетонитрила. В некоторых случаях в ацетонитриле растворяли соль шестиводного нитрата никеля (ХЧ) и затем добавляли полученный раствор к образцу, как указано выше.

2.3. Спектроскопия ЭПР

Спектры ЭПР регистрировали с помощью спектрометра Bruker EMX Plus, оснащенного высокочувствительным резонатором Bruker ER 4119 HS. Образцы растворов и порошков помещали в стеклянные капилляры с внутренним диаметром 1.0 мм. Спектры ЭПР регистрировали при мощности 1 мВт. Величина амплитуды модуляции составляла 0.5 Гс. Проверено, что при таких параметрах регистрации форма спектров ЭПР изучаемых образцов не искажается. Температурную зависимость спектров регистрировали с помощью системы температурного контроля фирмы Bruker, действие которой основано на обдувании образца в резонаторе спектрометра потоком азота заданной температуры; точность установки температуры составляла ± 1 К. При необходимости спектры ЭПР обесшумливали с помощью вейвлет-функций семейства Добеши (семейство db6) в соответствии с методикой [153] с использованием программы NERD (доступна по адресу <https://denoising.cornell.edu/NERD>).

Импульсные ЭПР эксперименты проводили с использованием спектрометра Bruker Elexsys E580, оснащенного цилиндрическим резонатором с сапфировой диэлектрической вставкой (резонатор ER 4118X-MD5). Эксперименты при температуре ниже комнатной выполняли с использованием гелиевого криостата с потоком холодного азота и регулятором температуры (ER 4118 CF, Oxford Instruments). Точность термостатирования составляла 0.2 К; перед измерениями образцы выдерживали при заданной температуре в течение 20 минут, чтобы обеспечить установление теплового равновесия в системе.

Спектры электронного спинового эха (ЭСЭ), регистрировали с помощью последовательности импульсов Хана: $t_{\text{pulse}}-\tau-2t_{\text{pulse}}-\tau$ -эхо, где $t_{\text{pulse}} = 16$ нс, время задержки между импульсами τ варьировалось от 120 нс до 1200 нс с шагом 120 нс; магнитное поле изменялось при постоянной величине τ . Мощность излучения была подобрана так, чтобы интенсивность сигнала электронного спинового эха была максимальной. Для подавления сигнала спада свободной индукции, вызванного собственным парамагнетизмом ОГ, прибегали к созданию неоднородности поля B_0 при помощи железной проволоки, помещенной в зазор между магнитами. При каждой температуре время повторения последовательности было подобрано таким образом, чтобы оптимизировать сигнал электронного спинового эха от нитроксильных радикалов. Автор выражает благодарность научному сотруднику НИИ ИХКГ СО РАН, кандидату химических наук Виктории Николаевне Сыряминой за проведение импульсных экспериментов и обсуждение полученных результатов.

2.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Измерения проводили с помощью прибора DSC-30 TA (Mettler). Образцы для измерений готовили путем набухания ОГ в избытке ацетонитрила. При повышении температуры на кривых ДСК были обнаружены два пика. Первый пик соответствует плавлению объемного ацетонитрила ($T_m = 228 \pm 1$ К, [154]). Второй пик отражает фазовое превращение низкотемпературного набухшего ОГ в высокотемпературную структуру, подробно описанное в работе [155].

2.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Перед регистрацией спектров образцы были вакуумированы при давлении 10^{-9} торр в течение 2-х часов. В качестве источника излучения использовался анод из алюминия (AlK α). Обзорные спектры регистрировали при энергии пропускания 160 эВ в диапазоне энергий 1320 – 5 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировали при значении энергии пропускания, равной 40 эВ. При регистрации спектров использовался нейтрализатор, чтобы компенсировать заряд, возникающий на образцах ОГ в ходе эксперимента. Спектры откалиброваны на значение энергии связи кислорода O 1s (532.5 эВ). За помощь в проведении экспериментов автор выражает благодарность Константину Игоревичу Маслакову, кандидату физико-математических наук, старшему научному сотруднику Химического факультета МГУ.

2.6. Рентгенофазовый анализ

1D рентгеновские дифрактограммы были получены с применением геометрии Брэгга-Брентано с помощью дифрактометра Rigaku Smartlab SE с использованием излучения Cu K α _{1,2} ($\lambda_1 = 1.54059$ Å, $\lambda_2 = 1.54441$ Å, отношение K α ₁/ K α ₂ = 0.497, 50 кВ, 40 мА) и детектора D/teX Ultra 250. Дифрактограммы были получены в диапазоне $2\theta = 20-60^\circ$ с шагом 0.01° , скорость развертки составляла $5^\circ/\text{мин}$. Автор выражает благодарность Сергею Михайловичу Кузовчикову, научному сотруднику ФИЦ ХФ РАН, за проведение экспериментов с использованием дифрактометра.

2.7. Моделирование спектров ЭПР

Для определения магнитных параметров радикалов ТЕМПО в изучаемых системах было проведено компьютерное моделирование спектров ЭПР образцов, зарегистрированных при температуре 100К. Спектры моделировали без учета вращательной подвижности зондов (в жестком пределе). Для моделирования была использована программа ODF3, подробное описание в работе [156] и доступная по адресу <http://www.chem.msu.ru/rus/lab/chemkin/ODF3>. Главные значения g-тензора и тензора констант сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром ^{14}N для ТЕМПО в исследованных образцах приведены в таблице 3.

Таблица 3. Магнитно-резонансные параметры ТЕМПО в исследуемых системах.

	$g_{xx} \pm 0.0002$	$g_{yy} \pm 0.0002$	$g_{zz} \pm 0.0002$	$A_{xx} \pm 0.3$, Гс	$A_{yy} \pm 0.3$, Гс	$A_{zz} \pm 0.05$, Гс
H ₂ O	2.0093	2.0059	2.0022	6.1	7.1	38.8 [62]
CH ₃ CN	2.0093	2.0059	2.0024	6.6	5.4	37.4 [62]
CH ₃ OH	2.0091	2.0062	2.0022	6.1	7.2	35.7
C ₂ H ₅ OH	2.0091	2.0062	2.0022	6.1	7.2	37.6
CH ₃ OH	2.0091	2.0062	2.0022	-	7.2	36.4 [157]
C ₆ H ₅ CH ₃ (толуол)	2.0098	2.0062	2.0022	6	7.3	34.2

Моделирование спектров, зарегистрированных при комнатной температуре, с учетом вращательной подвижности зондов, проводили с использованием программы ODFR, подробно описанной в [156], в основе которой лежит программное обеспечение, разработанное в группе проф. Дж. Фрида (Корнельский университет, США) [158]. Программа ODFR доступна по адресу <https://sourceforge.net/projects/odfr/>.

2.8. Квантово-химические расчеты

Расчеты методом функционала плотности (DFT) выполняли с использованием программного пакета ORCA 4.1.2. [159]. Геометрия структур была оптимизирована с использованием модели UKS/PBE0/6-31 g(d,p) в приближении неограниченного метода Кона-Шэма; непрерывная водная среда была описана моделью COSMO. Для определения констант тензора СТВ использовали сочетание функционал/базис PBE0/N07D [160]. Для нескольких структур расчеты также выполнялись и использованием модели DLPNO-CCSD/IGLO-III [161]. Расчеты в моделях HF/IGLO-III, а также B3LYP/IGLO-III приводили к практически схожим результатам. Результаты расчета методом связанных кластеров (СС), полученные для сравнения, оказались в хорошем согласии с расчетами методом функционала плотности. Автор выражает благодарность профессору, доктору химических наук Георгию Михайловичу Жидомирову за консультацию в проведении расчетов методом функционала плотности и научному сотруднику МГУ, кандидату химических наук Олегу Игоревичу Громову за проведение расчетов методом связанных кластеров.

ГЛАВА 3.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В ОКСИДЕ ГРАФИТА

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [162]¹.

Как было сказано выше (см. главу 1), оксид графита обладает парамагнитными свойствами и демонстрирует собственный сигнал ЭПР, который представляет собой неструктурированный синглет. Теоретически данный сигнал может принадлежать электронам неокисленных областей ОГ и/или локализованным парамагнитным центрам на поверхности окисленных графеновых слоев. Данный раздел посвящен изучению свойств и интерпретации сигналов ЭПР образцов Б-ОГ и Х-ОГ, изучаемых в настоящей работе.

На рисунке 23 показаны спектры ЭПР Б-ОГ и Х-ОГ, зарегистрированные при комнатной температуре. Видно, что спектр образца Б-ОГ, кроме центрального синглетного сигнала, содержит малоинтенсивные сигналы (сателлиты), расстояние между которыми составляет ~ 10 Гс. Подобные сателлиты были описаны в литературе [36,37]. Интенсивность собственного сигнала Х-ОГ ($5 \cdot 10^{17}$ - 10^{18} спин/г для разных образцов материала, синтезированных по методу Хаммерса) значительно превышает интенсивность сигнала Б-ОГ (10^{16} - 10^{17} спин/г).

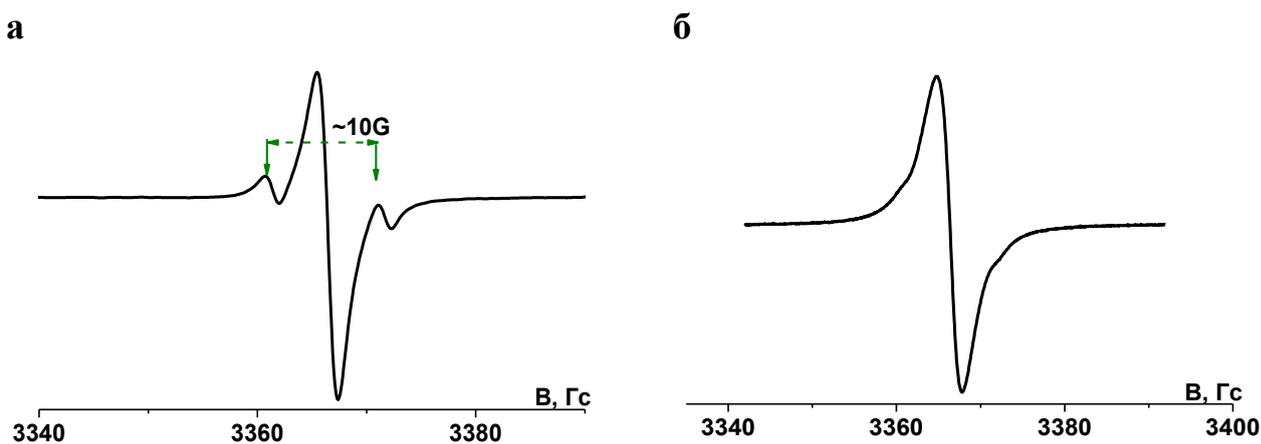


Рисунок 23. Спектры ЭПР образцов Б-ОГ (а) и Х-ОГ (б).

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: 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 [162]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Аствацатурова Д.А. составил 50%.

На рисунке 24а приведены спектры ЭПР образца Б-ОГ, зарегистрированные при различных мощностях электромагнитного излучения. Различие между спектрами однозначно свидетельствует о том, что спектры содержат сигналы, соответствующие различным парамагнитным центрам с отличающимися магнитно-резонансными параметрами и релаксационными характеристиками.

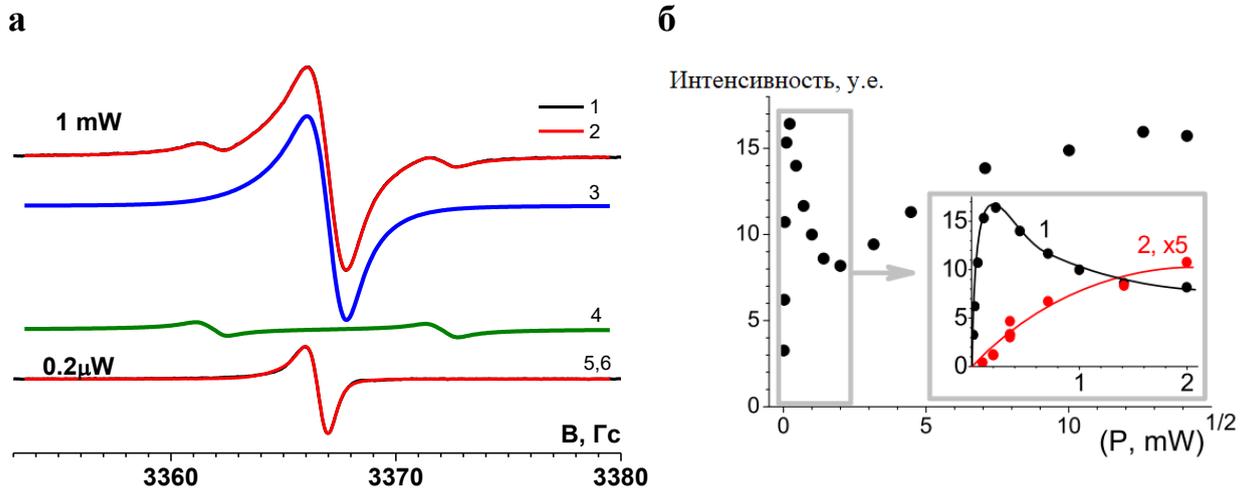


Рисунок 24. Спектры ЭПР образца Б-ОГ в X-диапазоне: 1 (черный) – экспериментальный спектр, зарегистрированный при мощности микроволнового излучения 1 мВт, и 2 (красный) – результат его численного моделирования, 3 и 4 – вклады центральной и сателлитных линий в спектр, зарегистрированный при 1 мВт, 5 (черный) – 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).

В спектре, зарегистрированном при мощности 1 мВт, виден значительный вклад сателлитных линий. Оценка вклада сателлитов была проведена путем представления спектра в виде суммы двух сигналов: центрального синглетного сигнала и сигнала, состоящего из двух сателлитных линий (синяя и зеленая линии на рисунке 24а). Зависимости интенсивностей центрального и сателлитных сигналов от мощности микроволнового излучения представлены на рисунке 24б. Немонотонная кривая насыщения центрального сигнала подтверждает наличие нескольких парамагнитных центров различной природы в ОГ. Увеличение интенсивности сигнала при высокой мощности сопровождается уширением центрального сигнала. Эти наблюдения согласуются с данными других исследований [37,39,163] и отражают наличие в спектре узкого насыщающегося и широкого не насыщающегося сигналов, которые соответствуют локализованным

парамагнитным центрам и электронам проводимости в неокисленной области материала, соответственно.

Нужно отметить, что узкий сигнал характеризуется большим временем релаксации, а потому насыщается при относительно невысоких значениях мощности электромагнитного излучения, вследствие чего изучение данного сигнала возможно только при самых низких мощностях, доступных на спектрометре. Для оценки количества парамагнитных частиц, дающих вклад в данный сигнал, была использована мощность 0.2 мкВт. В то же время спутанные сигналы характеризуются значительно меньшим временем релаксации, а потому проявляются в спектре при относительно высоких значениях мощности (~1 мВт).

Дополнительным подтверждением того факта, что собственный сигнал ОГ, в основном, соответствует локализованным парамагнитным центрам, служит незначительное отклонение температурной зависимости его интегральной интенсивности, умноженной на температуру, от постоянной величины (рисунок 25). Подобная температурная зависимость соответствует выполнению закона Кюри, который, как известно, описывает равновесную заселенность Зеемановских уровней локализованных радикалов. Небольшое отклонение зависимости от постоянной величины при температурах ниже 190К может быть вызвано как вкладом в интегральную интенсивность спектра сигнала от электронов проводимости, так и дополнительным увеличением времени релаксации изучаемого сигнала. Последний фактор приводит к заниженной оценке количества парамагнитных центров при интегрировании сигнала.

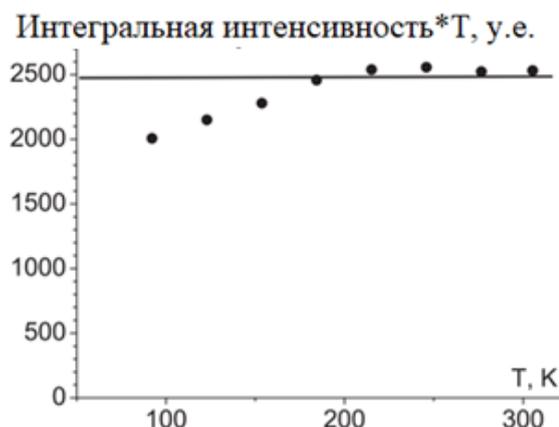


Рисунок 25. Температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала 3, умноженной на температуру, зарегистрированная при мощности 0.2 мкВт.

В работах [36,37] было высказано предположение, что спутниковые компоненты спектра ОГ вызваны сверхтонким взаимодействием электронного спина со спином протона ($I=1/2$). Для проверки этого предположения был проведен эксперимент по изотопному замещению протия на дейтерий. На рисунке 26а показан спектр ЭПР и результат его численного моделирования для исходного образца Б-ОГ, а на рисунке 26б приведен спектр ЭПР и результат его численного моделирования для того же образца, находившегося в контакте с тяжелой водой в течение 24 часов. Видно, что экспериментальный спектр образца после обработки тяжелой водой не содержит спутниковых сигналов, а кроме того, обладает меньшей шириной центральной компоненты. Последний факт обусловлен исчезновением неразрешенного сверхтонкого расщепления на протоне. Видно также, что в центральную компоненту спектра на рисунке 26б вносит вклад другой сигнал, который вызван сверхтонким взаимодействием электронного спина со спином дейтерия ($I=1$) и характеризуется меньшей константой сверхтонкого взаимодействия. Нужно отметить, что обработка образца Б-ОГ, содержащего дейтерий, обычной водой приводит к восстановлению исходного спектра.

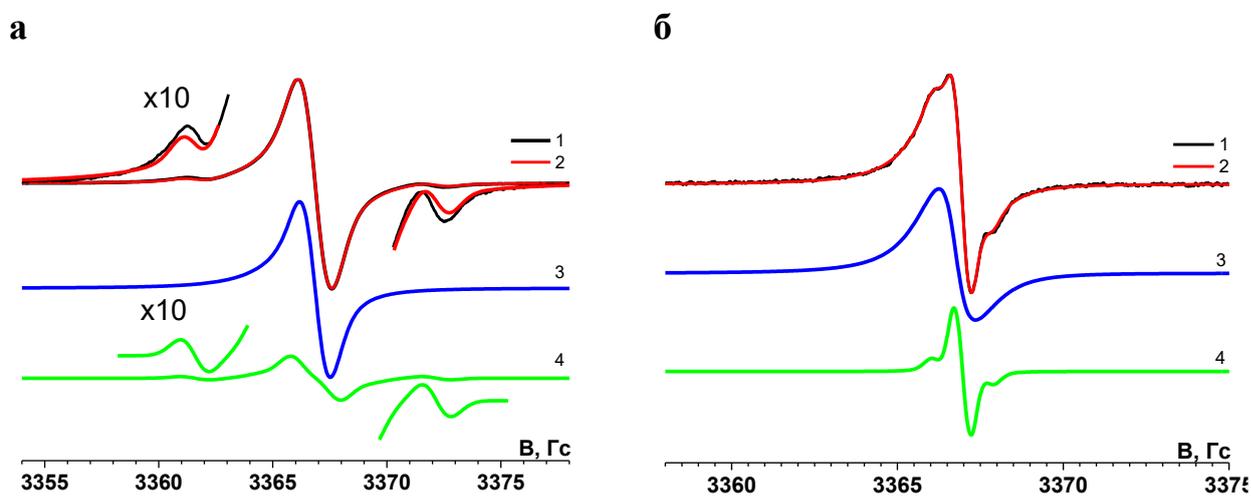


Рисунок 26. Результаты численного моделирования спектров ЭПР в X-диапазоне: 1 (черные линии) – экспериментальные спектры, 2 (красные линии) – результат численного моделирования спектров, представленный в виде двух компонент (3 (синие линии) и 4 (зеленые линии)) для исходного образца Б-ОГ (а) и для образца, обработанного тяжелой водой (б).

С целью выяснения природы спутниковых компонент образца Б-ОГ, спектр ЭПР материала был зарегистрирован с использованием спектрометра Q-диапазона. Расстояние между спутниковыми компонентами изменилось с 10 Гс (X-диапазон)

до 37 Гс (Q-диапазон) (рисунок 27). Данный факт говорит о том, что сателлитные компоненты обусловлены запрещенными переходами, при которых изменяется проекция спинового момента ядра на направление магнитного поля ($\Delta m_N = \pm 1$). Известно, что в случае запрещенных переходов в системе “электрон-протон” расстояние между сателлитными компонентами зависит от величины внешнего магнитного поля [164]:

$$\Delta B = 2 \left(\frac{g_N \mu_N}{g \mu_B} \right) B \quad (4),$$

где g , g_N – g-фактор электрона и ядра, соответственно; μ , μ_N – магнетон Бора электрона и ядра, B - резонансное поле, соответственно. Расчет по приведенной формуле показал, что в Q-диапазоне, при больших частотах электромагнитного излучения (следовательно, больших значениях индукции внешнего магнитного поля) величина ΔB должна составлять порядка 37 Гс, что и наблюдается в эксперименте (рисунок 27б).

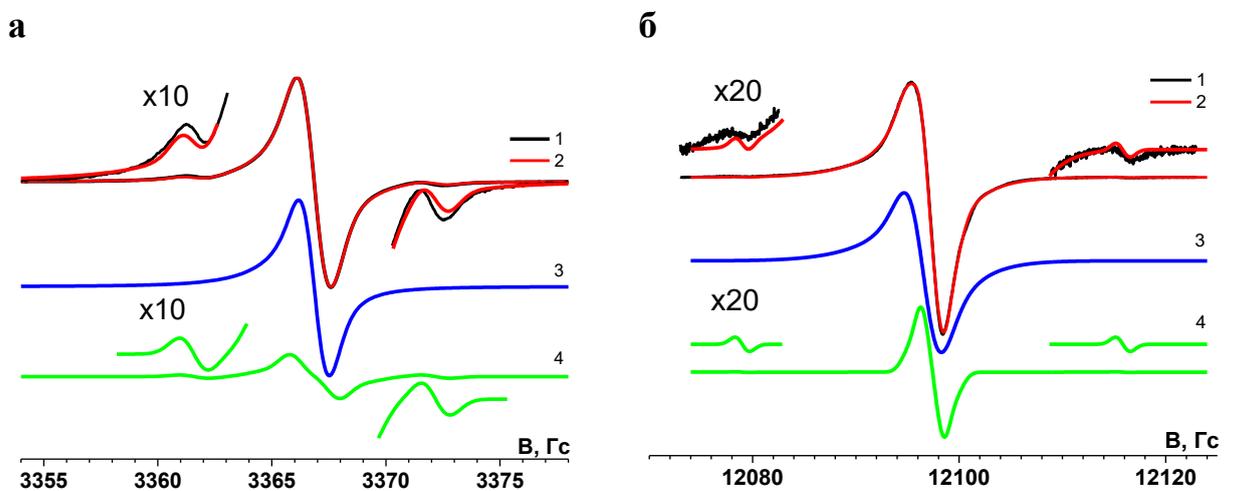


Рисунок 27. Спектр ЭПР и результат его численного моделирования для образца Б-ОГ в X-диапазоне (а) и в Q-диапазоне (б).

Численное моделирование спектров ЭПР, содержащих запрещенные переходы, было проведено с помощью программы, описанной в методической части работы. В результате были определены магнитно-резонансные параметры парамагнитных центров, соответствующих спектрам (3) и (4) на рисунке 27а (см. таблицу 4).

Таблица 4. Результаты численного моделирования спектров ЭПР.

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

Полученные значения магнитно-резонансных параметров рассматриваемых парамагнитных центров могут быть использованы для их идентификации. Выбор потенциальных структур производился с учетом следующих обстоятельств. Парамагнитные центры в ОГ устойчивы в условиях доступности для кислорода воздуха и молекул воды. По-видимому, их структура близка к структурам наиболее устойчивых парамагнитных центров. Лишь немногие радикальные структуры демонстрируют относительную устойчивость и большое время жизни в присутствии кислорода и органических растворителей. Наиболее устойчивыми углерод-центрированными радикалами являются радикалы трифенилметильного и феналенильного типа. Собственный сигнал ЭПР ОГ ранее был приписан феналенильному радикалу [165,166]. Однако известно, что эти радикалы обладают высокой чувствительностью к кислороду. Даже в случае трет-бутильных заместителей для экспериментов с такими радикалами необходима среда, свободная от кислорода [167–169]. Согласно литературным данным, сателлитные линии появляются только в спектрах ОГ, и не видны в спектрах неокисленного графита (графена). На основании этого мы предположили, что рассматриваемые парамагнитные центры являются кислород-центрированными. Это предположение согласуется с наблюдаемыми значениями g -фактора, которые близки к значениям, характерным для кислородно-центрированных радикалов в полифенольных соединениях [170]. Таким образом, мы ограничили поиск радикальных структур кислород-центрированными феноксильными и семихиноновыми радикальными

фрагментами, включенными в структуру графита. Рассматриваемые парамагнитные 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. 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 28.

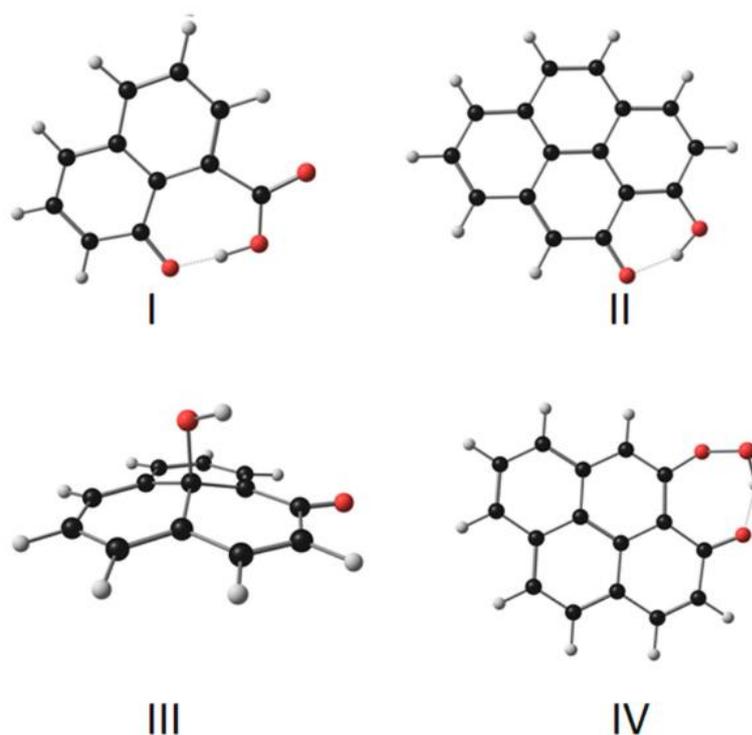


Рисунок 28. Потенциальные кислород-центрированные парамагнитные структуры, в спектрах которых могут наблюдаться линии запрещенных переходов. Серые, белые и красные символы — атомы углерода, водорода и кислорода, соответственно.

Значения констант сверхтонкого взаимодействия для этих структур представлены в таблице 5. Неопределенность теоретических расчетов проиллюстрирована в таблице 5 путем сравнения результатов, полученных методами функционала плотности (DFT) и методом связанных кластеров (СС) для одной и той же структуры I.

Таблица 5. 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	СС	-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

Рассчитанные спектры ЭПР для структур, показанных на рисунке 29, демонстрируют ярко выраженные запрещенные переходы. Было обнаружено, что аналогичные структуры с большим числом ароматических колец показывают схожие результаты. Небольшие отклонения рассчитанных констант сверхтонкого взаимодействия от определенных путем моделирования экспериментальных спектров ЭПР вызваны экспериментальными и теоретическими погрешностями.

Таким образом, путем регистрации спектров ЭПР образцов Б-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.

Автор благодарит профессора, доктора химических наук Андрея Харламповича Воробьева за помощь в проведении экспериментов и интерпретации результатов.

ГЛАВА 4. ВОДА, АЦЕТОНИТРИЛ, МЕТАНОЛ И ЭТАНОЛ В МЕЖПЛОСКОСТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ОКСИДА ГРАФИТА

4.1. РАЗЛИЧНЫЕ ФРАКЦИИ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ В МЕЖПЛОСКОСТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ОГ. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЭПР.

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [171,172]¹.

На рисунке 29 показан спектр ЭПР нитроксильных радикалов ТЕМПО, сорбированных на внутренней поверхности сухого (вакуумированного) образца Б-ОГ. Спектр такого образца ОГ соответствует малоподвижным зондам, локализованным на поверхности окисленных графеновых слоев, время вращательной корреляции которых составляет более 10^{-7} с. Необходимо отметить, что центральная часть сигнала зондов накладывается на собственный сигнал ОГ, в результате чего не видна в спектре.

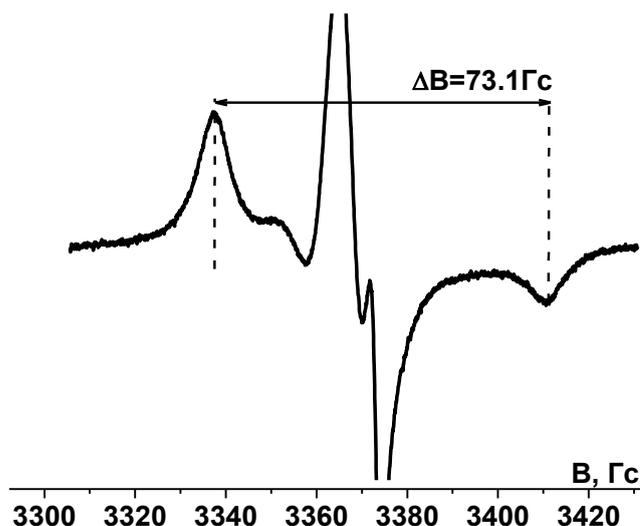


Рисунок 29. Спектр ЭПР вакуумированного порошка Б-ОГ, содержащего спиновый зонд ТЕМПО. Спектр зарегистрирован при 298К. Интенсивный собственный сигнал ОГ обрзан.

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

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 [171]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Аствацатурова Д.А. составил 80%.

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 [172]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Аствацатурова Д.А. составил 70%.

Расстояние между низкопольной и высокопольной компонентами, отмеченное на рисунке “ΔВ”, зависит от степени подвижности зонда, а также от полярности среды, в которой находится радикал. Для радикалов, сорбированных на внутренней поверхности оксида графита Б-ОГ, расстояние ΔВ при 298К составляет 73.1 (±0.5) Гс, а для радикалов, сорбированных на внутренней поверхности Х-ОГ – 73.3 (±0.5) Гс. Это говорит о том, что полярность локального окружения зондов в Б-ОГ и Х-ОГ примерно одинакова.

При добавлении 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. Спектр зондов с высокой вращательной подвижностью представляет собой триплет, похожий на сигнал зондов в свободной жидкости (рисунок 30в). На основании этого мы полагаем, что высокоподвижные радикалы внутри материала находятся в жидкоподобной среде, поэтому, по крайней мере, часть интеркалированного вещества образует жидкоподобную фазу.

В качестве иллюстрации, на рисунке 30а показаны спектры ЭПР зондов ТЕМПО в вакуумированном материале Б-ОГ, а также в образце, содержащем воду и ацетонитрил в количестве, равном величине равновесной сорбции при комнатной температуре. Низкопольная и высокопольная компоненты триплетного сигнала, соответствующего высокоподвижным зондам, показаны красными стрелками, компоненты малоподвижных радикалов показаны зелеными стрелками. На рисунке 30б показаны спектры ЭПР ТЕМПО в образце Б-ОГ, содержащем метанол и этанол в количестве, равном величине равновесной сорбции при комнатной температуре.

Нужно заметить, что в спектрах образцов, содержащих интеркалированные воду и ацетонитрил, центральная компонента триплетного сигнала высокоподвижных радикалов перекрывается с собственным сигналом Б-ОГ и с центральной частью сигнала малоподвижных радикалов. По этой причине в спектрах образцов, содержащих воду и ацетонитрил, оказывается возможным наблюдать только низкопольную и высокопольную компоненты триплета. В то же время, в спектрах ЭПР образцов, содержащих метанол и этанол, центральная компонента сигнала высокоподвижных зондов хорошо проявляется. Видно, что

интенсивность центральной компоненты больше интенсивности низкопольной и высокопольной компонент, что свидетельствует о значительной анизотропии вращения зонда, при которой вращение с наибольшей скоростью происходит вокруг молекулярной оси Y [173]. Из рисунков 30а, 30б и 30в 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 нитроксильных радикалов от их вращательной подвижности, можно сказать, что подвижность зонда в жидкоподобном интеркаляте между плоскостями окисленного графена значительно меньше по сравнению с подвижностью зонда в свободной жидкости.

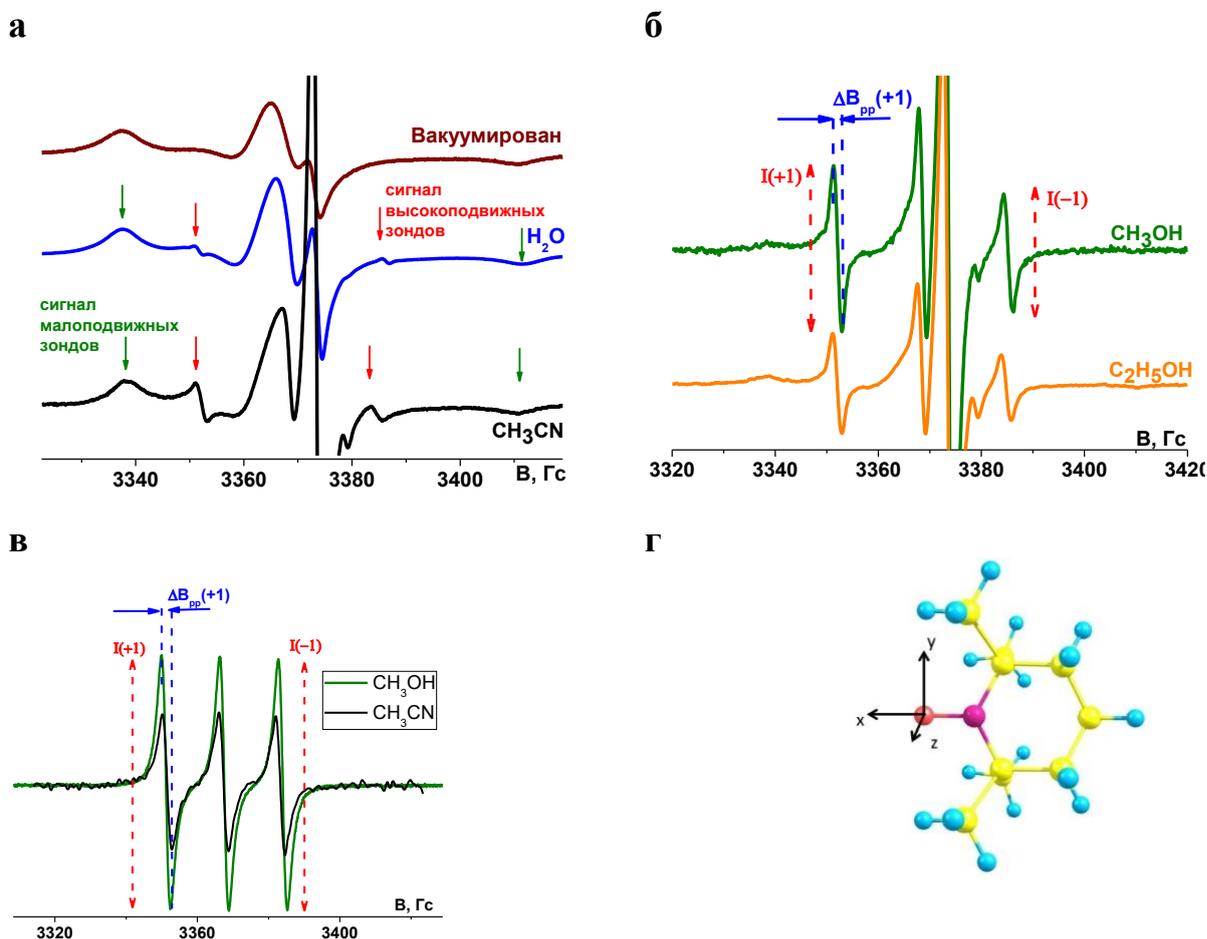


Рисунок 30. Спектры ЭПР ТЕМПО в вакуумированном образце Б-ОГ, а также в образцах “Б-ОГ – H₂O (90%)”, “Б-ОГ – CH₃CN (100%)” (а), спектры нормированы на амплитуду низкопольной компоненты малоподвижных зондов; спектры ЭПР ТЕМПО в образцах “Б-ОГ – CH₃OH (100%)”, “Б-ОГ – C₂H₅OH (100%)” (б), спектры нормированы на амплитуду низкопольной компоненты высокоподвижных зондов; спектры ЭПР ТЕМПО в свободном ацетонитриле (черный) и в свободном метаноле (зеленый) (в); оси инерции молекулы ТЕМПО (г). Собственные сигналы ОГ на рисунках (а) и (б) обрезаны.

Поскольку обычно вращательная подвижность молекул коррелирует с микровязкостью среды, можно заключить, что микровязкость жидкоподобного интеркалированного вещества выше, чем микровязкость жидкости в свободном состоянии. Это наблюдение качественно коррелирует с результатами рассеяния нейтронов, полученными авторами работы [117] для воды, интеркалированной в межплоскостное пространство ОГ. Для спектров ЭПР нитроксильных радикалов, представляющих собой триплетный сигнал, можно определить время вращательной корреляции (τ_c) парамагнитных молекул, используя формулу:

$$\tau_c = K \cdot \Delta B_{pp(+1)} \cdot \left(\sqrt{I_{(+1)}/I_{(-1)}} - 1 \right) \cdot 10^{-10} \quad (5),$$

где $\Delta B_{pp(+1)}$ — ширина низкопольной компоненты триплетного сигнала (от пика до пика); $I_{(+1)}$ и $I_{(-1)}$ — интенсивности низкопольной и высокопольной компонент, соответственно; K — коэффициент, определяемый анизотропией магнитно-резонансных параметров радикалов в исследуемой среде [147]. Времена вращательной корреляции зондов ТЕМПО в свободной и интеркалированной жидкости были рассчитаны в предположении, что магнитно-резонансные параметры радикалов в данных средах одинаковы и, следовательно, одинаковы и значения коэффициента K . Значения g - и СТВ-тензоров для зондов ТЕМПО в системах “ОГ-полярная жидкость” приведены в таблице 3. Мы не выявили значимых различий магнитных параметров зонда в образцах Х-ОГ и Б-ОГ, содержащих одну и ту же полярную жидкость. Необходимо отметить, что в формулу (5) входят интенсивности только низкопольной и высокопольной компонент триплетного сигнала, поэтому данная формула не учитывает анизотропию вращения. Интенсивности компонент $I_{(+1)}$, $I_{(-1)}$, а также ширина низкопольной компоненты $\Delta B_{pp(+1)}$ были измерены, как показано на рисунках 30б,в. Величина времени вращательной корреляции τ_c для ТЕМПО в свободной жидкости и в жидкоподобном интеркаляте при 298К составила порядка 10^{-11} (с) и $7 \cdot 10^{-10}$ (с), соответственно. Расчеты времен вращательной корреляции по формуле (5) для всех изученных систем приведены в таблице 6. На основании расчетов по формуле представляется возможным качественно оценить вращательную

подвижность зондов в интеркаляте и сравнить молекулярную подвижность интеркалированных веществ.

Для всех изученных систем было обнаружено, что интеркалированная жидкость присутствует в межплоскостном пространстве 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. Таким образом можно сделать вывод, что относительное количество жидкоподобной фракции в случае Б-ОГ значительно больше для интеркалированных спиртов, чем для интеркалированных воды и ацетонитрила. Соотношение интенсивностей сигналов ТЕМПО в жидкоподобной и твердой фракциях для Б-ОГ уменьшается в ряду: метанол – этанол – ацетонитрил – вода (рисунки 30а,б).

Необходимо отметить, что соотношение интенсивностей сигналов зондов, локализованных в жидкоподобной и твердой фракциях не является характерным термодинамическим параметром для системы “ОГ – полярная жидкость” в отличие, например, от величины равновесной сорбции. Действительно, литературные данные свидетельствуют о том, что материалы Х-ОГ и Б-ОГ характеризуются различными величинами равновесной сорбции полярных жидкостей [5]. Однако соотношение интенсивностей сигналов высокоподвижных и малоподвижных радикалов зависит от времени хранения образца, содержащего интеркалированную жидкость (рисунки 31а,б), а также от времени хранения свежеприготовленного ОГ перед экспериментом по насыщению материала жидкостью (рисунок 31в). Для лучшей иллюстрации на рисунке показаны только два низкопольных сигнала, относящиеся к высокоподвижным и малоподвижным зондам.

Наиболее быстрые изменения интенсивности сигнала зондов в жидкоподобной фракции наблюдались в системе “Б-ОГ – Н₂О (90%)” (рисунок 31б). Как видно из рисунка, сигнал высокоподвижных зондов ТЕМПО со временем уменьшается и полностью исчезает примерно через 20 часов. При этом сигнал зондов в твердой фракции остается практически неизменным. Хорошо известно, что вода, интеркалированная в ОГ, вступает в химические реакции, включающие

взаимодействие молекул воды с кислородсодержащими группами, распределенными на внутренней поверхности материала [19]. Такие реакции обеспечивают очень низкие значения pH (~2) в межплоскостном пространстве ОГ [174]. Известно также, что радикалы ТЕМПО диспропорционируют в кислой среде с образованием непарамагнитных гидроксиламина и иона нитрозония [175,176]. На основании данных рисунков 31а,б можно предположить, что гибель радикалов происходит быстрее в жидкоподобной фракции по сравнению с твердой, а равновесие между зондами, локализованными в этих фракциях, устанавливается медленнее, чем гибнут радикалы. Вероятно, это наблюдение означает, что жидкоподобная и твердая фракции находятся в разных областях материала. Другое возможное объяснение – процесс «затвердевания», а именно превращение с течением времени жидкоподобной фракции в твердую. Возможно, имеют место оба процесса: как гибель радикалов, так и затвердевание.

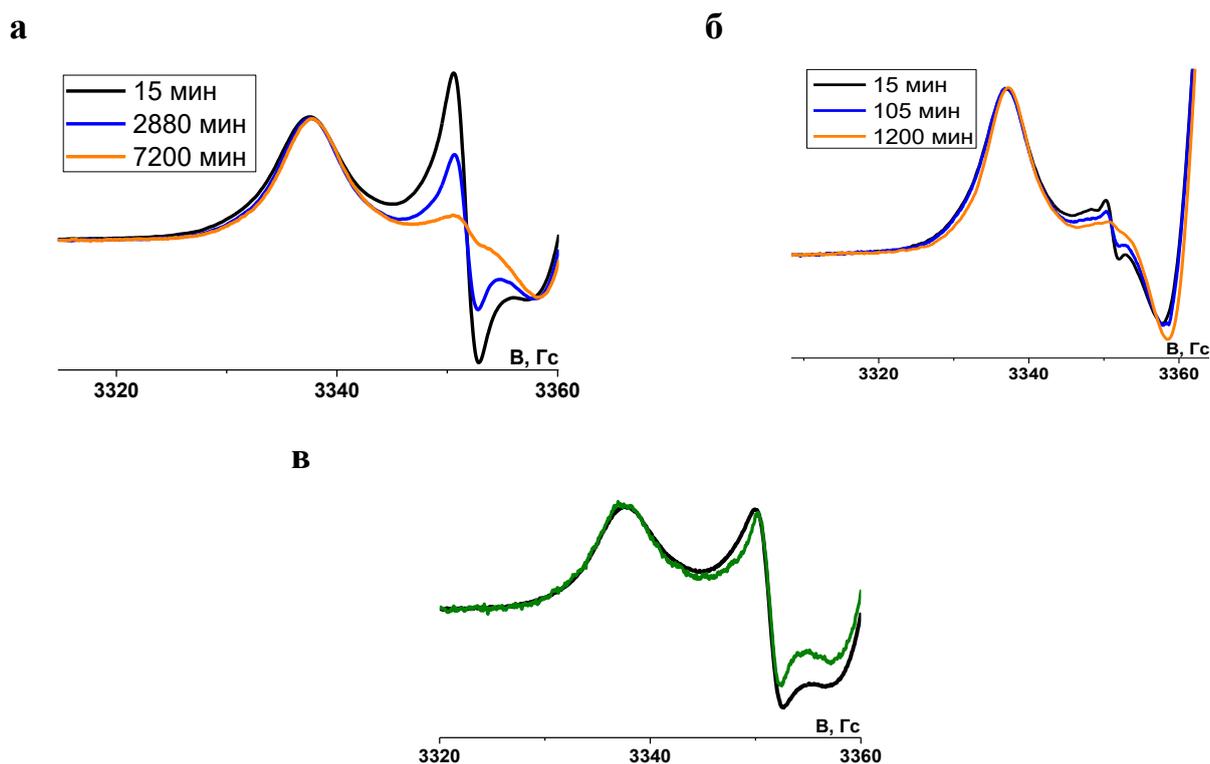


Рисунок 31. Изменение во времени спектров ЭПР ТЕМПО в образцах “Б-ОГ – C_2H_5OH (90%)” (а) и “Б-ОГ – H_2O (90%)” (б); спектры ЭПР ТЕМПО в образце “Б-ОГ – CH_3CN (100%)”, зарегистрированные с трехмесячным перерывом между экспериментами по изопиестическому насыщению (черная линия – исходный спектр, зеленая линия – спектр через три месяца) (в). Все спектры записаны при 298К и нормированы на интенсивность низкопольной компоненты.

Важно отметить, что при степени насыщенности менее 90% в спектрах образцов Б-ОГ, содержащих все изученные жидкости, присутствует только сигнал малоподвижных радикалов (рисунки 32а,б). Таким образом, жидкоподобная фракция в Б-ОГ образуется только при высоком содержании интеркалята в межплоскостном пространстве.

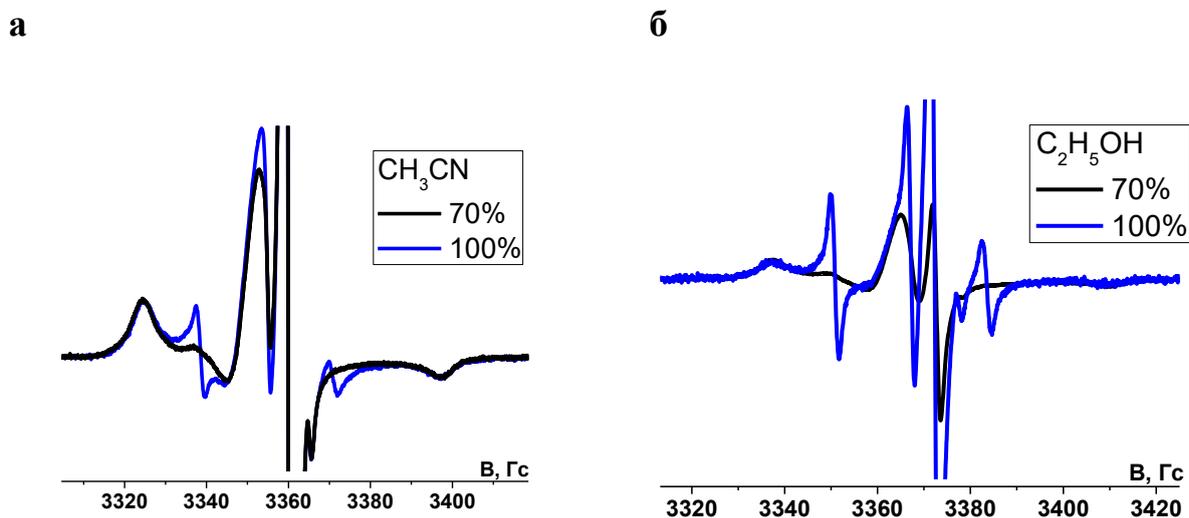


Рисунок 32. Спектры ЭПР ТЕМПО в системах “Б-ОГ – CH_3CN (70%)” и “Б-ОГ – CH_3CN (100%)” (а); спектры ЭПР ТЕМПО в системах “Б-ОГ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (70%)” и “Б-ОГ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (100%)” (б). Все спектры зарегистрированы при 298K.

На рисунке 33 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 рис. 33в показана температурная зависимость отношения амплитуд сигналов радикалов, находящихся в жидкоподобной и твердой фракциях в полностью насыщенных образцах. Все наблюдаемые температурные изменения спектров оказались обратимыми. На основании представленных данных можно сделать вывод, что нагревание приводит к “размораживанию” твердой фракции и частичному ее превращению в жидкоподобную фракцию. Следует отметить, что ширина линий триплетных компонент не меняется с температурой для всех образцов. Это означает отсутствие спин-обменного искажения линий [156,177,178]. Следовательно, гейзенберговский спиновый обмен между парамагнитными частицами в жидкоподобном интеркалированном веществе сильно затруднен.

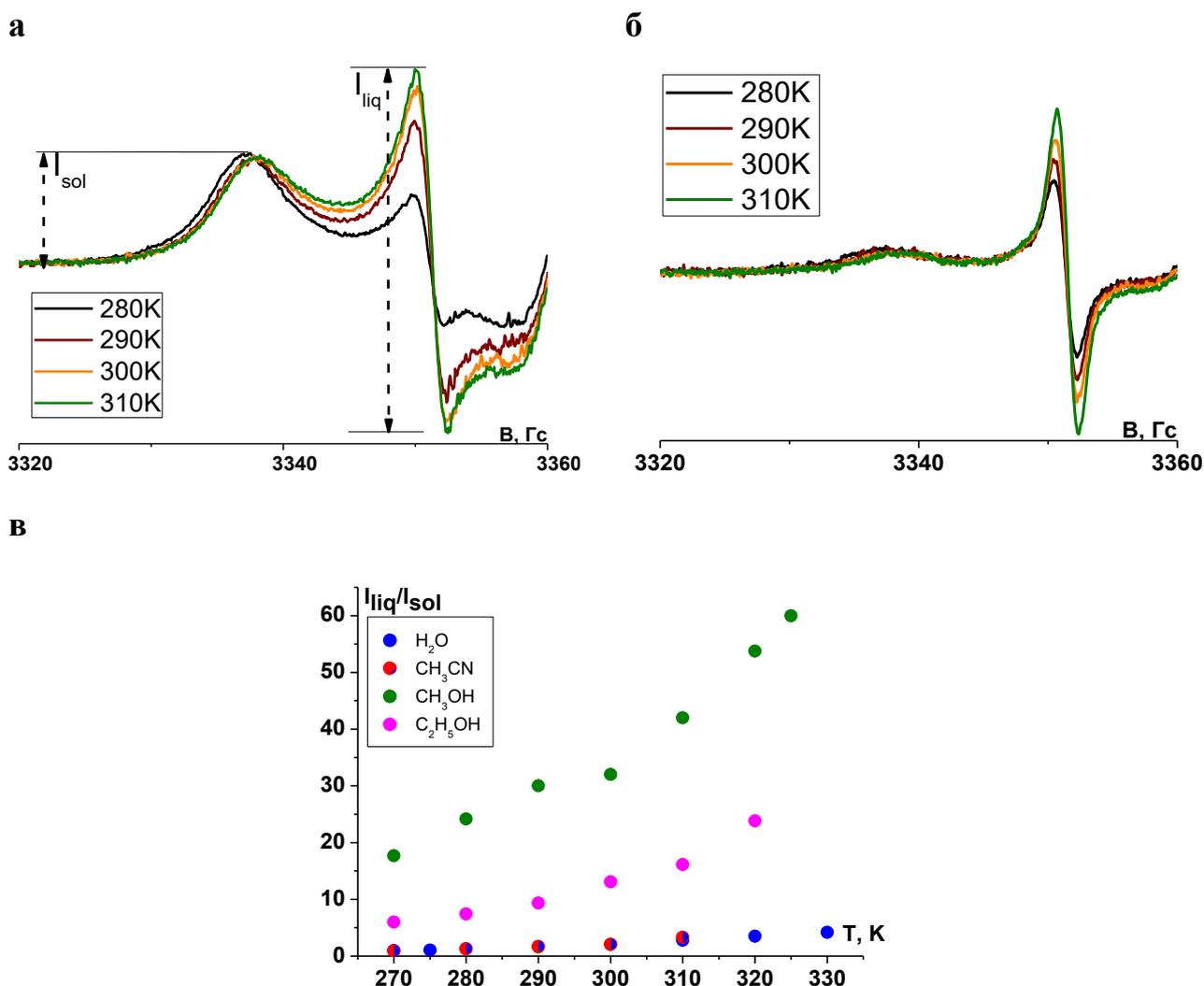


Рисунок 33. Температурные зависимости спектров ЭПР ТЕМПО в образцах “Б-ОГ – CH_3CN (100%)” (а) и “Б-ОГ – C_2H_5OH (100%)” (б); температурная зависимость отношения амплитуд сигналов радикалов, находящихся в жидкоподобной и твердой фракциях (I_{liq}/I_{sol}) в образцах “Б-ОГ – H_2O (90%)”, “Б-ОГ – CH_3CN (100%)”, “Б-ОГ – CH_3OH (100%)” и “Б-ОГ – C_2H_5OH (100%)” (в).

Аналогичная картина температурной зависимости спектров ЭПР наблюдалась для образцов, содержащих интеркалят в количестве, меньшем величины равновесной сорбции при комнатной температуре. Показано, что нагревание образцов, содержащих менее 90% интеркалированного вещества, в резонаторе спектрометра приводит к появлению в спектре компонент триплетного сигнала, соответствующего зондам, локализованным в высокоподвижном интеркаляте. В качестве иллюстрации, на рисунке 34 приведены спектры систем “Б-ОГ – CH_3CN (70%)” (рисунок 34а) и “Б-ОГ – C_2H_5OH (70%)” (рисунок 34б) при температуре 298К и при более высоких температурах. Наблюдаемый эффект является обратимым и при понижении температуры сигнал высокоподвижных зондов

исчезает. Нужно отметить, что резонансное положение и соотношение интенсивностей низкопольной и высокопольной компонент триплетного сигнала для образца “Б-ОГ – CH_3CN (70%)” при 341К и для образца “Б-ОГ – CH_3CN (100%)” при 298К практически совпадают. Таким образом, в эксперименте наблюдается именно изменение количества жидкоподобной фракции, а не изменение подвижности зондов при изменении температуры.

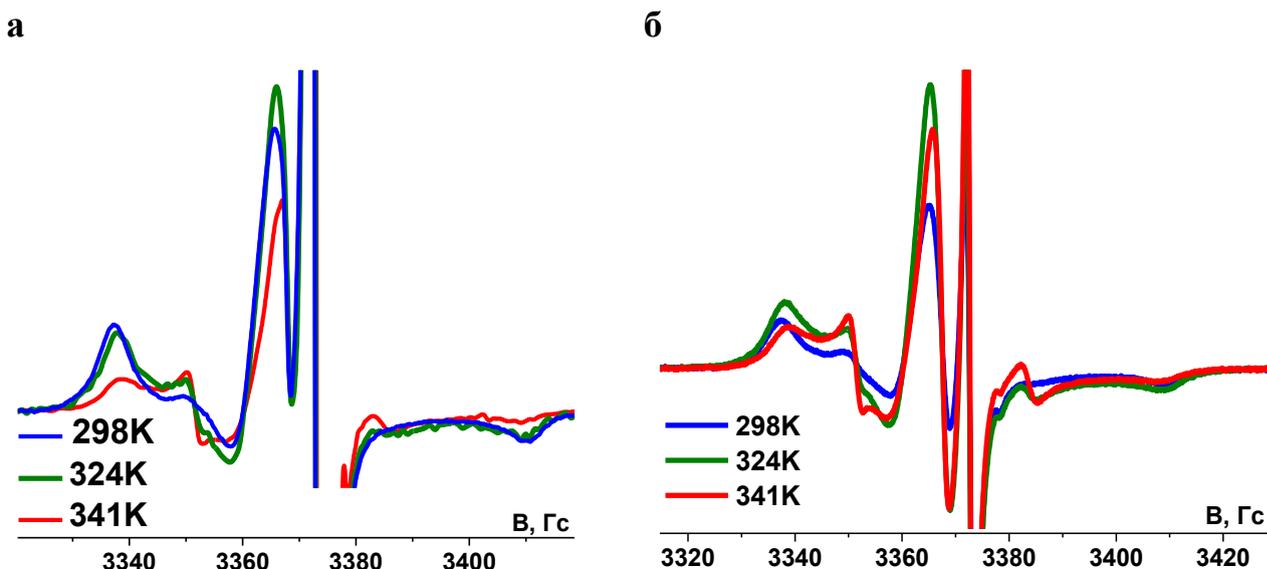


Рисунок 34. Спектры ЭПР ТЕМПО в образце, нагретом *in situ* в резонаторе спектрометра и содержащем 70% интеркалированного ацетонитрила (а); 70% интеркалированного этанола (б).

Жидкости, интеркалированные в материал Х-ОГ, также образуют в межплоскостном пространстве как минимум две фракции – твердую и жидкоподобную (см. рисунок 35). Нужно обратить внимание, что собственный сигнал ЭПР Х-ОГ намного более интенсивен, по сравнению с Б-ОГ. Это означает, что концентрация локализованных парамагнитных центров на поверхности Х-ОГ больше. Таким образом, парамагнитные свойства ОГ зависят от метода синтеза. Сравнение спектров ЭПР образцов “Б-ОГ – CH_3CN (100%)” и “Х-ОГ – CH_3CN (100%)” показало, что в одинаковых условиях отношение интенсивностей сигналов зондов в жидкоподобной и твердой фракциях в несколько раз больше для образца Х-ОГ (см. рисунок 35а). Также было обнаружено, что триплетный сигнал высокоподвижных зондов в жидкоподобной фракции проявляется в спектрах набухших образцов Х-ОГ при меньшей степени насыщения по сравнению с образцами Б-ОГ. Действительно, спектр ЭПР образца “Б-ОГ – CH_3CN (75%)” не

содержит триплетного сигнала (рисунок 32а), но в спектре образца “Х-ОГ – CH₃CN (50%)” наблюдается значительный вклад сигнала высокоподвижных радикалов (рисунок 35б). Такая тенденция была обнаружена для всех исследованных жидкостей.

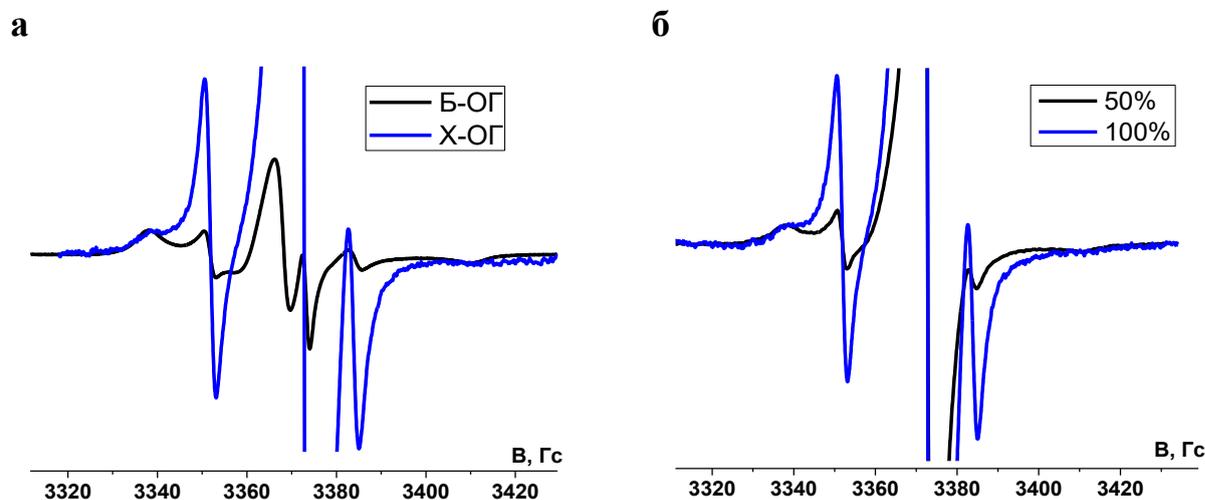


Рисунок 35. Спектры ЭПР ТЕМПО в образцах “Б-ОГ – CH₃CN (100 %)” и “Х-ОГ – CH₃CN (100 %)” (а); спектры ЭПР ТЕМПО в образцах “Х-ОГ – CH₃CN (50%)” и “Х-ОГ – CH₃CN (100%)” (б). Все спектры зарегистрированы при 298К и нормированы на интенсивность низкопольной компоненты.

4.2. МИКРОВАЯЗКОСТЬ ТРЕХ ФРАКЦИЙ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЕКТРОВ.

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [172]¹.

Для количественной оценки относительного содержания каждой из фракций, а также динамических характеристик интеркалированных жидкостей, было проведено численное моделирование спектров ЭПР. На рисунке 36 представлены результаты компьютерного моделирования спектров ЭПР ТЕМПО в следующих образцах: “Б-ОГ – H₂O (90%)” (а), “Б-ОГ – CH₃CN (100%)” (б), “Б-ОГ – CH₃OH (100%)” (в) и “Б-ОГ – C₂H₅OH (100%)”.

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

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 [172]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Аствацатурова Д.А. составил 70%.

Моделирование проводилось путем ручного изменения времен вращательной корреляции радикалов и относительных вкладов сигналов зондов с различной подвижностью. Моделирование пришлось проводить вручную вследствие большой разницы в интенсивности сигналов для высокоподвижных и малоподвижных зондов. В спектрах образцов “Б-ОГ – H₂O (90%)” и “Б-ОГ – CH₃CN (100%)” сигналы высокоподвижных зондов очень малы и вносят незначительный вклад в величину невязки, в результате чего компьютерная программа, использующая метод градиентного спуска, игнорирует описание компонент триплета. Аналогичная ситуация имеет место и для сигналов малоподвижных радикалов для образцов “Б-ОГ – CH₃OH (100%)” и “Б-ОГ – C₂H₅OH (100%)”. Значения времен вращательной корреляции зондов в разных фракциях интеркалированных веществ приведены в таблице 7.

Первым важным результатом компьютерного моделирования спектров ЭПР стало обнаружение двух типов малоподвижных зондов, что означает сосуществование двух типов твердых интеркалированных фракций внутри ОГ. Подвижность спинового зонда в этих фракциях различается в 20-25 раз для интеркалированных спиртов и ацетонитрила и в 4 раза для воды (таблица 7). В случае интеркалированной воды существование малоподвижной фракции с промежуточным значением вязкости проявляется в виде дополнительного сигнала, который частично наложен на низкопольную компоненту сигнала высокоподвижных зондов (рисунок 36д). Для остальных систем существование двух твердых фракций интеркалята визуально неочевидно и может быть установлено только путем численного анализа спектров. Таким образом, интеркалированные полярные вещества образуют в межплоскостном пространстве ОГ, как минимум, три фракции – одну жидкоподобную и две твердые.

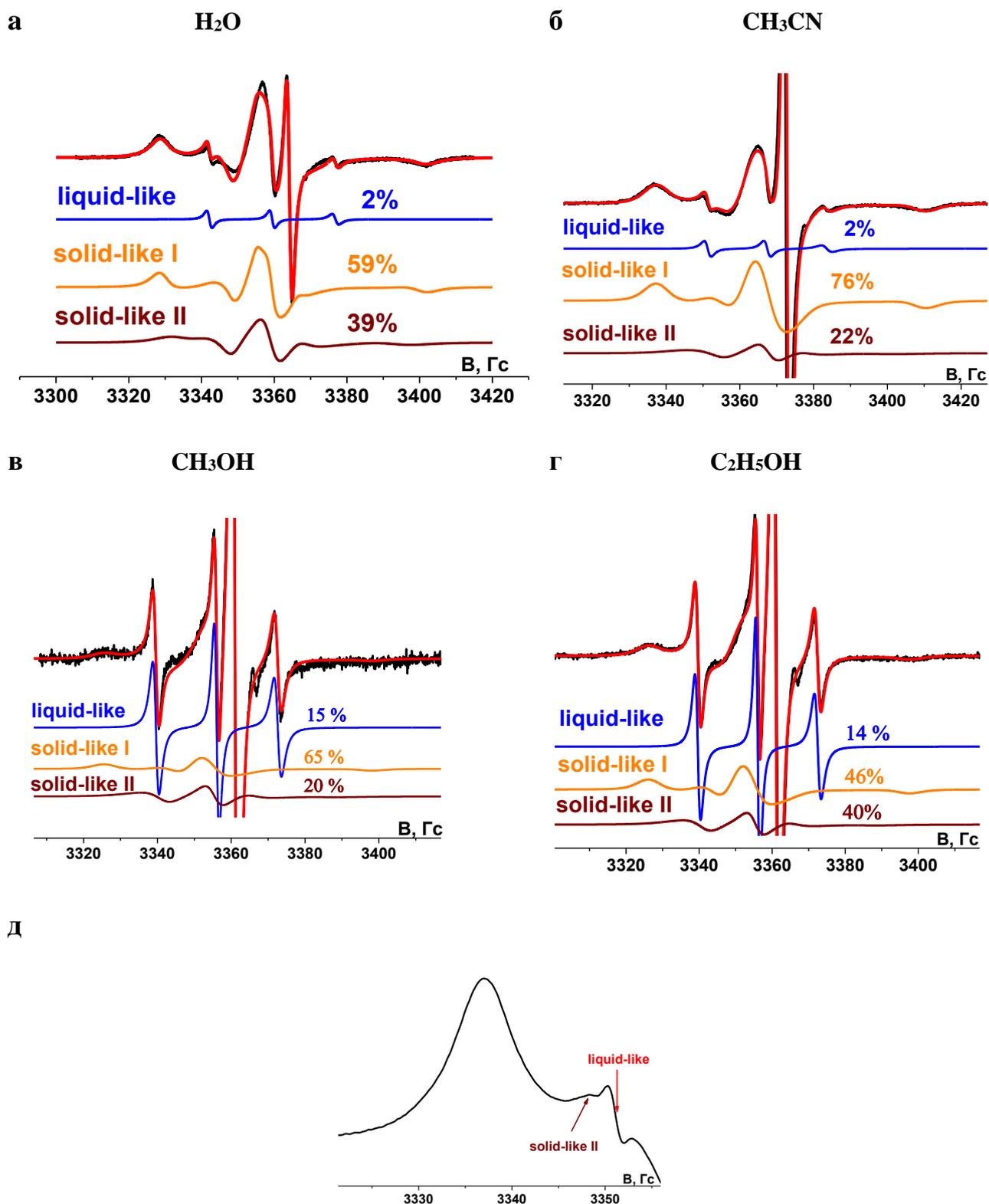


Рисунок 36. Экспериментальные спектры ЭПР ТЕМПО в образцах “Б-ОГ – H_2O (90%)” (а); “Б-ОГ – CH_3CN (100%)” (б); “Б-ОГ – CH_3OH (100%)” (в) и “Б-ОГ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (100%)” (г), зарегистрированные при 298K (черные спектры), и результаты их компьютерного моделирования (красные спектры). Спектры синего, оранжевого и темно-красного цвета суммируются с соответствующими интегральными интенсивностями (показаны на рисунках) – результатом суммы является красный спектр. Синий спектр соответствует зондам, локализованным в жидкоподобной фракции. Оранжевый и темно-красный спектр соответствуют малоподвижным радикалам, локализованным в твердых фракциях; низкопольный фрагмент спектра ЭПР образца “Б-ОГ – H_2O (90%)” (д).

Вторым результатом стало определение молекулярной подвижности жидкоподобных интеркалированных веществ в ОГ. Следует отметить, что центральная компонента триплетного сигнала, относящаяся к зондам в жидкоподобной фракции, хорошо разрешается в спектрах образцов с интеркалированными метанолом и этанолом (см. рисунок 30б). Интенсивность центральной компоненты в этих системах значительно больше интенсивностей низкопольной и высокопольной компонент. На рисунке 30б интенсивности низкопольной, центральной и высокопольной компонент обозначены как $I(+1)$, $I(0)$ и $I(-1)$, соответственно. Такая форма спектра ЭПР типична для анизотропной вращательной подвижности зондов ТЕМПО, которое является наиболее быстрым вокруг оси Y в системе координат g -тензора (см. рисунок 30г) [173]. Моделирование спектров ЭПР подтвердило анизотропный характер вращения спинового зонда в жидкоподобной фракции интеркалированных спиртов. Значения времен вращательной корреляции представлены в таблице 7. Предположительно, вращательная анизотропия ТЕМПО, находящегося между плоскостями окисленного графена, обусловлена сравнимыми размерами молекул-зондов ($\sim 6 \text{ \AA}$) и межплоскостных расстояний ($9-10 \text{ \AA}$) [5]. Действительно, вследствие стерического фактора наименее затрудненное вращение молекулы ТЕМПО в узком пространстве происходит вокруг оси Y . В спектрах ЭПР зондов, локализованных в жидкоподобных фракциях воды и ацетонитрила, центральная компонента не разрешается. Поэтому прямых доказательств анизотропного вращательного движения зондов нет. По этой причине спектры ТЕМПО в интеркалированных воде и ацетонитриле моделировались в предположении изотропного вращения (см. таблицу 7). Однако можно обоснованно предположить, что вращение зондов и в этих случаях анизотропно, поскольку значения межплоскостных расстояний в Б-ОГ, набухшем в воде и ацетонитриле, составляют $8-11 \text{ \AA}$ [5].

Сравнение времен вращательной корреляции спинового зонда в жидкоподобных интеркалированных веществах различной природы представляет большой интерес, поскольку эти значения отражают микровязкость жидкостей, находящихся между плоскостями окисленного графена. Данные, представленные в таблице 6, позволяют сделать вывод о том, что микровязкости интеркалированного метанола и этанола близки, а интеркалированный ацетонитрил обладает большей

вязкостью, чем интеркалированная вода. Однако, к сожалению, невозможно сравнить значения, полученные при моделировании спектров ЭПР в разных приближениях (изотропном и анизотропном), а значит, невозможно сравнить подвижность спиртов с подвижностью воды и ацетонитрила. Для более корректного сравнения была использована формула (5). Данные, полученные в результате этого расчета, представлены в таблице 7 (последний столбец). Как видно, наиболее вязким интеркалированным веществом оказался жидкоподобный ацетонитрил. Это достаточно удивительно, поскольку свободный ацетонитрил является наименее вязким из всех изученных жидкостей. Вязкость свободного ацетонитрила составляет 0.4 кПа·с при 293 К, тогда как вязкости воды, метанола и этанола в тех же условиях составляют 1.0, 0.6 и 1.2 кПа·с, соответственно. Следует также отметить, что вращательная подвижность ТЕМПО практически одинакова для ацетонитрила, интеркалированного в материалы Б-ОГ и Х-ОГ при комнатной температуре (см. таблицу 7). Однако вращательная подвижность ТЕМПО в жидкоподобных интеркалированных метаноле и этаноле выше в случае Х-ОГ по сравнению с Б-ОГ. Возможно, данное различие обусловлено большей величиной межплоскостных расстояний в набухшем Х-ОГ по сравнению с Б-ОГ (см. таблицу 6).

Таблица 6. Величины межплоскостных расстояний в набухших образцах ОГ [5].

	H ₂ O	CH ₃ CN	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Б-ОГ	7.7-11.3 Å	8.9-10.7 Å	9.0-10.1 Å	9.2-10.0 Å
Х-ОГ	11.6-12.4 Å	12.7-14.1 Å	13.0-14.0 Å	15.0-15.5 Å

В таблице 7 также приведены значения времен вращательной корреляции ТЕМПО в твердых фракциях интеркалятов, полученные в результате моделирования спектров. Можно отметить, что подвижность зонда в обеих твердых фракциях воды внутри Б-ОГ несколько выше, чем в соответствующих фракциях метанола, этанола и ацетонитрила. К сожалению, сравнение подвижности твердых фракций в материалах с различной химической предысторией оказалось невозможным из-за очень малых интенсивностей сигналов малоподвижных радикалов в Х-ОГ.

Таблица 7. Времена вращательной корреляции, полученные для изучаемых систем в ходе компьютерного моделирования и рассчитанные по формуле (5).

Б-ОГ		Моделирование				Расчет по формуле (5)
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	2.1·10 ⁻⁹	0.24·10 ⁻¹⁰	2.1·10 ⁻⁹	1.4·10 ⁻⁹	1.7·10 ⁻¹⁰
	Solid-like I				1·10 ⁻⁷	
	Solid-like II				4·10 ⁻⁹	
C ₂ H ₅ OH	Liquid-like	2.4·10 ⁻⁹	0.23·10 ⁻¹⁰	2.4·10 ⁻⁹	1.6·10 ⁻⁹	3.1·10 ⁻¹⁰
	Solid-like I				1·10 ⁻⁷	
	Solid-like II				4·10 ⁻⁹	
H ₂ O	Liquid-like	1.8·10 ⁻¹⁰			1.8·10 ⁻¹⁰	3.5·10 ⁻¹⁰
	Solid-like I	3·10 ⁻⁸			3·10 ⁻⁸	
	Solid-like II	7·10 ⁻⁹			7·10 ⁻⁹	
CH ₃ CN	Liquid-like	5·10 ⁻¹⁰			5·10 ⁻¹⁰	1.2·10 ⁻⁹
	Solid-like I	8·10 ⁻⁸			8·10 ⁻⁸	
	Solid-like II	4·10 ⁻⁹			4·10 ⁻⁹	
X-ОГ		Моделирование				Расчет по формуле (5)
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	4.8·10 ⁻¹⁰			4.8·10 ⁻¹⁰	-
	Solid-like I	8.3·10 ⁻⁸ *			8.3·10 ⁻⁸	
C ₂ H ₅ OH	Liquid-like	1.5·10 ⁻¹⁰			1.5·10 ⁻¹⁰	-
	Solid-like I	8.3·10 ⁻⁸ *			8.3·10 ⁻⁸	
H ₂ O	Liquid-like	-			-	-
	Solid-like I	1.1·10 ⁻⁸			1.1·10 ⁻⁸	
CH ₃ CN	Liquid-like	5.6·10 ⁻¹⁰			5.6·10 ⁻¹⁰	-
	Solid-like I	8.3·10 ⁻⁸ *			8.3·10 ⁻⁸	

1) Времена вращательной корреляции ТЕМПО в твердых фракциях (solid-like II) всех жидкостей, интеркалированных в X-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 X-ОГ были определены приближенно (отмечены звездочками).

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

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

Температурные зависимости времени вращательной корреляции ТЕМПО, локализованных в жидкоподобных фракциях интеркалированной воды, ацетонитрила, метанола и этанола представлены на рисунке 37. Видно, что микровязкость всех интеркалированных жидкостей слабо зависит от температуры в изученном интервале. Нужно отметить, что в образцах, содержащих 100% интеркалированной жидкости, триплетные компоненты присутствуют в спектрах ЭПР до температур 240-250К для всех наблюдаемых жидкостей. При более низких температурах компоненты в спектрах отсутствуют, и достоверное определение времени вращательной корреляции невозможно.

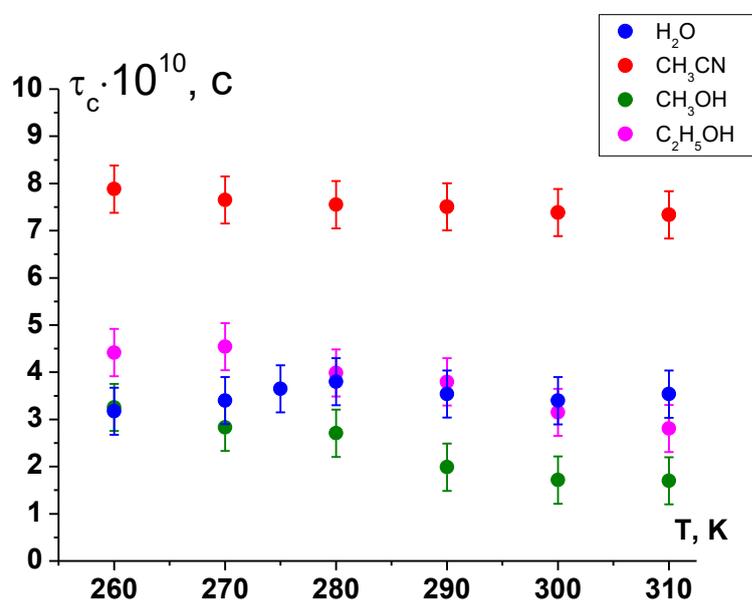


Рисунок 37. Температурные зависимости времени вращательной корреляции, рассчитанные по формуле (5) для зондов ТЕМПО, локализованных в жидкоподобных фракциях интеркалированной воды (синий), ацетонитрила (красный), метанола (зеленый) и этанола (черный).

Результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что полярные жидкости в межплоскостном пространстве ОГ сосуществуют в виде трех фракций, существенно различающихся по молекулярной подвижности (микровязкости); времена вращательной корреляции спиновых зондов в этих фракциях различаются на порядки. На основании этого можно предположить, что интеркалированные молекулы, находящиеся в различных фракциях, характеризуются разными значениями энергии взаимодействия с поверхностью окисленных плоскостей графена. Следует также отметить, что жидкоподобная фракция появляется в образцах с высокой степенью насыщения жидкостью (более

70-80% для Х-ОГ и более 90% для Б-ОГ), тогда как в малонасыщенных образцах присутствуют только твердые фракции интеркалированных веществ. Это наблюдение согласуется с результатами Бухштайнера, полученными в работе [13] для воды.

Как отмечается в ряде работ [133,134], при низком содержании интеркалированной жидкости молекулы движутся медленно из-за сильного взаимодействия с кислородсодержащими группами ОГ. При увеличении количества интеркалята молекулы должны слабее взаимодействовать с поверхностными группами ОГ и двигаться быстрее. Однако в этом случае можно было бы наблюдать непрерывное изменение подвижности зондов с увеличением степени насыщения образцов. В действительности, спектры ЭПР явно свидетельствуют о наличии трех типов интеркалированных веществ с различной подвижностью.

Результаты проведенных экспериментов можно интерпретировать следующим образом. В настоящее время, как экспериментально с помощью ПЭМ [11], так и теоретически с помощью расчетов DFT [179,180], установлено, что кислородсодержащие группы неравномерно распределены на окисленных графеновых плоскостях - они имеют тенденцию к агрегации. По этой причине в ОГ могут существовать три типа областей в межплоскостном пространстве, которые в работе [180] были обозначены как “углерод-углеродные” (C-C), “углерод-кислородные” (C-O) и “кислород-кислородные” (O-O) области (рисунок 38).

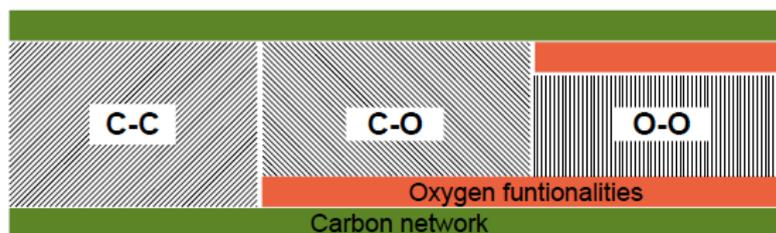


Рисунок 38. Характерные области в модельных структурах ОГ [180].

Интеркалированные молекулы, расположенные в O-O и C-O областях, взаимодействуют друг с другом, а также с кислородсодержащими группами, в

результате чего их подвижность может быть затруднена. Можно предположить, что молекулы в этих областях образуют твердые фракции, наблюдающиеся в экспериментах. Фракция, локализованная в О-О-области, должна обладать меньшей подвижностью, чем фракция, локализованная в С-О-области, вследствие взаимодействия с большим количеством кислородсодержащих групп. По этой причине в экспериментах можно наблюдать две твердые фракции с различной подвижностью. Интеркалированные молекулы, расположенные в С-С-областях, взаимодействуют только с идентичными молекулами. В таком случае подвижность интеркалята близка к подвижности свободной жидкости - это жидкоподобная фракция, которая наблюдалась в наших экспериментах.

Предложенная гипотеза подтверждается тем, что при низкой насыщенности в образцах наблюдаются только твердые фракции. Жидкоподобная фракция проявляется в виде сигнала ЭПР при высокой степени насыщения. Действительно, в работе Бана и соавторов сообщается [180], что молекулы воды должны занимать в основном О-О- и С-О-области из-за сильного взаимодействия с гидроксильными и эпоксидными группами. Рассчитанная теплота адсорбции составила 70-90 кДж/моль. Дальнейшее заполнение С-С-областей приводит к уменьшению этой величины до 50 кДж/моль. С этой точки зрения можно объяснить и экспериментально наблюдаемую температурную зависимость соотношения жидкоподобной и твердой фракций (см. рисунок 33в).

Косвенным подтверждением предложенной выше гипотезы может служить больший относительный вклад жидкоподобной фракции в Х-ОГ по сравнению с Б-ОГ, несмотря на то, что эти материалы имеют одинаковую степень окисления (см. таблицу 1). Талызин и др. [3] показали, что кислородсодержащие группы в Б-ОГ распределены более однородно по оксиграфеновым слоям. Напротив, в Х-ОГ они распределены менее однородно и образуют графеновые области нанометрового размера. Следовательно, площадь С-С-областей в Х-ОГ должны быть больше, а образцы, содержащие интеркалят, должны характеризоваться наличием большего количества жидкоподобного интеркалированного вещества.

Удивительно, что наименьшей подвижностью (максимальной 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. Единственным параметром изученных полярных жидкостей, который коррелирует с микровязкостью жидкоподобной фракции внутри ОГ, является дипольный момент. Дипольные моменты ацетонитрила, воды, метанола и этанола составляют 3.93, 1.85, 1.70 и 1.69 соответственно. Наблюдаемая корреляция согласуется с данными работы [180], указывающими на доминирующую роль дипольных взаимодействий для интеркалированных в ОГ молекул воды.

Таким образом, 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 температуры образца, синтетической предыстории материала, степени насыщенности материала жидкостью, а также природы жидкости. По нашему мнению, различные фракции локализованы в межплоскостных галереях с разной степенью окисленности.

ГЛАВА 5. ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ МАЛОПОДВИЖНОГО АЦЕТОНИТРИЛА В МЕЖПЛОСКОСТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ОКСИДА ГРАФИТА

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [181]¹.

В спектрах ЭПР образцов, содержащих ацетонитрил в количестве от 70 до 90% относительно величины равновесной сорбции, отсутствуют триплетные компоненты, соответствующие высокоподвижным зондам. Таким образом, интеркалированный ацетонитрил в данных образцах при 298К имеет низкую молекулярную подвижность.

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: 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 [181]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Аствацатурова Д.А. составил 65%.

Если твердая фракция имеет кристаллическую структуру, все зонды должны располагаться на внутренней поверхности ОГ вследствие эффекта “высаливания” – энергетически зондам выгоднее выйти из кристаллизующейся среды и образовать отдельную фазу [62]. Именно так ведет себя раствор ТЕМПО в свободном ацетонитриле; при замораживании образца в спектре ЭПР наблюдается широкий синглет, соответствующий магнитно-концентрированному веществу. Если интеркалированный ацетонитрил представляет собой стеклообразную среду, часть зондов может находиться внутри стеклообразного ацетонитрила. В таком случае сигнал малоподвижных зондов представляет собой сумму двух сигналов: сигнала зондов, локализованных в малоподвижном интеркалированном ацетонитриле, и сигнала зондов, сорбированных на внутренней поверхности ОГ.

Из рисунка 39а видно, что расстояние между низкопольной и высокопольной компонентами (ΔB) в спектрах ЭПР ТЕМПО в вакуумированном образце Б-ОГ и в образце “Б-ОГ – CH_3CN (75%)” различаются незначительно, однако для образца “Б-ОГ – CH_3CN (75%)” это расстояние немного меньше: 72.8 ± 0.1 Гс по сравнению с 74.0 ± 0.1 Гс для вакуумированного образца. Та же тенденция наблюдалась и для образца “Б-ОГ – CH_3CN (90%)”: 73.9 ± 0.1 Гс для вакуумированного образца и 73.1 ± 0.1 Гс для образца, содержащего ацетонитрил. Из рисунка 39б следует, что в широком температурном диапазоне величина ΔB для образца, содержащего ацетонитрил, всегда превышает величину ΔB для вакуумированного образца. Это наблюдение позволяет предположить, что в образце, содержащем ацетонитрил, часть зондов локализована в интеркаляте и вращательная подвижность этих радикалов выше, чем подвижность радикалов, сорбированных на внутренней поверхности ОГ. Следует отметить, что в обоих случаях время вращательной корреляции оказывается не менее $2 \cdot 10^{-6}$ с. К сожалению, чувствительность формы спектра ЭПР, зарегистрированного в X-диапазоне (частота микроволнового излучения 9.8 ГГц), оказывается недостаточной для разделения двух типов медленных движений зондов.

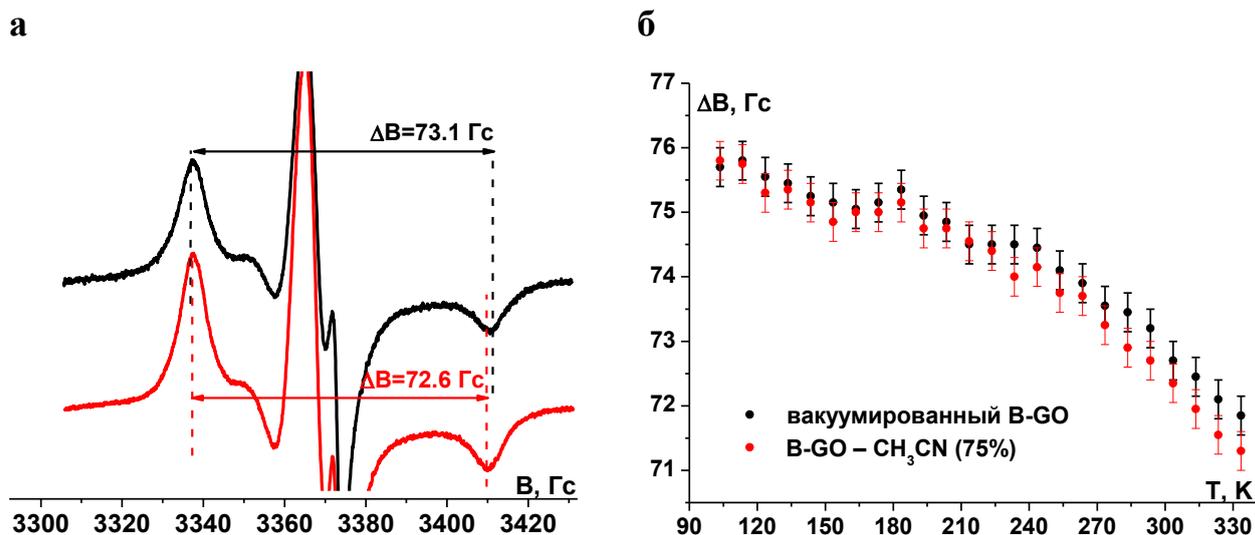


Рисунок 39. Спектр ЭПР ТЕМПО в вакуумированном Б-ОГ (черный) и в образце Б-ОГ- CH_3CN -ТЕМПО (75%) (красный). Спектры зарегистрированы при 298К (а); температурная зависимость величины ΔB для вакуумированного образца и образца, содержащего ацетонитрил (б).

С целью выяснить, в каком фазовом состоянии находится твердый интеркалированный ацетонитрил, было решено использовать импульсный метод ЭПР в варианте электронного спинового эха (ЭСЭ), который чувствителен к колебаниям зонда относительно положения равновесия на малый угол ($\sim 1^\circ$). Такие колебания описывают в рамках движений молекулы в ангармоническом потенциале, которые происходят вследствие случайных (стохастических) переходов между колебательными уровнями или между близко расположенными равновесными состояниями молекулы [182]. Подобные колебания зонда называют стохастическими либрациями. Метод ЭСЭ чувствителен к временам релаксации парамагнитных частиц, которые зависят от локального окружения радикала.

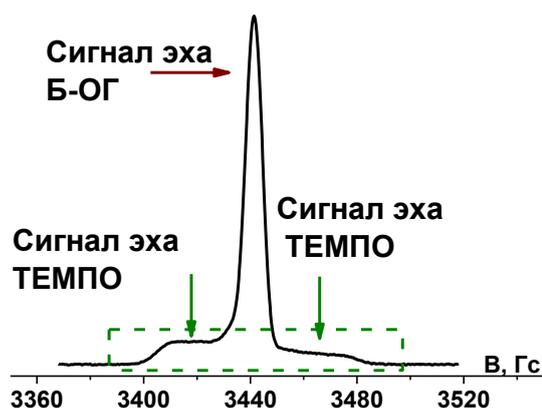


Рисунок 40. Спектр ЭСЭ вакуумированного образца Б-ОГ, содержащего спиновый зонд ТЕМПО. Спектр зарегистрирован при 298К.

На рисунке 40 показан спектр ЭСЭ вакуумированного порошка Б-ОГ, содержащего радикал ТЕМПО. Спектр ЭСЭ изучаемого образца представляет собой классический спектр поглощения, состоящий 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 40 зеленой пунктирной линией.

Интенсивность сигнала спинового эха уменьшается при увеличении времени задержки между импульсами. Это происходит вследствие процессов спиновой релаксации, которые вызваны стохастическими флуктуациями магнитно-резонансных параметров частицы, которые, в свою очередь, вызваны либрациями зондов. Наиболее быстро с ростом времени задержки между импульсами уменьшаются в интенсивности самые анизотропные части спектра ЭСЭ, а именно низкопольная и высокопольная. Нужно заметить, что интенсивность сигнала ЭСЭ при фиксированном времени задержки между импульсами определяется, в том числе, спин-решеточной релаксацией и вращением метильных групп нитроксильного радикала.

Как правило, для количественного описания либраций, спектры ЭСЭ нормируют на интенсивность центральной компоненты ($m_l=0$), являющейся изотропной с точки зрения вклада в ее форму и положение магнитно-резонансных параметров. Данный способ позволяет исключить из рассмотрения изотропную составляющую. Далее получают зависимость отношения интенсивности спектра ЭСЭ в анизотропной точке спектра (высокопольная компонента) к интенсивности в изотропной точке (центральная компонента) от времени задержки. Из этой зависимости получают параметр $\langle \alpha^2 \rangle \cdot \tau_c$, в котором $\langle \alpha^2 \rangle$ - средний квадрат угла отклонения от положения равновесия, (рад.), τ_c – время вращательной корреляции зонда, (с). Для того, чтобы учесть влияние на форму спектра ЭСЭ только

молекулярных либраций, необходимо учесть спин-решеточную релаксацию и вращение метильных групп.

Время спин-решеточной релаксации T_1 для вакуумированного образца составило 220 мкс при 100К, а для образца, содержащего ацетонитрил – 393 мкс при 100К (рисунок 41). Время релаксации для двух образцов значительно различается, а потому можно утверждать, что зонды в образце, содержащем 75% жидкости, локализованы как на поверхности окисленных графеновых слоев, так и в малоподвижном ацетонитриле. Кроме того, измеренные времена продольной спиновой релаксации значительно превышают задержку между импульсами τ , максимальное значение которой в экспериментах составляет 720 нс. Это означает, что механизм продольной релаксации не будет оказывать влияния на форму линии спектров ЭСЭ в изучаемой системе.

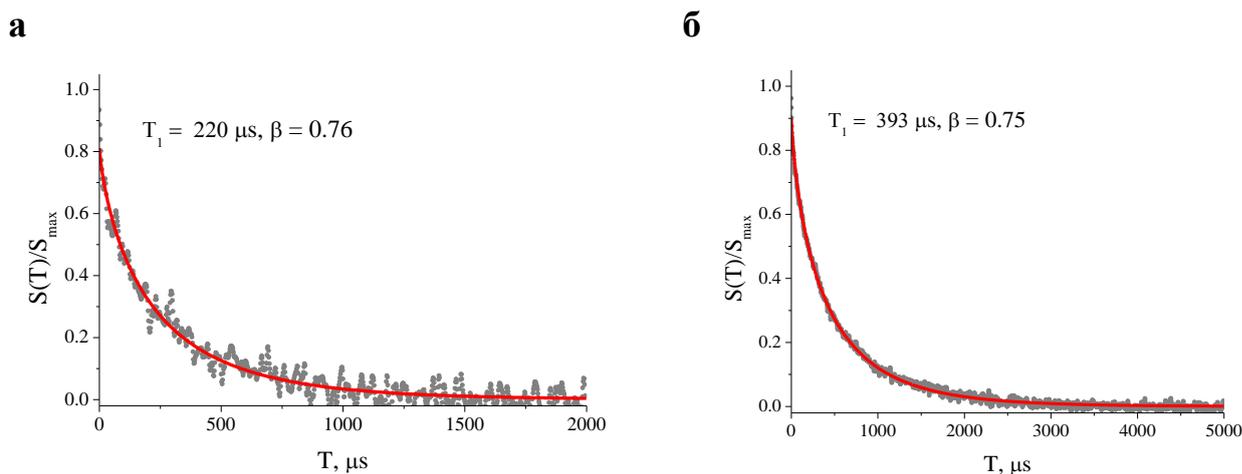


Рисунок 41. Экспериментальные кривые восстановления продольной намагниченности (серые точки) для нитроксильных радикалов ТЕМПО и их теоретическое описание (красные линии) в вакуумированном образце Б-ОГ (а) и в образце “Б-ОГ – $\text{CH}_3\text{CN}(75\%)$ ” (б). Оптимальные параметры моделирования (T_1 , β) приведены на рисунках. Восстановление продольной намагниченности проводили при 100К.

Вращение метильных групп вносит изотропный вклад в спектр ЭСЭ, то есть одинаково влияет на интенсивность сигнала ЭСЭ в каждой точке спектра, а потому будет одинаково влиять на форму спектра как вакуумированного образца, так и образца, содержащего ацетонитрил.

На рисунке 42 показано, как зависит форма спектра ЭСЭ от времени задержки между импульсами τ . Видно, что для вакуумированного образца форма линии

практически неизменна при варьировании τ (рисунок 42а). Это означает, что зонды иммобилизованы и не совершают молекулярных либраций. Нужно заметить, что форма спектра ЭСЭ для вакуумированного образца не зависит от параметра τ при всех температурах в интервале 75-227К. В то же время, форма спектра ЭСЭ образца, содержащего 75% ацетонитрила, зависит от величины задержки между импульсами (рисунок 42б). 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.

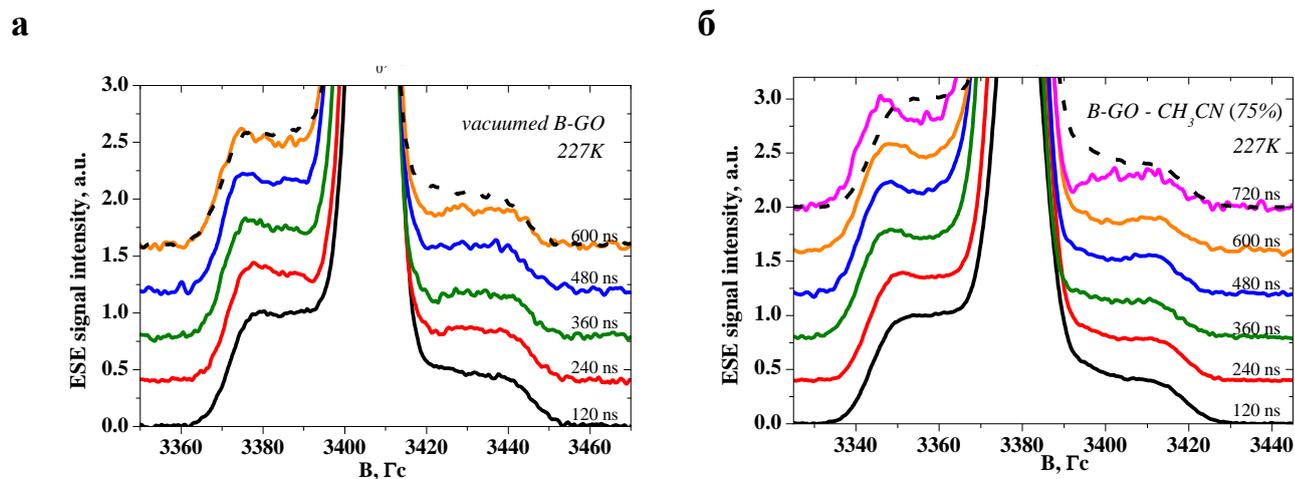


Рисунок 42. Спектр ЭСЭ вакуумированного образца (а); спектр ЭСЭ образца, содержащего 75% ацетонитрила (б).

Для получения параметра $\langle \alpha^2 \rangle \cdot \tau_c$ был использован подход, основанный на измерении характерных величин L и L'' , показанных на спектре ЭСЭ на рисунке 43. Данную процедуру, подробно описанную в [183,184], применяли вследствие невозможности нормировки спектра ЭСЭ на интенсивность центральной компоненты, поскольку на центральную компоненту сигнала ТЕМПО накладывается интенсивный собственный сигнал Б-ОГ.

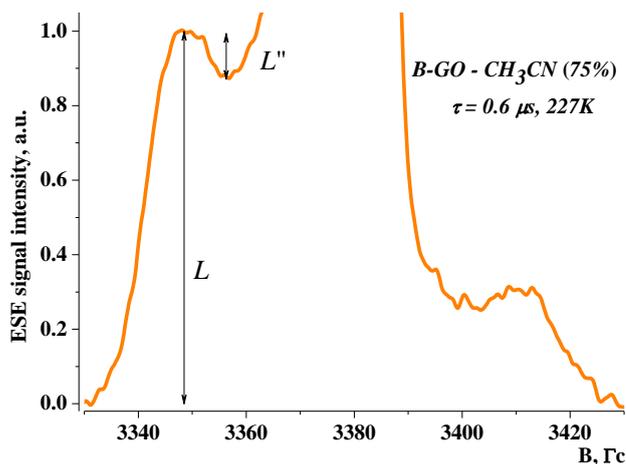


Рисунок 43. Спектр ЭСЭ образца, содержащего 75% ацетонитрила. Стрелками показаны измеряемые интенсивности – L и L'' , соответственно.

Для каждой температуры была измерена зависимость параметра L''/L от τ . Данная зависимость линейна (рисунок 44), и тангенс угла наклона соответствует величине $\langle \alpha^2 \rangle \cdot \tau_c$.

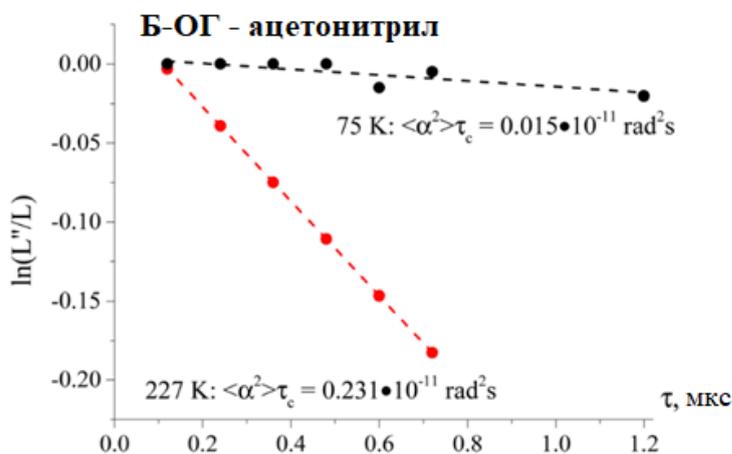


Рисунок 44. Зависимость отношения L''/L от времени задержки между импульсами в полулогарифмических координатах для образца “Б-ОГ – CH₃CN (75%)” при 75K и 227K.

На рисунке 45 показана температурная зависимость параметра $\langle \alpha^2 \rangle \cdot \tau_c$, отражающего либрационную подвижность зондов, для вакуумированного образца и для образца, содержащего 75% ацетонитрила.

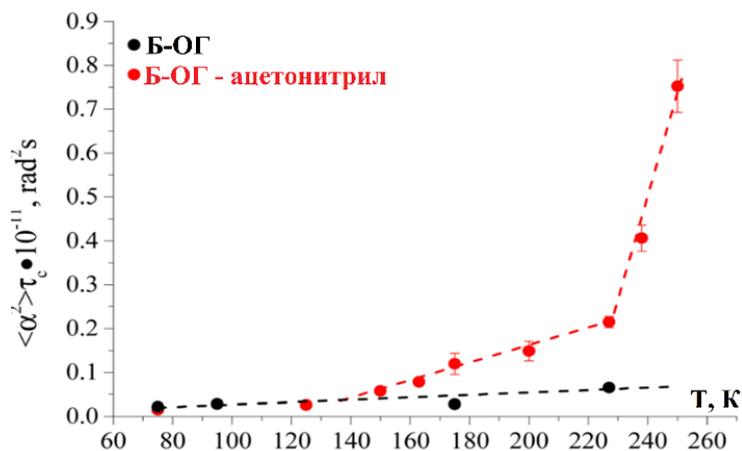


Рисунок 45. Температурная зависимость интенсивности либраций для вакуумированного образца (черные точки); образца, содержащего 75% ацетонитрила (красные точки); 100% ацетонитрила (синие точки).

Видно, что на начальном участке температурной зависимости, вплоть до $135 \pm 5 \text{K}$, интенсивность либраций слабо зависит от температуры для двух образцов – зонды практически не совершают молекулярных движений, однако после 135K 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. Также наличие в межплоскостном пространстве ацетонитрила приводит к увеличению межплоскостного расстояния, что дает возможность молекулам зондов совершать колебания. 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 хорошо известно для стеклюющихся веществ, таких как этанол [150], дибутилфталат [185], *орто*-терфинил [186], или для ионных жидкостей [185,187]. Для данных систем наблюдается усиление молекулярных либраций вблизи температуры стеклования T_g . Нужно заметить, что и в исследуемой системе температура, при которой наблюдается резкое увеличение молекулярной подвижности, близка к температуре плавления свободного ацетонитрила (229K). Мы полагаем, что для ацетонитрила, находящегося в ограниченном состоянии, более корректно назвать эту температуру температурой кроссовера. Эта величина определяется силой взаимодействия молекул жидкости с создающей ограниченное пространство поверхностью, а также свойствами самой

интеркалированной жидкости. На основании формы температурной зависимости интенсивности либраций, приведенной выше, можно сделать вывод, что малоподвижный интеркалированный ацетонитрил представляет собой стеклообразную среду.

Таким образом, методом импульсной спектроскопии ЭПР X-диапазона показано, что малоподвижная фракция интеркалированного в межплоскостное пространство ОГ ацетонитрила представляет собой неупорядоченное стеклообразное вещество, демонстрирующее динамический кроссовер при температуре около 229К.

ГЛАВА 6. ФАЗОВОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СИСТЕМЕ “Б-ОГ-АЦЕТОНИТРИЛ”. ВОПРОС О СПИНОВОМ ОБМЕНЕ В МЕЖПЛОСКОСТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ОКСИДА ГРАФИТА.

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [171,188]¹.

Известным является тот факт, что для образцов Б-ОГ, находящихся в избытке полярной жидкости, такой как, например, ацетонитрил, метанол, этанол, характерно фазовое превращение, которое связано с вхождением дополнительного количества жидкости в межплоскостное пространство при понижении температуры и увеличением межплоскостных расстояний [189–191]. Данное превращение является обратимым, имеет место температурный гистерезис. 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.

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:
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 [171]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Аствацатурова Д.А. составил 80%.
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 [188]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Аствацатурова Д.А. составил 80%.

Спектры ЭПР ТЕМПО в двух образцах набухшего Б-ОГ, показанные на рисунке 46, были зарегистрированы при температуре 228К - ниже температуры фазового превращения (255К), характерной для данной системы, и значительно ниже температуры плавления объемного ацетонитрила T_m (229К). Один образец содержал избыток объемного ацетонитрила (“ОЖ”, объемная жидкость), другой был приготовлен в ходе изопиестического насыщения и не содержал объемной жидкости (“ИЗ”, Изопиестический). При охлаждении образцов ниже 255К в межплоскостное пространство образца “ОЖ”, вошло дополнительное количество ацетонитрила и, таким образом, количество интеркалированного вещества увеличилось в два раза: 0.53 мг на 1 мг ОГ ниже температуры перехода (по результатам ДСК [16]) и 0.25 мг на 1 мг ОГ при комнатной температуре (изопиестическое насыщение с весовым контролем). В образце “ИЗ”, не содержащем избытка свободной жидкости, количество интеркалированного вещества при охлаждении не изменилось и составляло 0.25 мг на 1 мг ОГ. После охлаждения образцов ниже 229К свободный ацетонитрил в “ОЖ” образце кристаллизовался, и все зонды, ранее находившиеся в объемной жидкости, распределялись между интеркалированным ацетонитрилом и внутренней поверхностью ОГ. Как обсуждалось выше, зонды ТЕМПО не могут существовать в кристаллическом ацетонитриле. Для наглядности, схема эксперимента приведена на рисунке 46.

На рисунке 46 показаны спектры ЭПР образцов “ОЖ” и “ИЗ”, зарегистрированные при температуре 228К. Видно, что в спектре ЭПР первого образца, содержащего дополнительное количество ацетонитрила в межплоскостном пространстве, наблюдается сигнал высокоподвижных зондов, следовательно, в межплоскостном пространстве ОГ при температуре 228К присутствует жидкоподобный ацетонитрил. Напротив, в спектре ЭПР второго образца, не содержащего дополнительного ацетонитрила, сигнал высокоподвижных зондов не проявляется в спектре; следовательно, в данном образце жидкоподобный ацетонитрил отсутствует. Следует отметить, что жидкоподобная фракция интеркалята в образце “ОЖ” наблюдается при температурах значительно ниже температуры плавления объемного ацетонитрила.

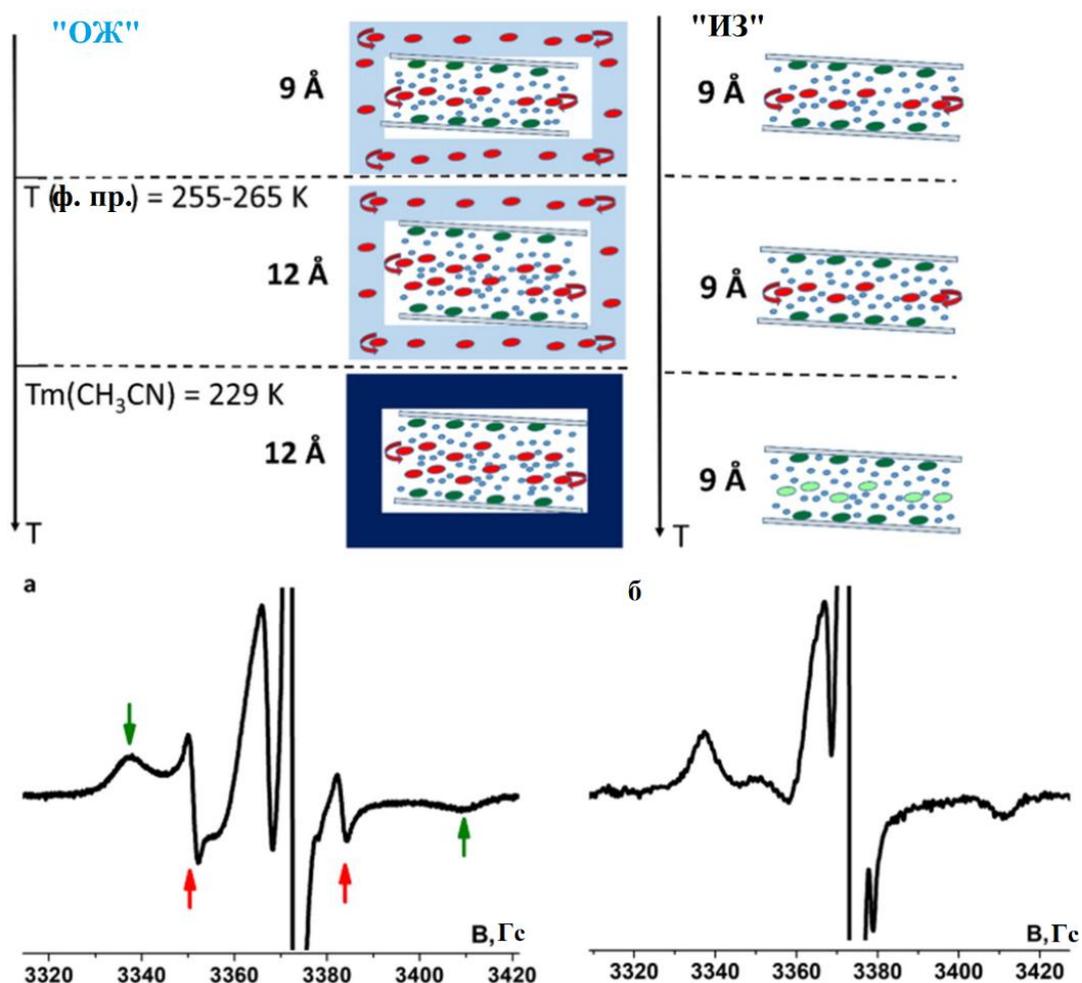


Рисунок 46. Спектры ЭПР образцов, содержащих 0.25 мг (а) и 0.53 мг (б) интеркалированного ацетонитрила на 1 мг Б-ОГ. Оба спектра зарегистрированы при 228К. Синие точки – молекулы ацетонитрила, зеленые овалы – зонды ТЕМПО, сорбированные на внутренней поверхности ОГ, красные овалы – зонды ТЕМПО, находящиеся в интеркалированном ацетонитриле. Красные и зеленые стрелки показывают компоненты сигналов зондов с высокой и низкой вращательной подвижностью, соответственно.

На рисунке 47а показано, как с температурой меняется спектр ЭПР ТЕМПО в образце, содержащем дополнительное количество интеркалированного ацетонитрила (образец “ОЖ”) при температурах, ниже температуры плавления объемного ацетонитрила.

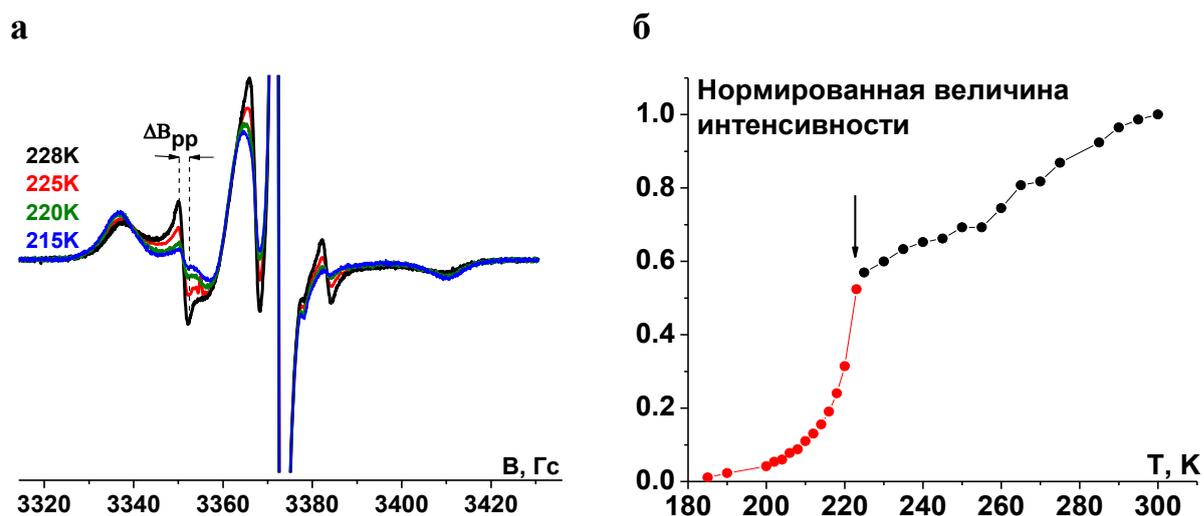


Рисунок 47. Спектры ЭПР ТЕМПО в образце, содержащем 0.53 мг интеркалированного ацетонитрила на 1 мг Б-ОГ (а); температурная зависимость интегральной интенсивности низкопольной компоненты сигнала, соответствующего высокоподвижным зондам, скорректированной с учетом закона Кюри (б).

Видно, что сигнал зондов, локализованных в жидкоподобном ацетонитриле, уменьшается с понижением температуры и полностью исчезает ниже $\sim 180\text{K}$. Можно предложить два объяснения этого явления. Первое объяснение состоит в том, что, по причине сильной температурной зависимости константы сорбции зондов, определяющей распределение парамагнитных частиц между интеркалятом и поверхностью ОГ, при понижении температуры уменьшается количество радикалов в жидкоподобном интеркаляте. Второе возможное объяснение связано с уменьшением относительного количества жидкоподобной фракции при охлаждении образца. Чтобы дискриминировать эти два предположения, была зарегистрирована температурная зависимость интегральной интенсивности низкопольной компоненты триплетного сигнала для образца, содержащего большой избыток свободного ацетонитрила в широком температурном диапазоне (рисунок 47б). Наблюдаемая зависимость отражает уменьшение количества зондов, находящихся в свободном ацетонитриле и в жидкоподобном интеркаляте. При температурах выше температуры плавления ацетонитрила (229K) система содержит большое количество свободного ацетонитрила и сигнал высокоподвижных зондов представляет собой, главным образом, сигнал зондов, находящихся в свободной жидкости. В этом случае температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала отражает температурную зависимость

константы сорбции. При температурах ниже 229К наблюдаемый сигнал представляет собой сигнал зондов, находящихся в жидкоподобном ацетонитриле, локализованном в межплоскостном пространстве. В таком случае температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала отражает как температурную зависимость константы сорбции, так и уменьшение количества жидкоподобной фракции при охлаждении. Гораздо более сильная температурная зависимость интегральной интенсивности компоненты высокоподвижных зондов ниже 229К позволяет сделать вывод об уменьшении количества жидкоподобной фракции при понижении температуры. Поэтому можно предположить, что при охлаждении образца жидкоподобный интеркалированный ацетонитрил переходит в твердое вещество. Согласно формуле (5), время вращательной корреляции τ_c зонда ТЕМПО в жидкоподобном интеркалированном ацетонитриле образца ОЖ изменяется от $4.4 \cdot 10^{-10}$ с при 228К до $1.1 \cdot 10^{-9}$ с при 217К.

Интересной находкой настоящей работы стал тот факт, что ширина линии триплетного сигнала, соответствующего зондам, локализованным в интеркалированной жидкоподобной фракции, не меняется 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. В качестве иллюстрации, на рисунке 48 показаны изменения ширины линии для образцов “ИЗ” и “ОЖ” в широком температурном интервале.

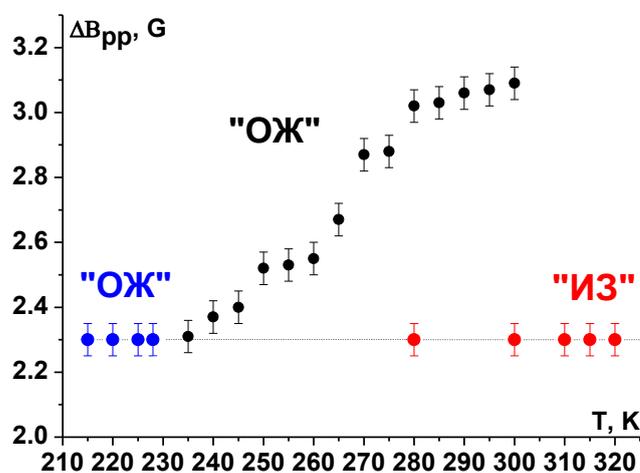


Рисунок 48. Температурная зависимость ширины линии низкопольной компоненты высокоподвижных зондов (ΔB_{pp}) в образцах “ИЗ” и “ОЖ”. Черные и синие точки для образца “ОЖ” соответствуют температурам выше и ниже температуры замерзания свободного ацетонитрила, соответственно.

Данное наблюдение может означать, что Гейзенберговский спиновый обмен между зондами, локализованными в интеркалированной жидкости, сильно заторможен. Действительно, спиновый обмен обычно описывается в терминах бимолекулярной реакции между парамагнитными молекулами, находящимися в разных зеемановских состояниях. Такое взаимодействие заключается в перекрывании орбиталей неспаренных электронов, что приводит к обмену спиновыми состояниями, и уменьшению их времени жизни, а значит, к уширению линий спектра ЭПР. Влияние спинового обмена на форму спектра подробно описано в работах [178,192]. При понижении температуры трансляционная диффузия радикалов замедляется, что приводит к уменьшению частоты столкновений парамагнитных молекул и выражается в сужении линий спектров ЭПР. В случае образца “ОЖ” зависимость приведена для двух температурных интервалов – выше и ниже температуры замерзания свободного ацетонитрила (T_{fr}). Поскольку при понижении температуры ацетонитрил имеет свойство переохлаждаться и реально замерзает ниже температуры плавления $T_m=229K$, более корректно ввести отдельное обозначение для температуры замерзания ацетонитрила - T_{fr} (freezing). Необходимо отметить, что момент замерзания ацетонитрила надежно фиксируется по резкому увеличению добротности резонатора спектрометра (в среднем от 2000 до 9000). Видно, что ширина низкочастотной компоненты триплетного сигнала ΔV_{pp} (рисунок 47а) для образца “ОЖ” при температурах выше T_{fr} изменяется в соответствии с теорией спинового обмена. В спектрах ЭПР образца “ИЗ”, как и в спектрах образца “ОЖ” ниже температуры T_{fr} , не наблюдается уширения линий, вызванного спиновым обменом. На основании этих фактов можно предположить, что спиновый обмен между зондами в жидкоподобном ацетонитриле в межплоскостном пространстве ОГ сильно затруднен. Таким образом, спектры ЭПР спиновых зондов в интеркалированном ацетонитриле не могут быть искажены спиновым обменом в диапазоне концентраций $(5-10) \cdot 10^{15}$ парамагнитных молекул на 1 мг ОГ. Следует отметить, что при замерзании внешней жидкости все зонды, ранее локализованные в ней, распределяются между интеркалированной жидкостью и внутренней поверхностью ОГ. Это приводит к существенному увеличению концентрации зондов в интеркаляте, но даже при таких условиях не наблюдается спин-обменного

уширения линий. Возможное объяснение заключается в том, что межплоскостное пространство ОГ представляет собой двумерное пространство, и для зондов оказываются возможны столкновения только в плоскости, тогда как в объемном ацетонитриле для столкновений доступны все направления.

Для подтверждения факта, что гейзенберговский спиновый обмен в интеркалированной жидкости сильно затруднен, в качестве уширяющих агентов были использованы парамагнитные ионы никеля Ni^{2+} ($S = 1$) [193]. Ионы никеля (II) не демонстрируют сигнала ЭПР из-за малых времен релаксации, но при этом значительно уширяют линии спектров ЭПР нитроксильных радикалов за счет спин-обменного взаимодействия (см. рисунок 49б). Можно ожидать, что эффективность этого процесса в интеркалированной жидкости должна быть значительно ниже, чем в свободной жидкости. В таком случае, в присутствии ионов Ni^{2+} ширина линии сигнала ЭПР ТЕМПО в свободном ацетонитриле будет увеличиваться, а линии спектра ЭПР ТЕМПО в интеркалированном ацетонитриле не изменят свою форму. При таких условиях при высокой концентрации никеля можно было бы добиться полного исчезновения спектра зондов, находящихся в свободной жидкости, и наблюдать спектр ЭПР зондов, локализованных только в интеркалированном ацетонитриле, при комнатной температуре. Однако это простое предположение не подтвердилось.

На рисунке 49а представлены изменения спектра ЭПР образца “ОЖ” с увеличением количества частиц Ni^{2+} . Интересно, что ширина компонент спектра не зависит от концентрации ионов никеля, но интенсивность компонент заметно уменьшается с увеличением количества Ni^{2+} в системе. Для сравнения, на рисунке 49б продемонстрировано изменение формы спектров ЭПР зондов ТЕМПО в свободном ацетонитриле с увеличением концентрации никеля. На основании экспериментальных наблюдений можно предположить, что зонды, демонстрирующие триплетный сигнал ЭПР образца “ОЖ” находятся не в свободном ацетонитриле, где спиновый обмен сильно проявляется, а в интеркалированной жидкости. Действительно, ширина линии образца, содержащего $3.3 \cdot 10^{16}$ частиц Ni^{2+} , равна ~ 2.3 Гс и не меняется с температурой. В то же время температурная зависимость ширины линии для образца “ОЖ”,

содержащего $6 \cdot 10^{15}$ ионов Ni^{2+} , отражает сильное обменное взаимодействие. Вероятно, в последнем случае преобладающая часть радикалов ТЕМПО локализована в неинтеркалированном (свободном) ацетонитриле.

Как видно из рисунка 49а, интенсивность широкого сигнала, соответствующего радикалам ТЕМПО, сорбированным на внутренней поверхности ОГ, уменьшается с увеличением числа частиц Ni^{2+} в системе. Мы интерпретируем это как проявление спин-обменных и диполь-дипольных взаимодействий между нитроксильными радикалами и ионами никеля, сорбированными на окисленных графеновых плоскостях.

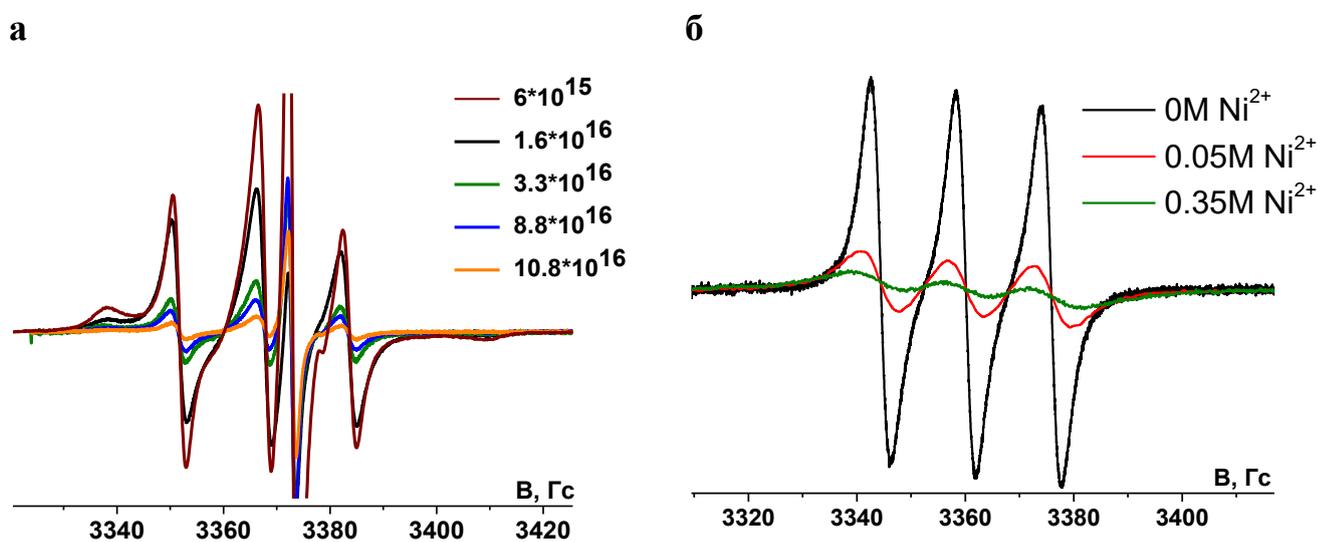


Рисунок 49. Зависимость интенсивности спектра ЭПР образца “ОЖ” от содержания ионов Ni^{2+} (а); изменение спектра ЭПР ТЕМПО в растворе ацетонитрила с увеличением концентрации Ni^{2+} (б).

На основании вышеизложенных наблюдений можно сделать вывод, что введение ионов никеля в систему “ОГ – CH_3CN – ТЕМПО” приводит к перераспределению нитроксильных радикалов, а именно к их переходу из свободного ацетонитрила в интеркалированный. Другими словами, распределение спиновых зондов между интеркалированным и объемным ацетонитрилом зависит от количества добавленных ионов никеля. Вероятно, введение ионов Ni^{2+} способствует сорбции радикалов ТЕМПО на внутренней поверхности ОГ. Можно также ожидать взаимодействия между сорбированными частицами никеля и нитроксильными радикалами. Экспериментальные факты позволяют заключить, что использование ионов никеля позволяет наблюдать сигнал спиновых зондов в

интеркалированной жидкости для образца “ОЖ” при комнатной температуре. Полученные данные также подтверждают тот факт, что гейзенберговский спиновый обмен в межплоскостном пространстве ОГ сильно затруднен – даже введение дополнительного уширяющего агента не привело к изменению ширины линии.

Как было отмечено выше, в охлажденном образце “ОЖ” сигнал ЭПР высокоподвижных зондов, находящихся в незамерзшем жидкоподобном интеркаляте, регистрируется при температурах ниже T_{fr} и исчезает при температуре ниже 180К; в образце “ИЗ” данный сигнал при температурах ниже T_{fr} отсутствовал. Полученные данные были интерпретированы на основании превращения высокотемпературной фазы набухшего ОГ в низкотемпературную фазу, содержащую большее количество интеркалированного ацетонитрила [155,189]. Однако, в спектре ЭПР образца “ОЖ”, содержащего $8.5 \cdot 10^{16}$ ионов никеля ($7 \cdot 10^{15}$ ионов на 1 мг ОГ), сигнал высокоподвижных зондов отсутствует при температурах ниже T_{fr} . Таким образом, можно предположить, что введение ионов никеля приводит к отсутствию описанного выше фазового превращения. Для проверки этого предположения был проведен эксперимент по регистрации теплового эффекта фазового перехода методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Этот метод обычно используют для наблюдения фазовых переходов подобного типа [155,191]. Установлено, что на кривой ДСК, полученной для образца, содержащего ионы Ni^{2+} , отсутствует характерный эндотермический пик, который наблюдался на кривой для образца без никеля (рисунок 50). Следовательно, набухший образец ОГ, содержащий ионы никеля, не претерпевает фазового превращения.

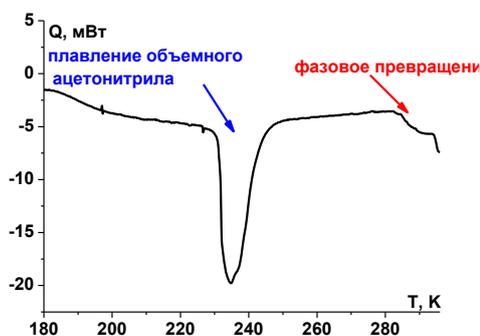


Рисунок 50. Кривая ДСК для образца “ОЖ” без Ni^{2+} . Красной стрелкой отмечен эндотермический пик, характерный для фазового превращения низкотемпературного набухшего ОГ в высокотемпературный.

Можно предположить, что двухвалентные положительно заряженные ионы никеля, находящиеся в межплоскостном пространстве ОГ, образуют связи с отрицательно заряженными кислородсодержащими группами, находящимися на противоположных плоскостях ОГ. В результате, формируется жесткая каркасная структура, препятствующая увеличению межплоскостного расстояния и вхождению в материал дополнительного количества жидкости. Известно, что относительное количество карбоксильных функциональных групп в ОГ невелико [194,195], поэтому можно предположить, что комплексообразование с ионами Ni^{2+} обеспечивается группами $-OH$ и $-C-O-C$. Расстояния $Ni-O$ в таких комплексах составляют около 1.9 \AA как для гидроксильной, так и для эпоксигруппы [196]. Таким образом, размер комплекса $-C-O-Ni-O-C-$ между плоскостями ОГ должен составлять около 7.0 \AA . Известно, что при фазовом превращении высокотемпературной структуры “ОГ – CH_3CN ” без ионов никеля в низкотемпературную, межплоскостные расстояния изменяются от 9.0 до 12.0 \AA [7], т.е. увеличиваются на три ангстрема. По-видимому, в материале, где окисленные графеновые плоскости соединены за счет связей с ионами никеля, такое набухание оказывается невозможным, что приводит к отсутствию фазового превращения в образце.

Таким образом, 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 $\sim 50K$. Введение в систему “Б-ОГ-ацетонитрил” ионов никеля (II) приводит к отсутствию фазового превращения высокотемпературного сольвата в низкотемпературный

Заключение

Подводя итоги работы, можно утверждать, что поставленные цели и задачи исследования выполнены. Метод ЭПР в варианте методики спинового зонда показал высокую чувствительность к молекулярной подвижности малых количеств низкомолекулярных полярных веществ интеркалированных в межплоскостное пространство ОГ. Установлено, что одновременно в межплоскостном пространстве ОГ могут сосуществовать три фракции интеркалированного вещества с различной подвижностью; вещества с промежуточной подвижностью не наблюдается. Соотношение между количеством фракций зависит от природы жидкости, синтетической предыстории материала, температуры образца и степени насыщенности ОГ полярной жидкостью. На основании проведённого исследования можно сформулировать следующие основные **результаты работы 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 сосуществовать три фракции интеркалированного вещества с различной молекулярной подвижностью. Соотношение количества высокоподвижной и низкоподвижных фракций зависит от природы жидкости, 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.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки

Полученные результаты могут служить фундаментальной основой для дальнейшего теоретического и практического исследования систем “ОГ - полярная жидкость”. Данные о молекулярной подвижности интеркалированных в межплоскостное пространство ОГ воды, ацетонитрила, метанола и этанола, а также о фазовом состоянии малоподвижного интеркалированного ацетонитрила могут являться теоретической основой для построения модели, описывающей термодинамические и кинетические особенности взаимодействия ОГ с полярными веществами, в частности, с молекулами воды и высших спиртов.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность своим научным руководителям д.х.н., г.н.с. Наталье Анатольевне Чумаковой и д.х.н., профессору Михаилу Яковлевичу Мельникову за переданные знания и опыт, внимание и всестороннюю поддержку. Также автор выражает благодарность д.х.н., профессору Андрею Харлампьевичу Воробьеву (Химический факультет МГУ) за помощь в проведении экспериментов, направленных на выяснение природы собственного сигнала ЭПР изучаемых материалов ОГ; д.х.н., профессору Сергею Андреевичу Дзюбе и к.х.н., н.с. Виктории Николаевне Сыряминой (Институт химической кинетики и горения имени Воеводского, Новосибирск) за проведение импульсных экспериментов ЭПР и обсуждение полученных результатов; м.н.с. Александру Валерьевичу Каплину, к.х.н. Анастасии Тихоновне Ребриковой и д.х.н., профессору Михаилу Валерьевичу Коробову (Химический факультет МГУ) за синтез и предоставление материалов ОГ, а также проведение экспериментов методом ДСК; д.х.н., профессору Георгию Михайловичу Жидомирову (Химический факультет МГУ) за советы и руководство в проведении квантово-химических расчетов; н.с., к.х.н. Олегу Игоревичу Громову (Химический факультет МГУ) за проведение квантово-химических расчетов методом связанных кластеров. Автор выражает большую благодарность и признательность всему коллективу кафедры Химической кинетики Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за помощь и поддержку.

Список литературы

- [1] Brodie B.C., On the atomic weight of graphite, *Phil. Trans.* 149 (1859) 249–259.
- [2] W. Hummers, R. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 208 (1958) 1339. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [3] A. V. Talyzin, G. Mercier, A. Klechikov, M. Hedenström, D. Johnels, D. Wei, D. Cotton, A. Opitz, E. Moons, Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials, *Carbon N. Y.* 115 (2017) 430–440. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.097>.
- [4] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 64 (2013) 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>.
- [5] A. Iakunkov, A. V. Talyzin, Swelling properties of graphite oxides and graphene oxide multilayered materials, *Nanoscale* 12 (2020) 21060–21093. <https://doi.org/10.1039/d0nr04931j>.
- [6] S. You, S.M. Luzan, T. Szabó, A. V. Talyzin, Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.018>.
- [7] A. V. Talyzin, A. Klechikov, M. Korobov, A.T. Rebrikova, N. V. Avramenko, M.F. Gholami, N. Severin, J.P. Rabe, Delamination of graphite oxide in a liquid upon cooling, *Nanoscale* 7 (2015) 12625–12630. <https://doi.org/10.1039/c5nr02564h>.
- [8] F. Barroso-Bujans, S. Cervený, A. Alegría, J. Colmenero, Sorption and desorption behavior of water and organic solvents from graphite oxide, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 3277–3286. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.023>.
- [9] A. V. Talyzin, T. Hausmaninger, S. You, T. Szabó, The structure of graphene oxide membranes in liquid water, ethanol and water-ethanol mixtures, *Nanoscale* 6 (2014) 272–281. <https://doi.org/10.1039/c3nr04631a>.
- [10] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4477–4482. <https://doi.org/10.1021/jp9731821>.
- [11] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, Determination of the

- Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4467–4472. <https://doi.org/10.1002/adma.201000732>.
- [12] M. V. Korobov, A. V. Talyzin, A.T. Rebrikova, E.A. Shilayeva, N. V. Avramenko, A.N. Gagarin, N.B. Ferapontov, Sorption of polar organic solvents and water by graphite oxide: Thermodynamic approach, *Carbon N. Y.* 102 (2016) 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.070>.
- [13] A. Lerf, A. Buchsteiner, J. Pieper, S. Schöttl, I. Dekany, T. Szabo, H.P. Boehm, Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1106–1110. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.031>.
- [14] P. Bala, B.K. Samantaray, S.K. Srivastava, Dehydration transformation in Ca-montmorillonite, *Bull. Mater. Sci.* 23 (2000) 61–67. <https://doi.org/10.1007/BF02708614>.
- [15] P. Bala, B.K. Samantaray, S.K. Srivastava, H. Haeuseler, Microstructural parameters and layer disorder accompanying dehydration transformation in Na-montmorillonite, *Zeitschrift Fur Krist.* 215 (2000) 235–239. <https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.4.235>.
- [16] A. V. Kaplin, A.T. Rebrikova, E.A. Eremina, N.A. Chumakova, N. V. Avramenko, M. V. Korobov, Sorption of Polar Sorbents into GO Powders and Membranes, *Membranes (Basel)*. 13 (2023) 1–12. <https://doi.org/10.3390/membranes13010053>.
- [17] S. You, B. Sundqvist, A. V. Talyzin, Enormous lattice expansion of hummers graphite oxide in alcohols at low temperatures, *ACS Nano* 7 (2013) 1395–1399. <https://doi.org/10.1021/nn3051105>.
- [18] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, M.A. Atieh, XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods, *Ceram. Int.* 45 (2019) 14439–14448. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165>.
- [19] A.M. Dimiev, S. Eigler, *Graphene Oxide*, Wiley, Chichester, 2013.
- [20] M. Mermoux, Y. Chabre, A. Rousseau, FTIR and ¹³C NMR study of graphite oxide, *Carbon N. Y.* 29 (1991) 469–474. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90216-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90216-6).

- [21] S.K. Srivastava, J. Pionteck, Recent advances in preparation, structure, properties and applications of graphite oxide, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 1984–2000. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10047>.
- [22] H. He, T. Riedl, A. Lerf, J. Klinowski, Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19954–19958. <https://doi.org/10.1021/jp961563t>.
- [23] D. López-Díaz, M. López Holgado, J.L. García-Fierro, M.M. Velázquez, Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 20489–20497. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06236>.
- [24] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Lett.* 8 (2008) 36–41. <https://doi.org/10.1021/nl071822y>.
- [25] S. Stankovich, R.D. Piner, X. Chen, N. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate), *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 155–158. <https://doi.org/10.1039/b512799h>.
- [26] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide, *Nat. Chem.* 1 (2009) 403–408. <https://doi.org/10.1038/nchem.281>.
- [27] A.M. Dimiev, L.B. Alemany, J.M. Tour, Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model, *ACS Nano* 7 (2013) 576–588. <https://doi.org/10.1021/nn3047378>.
- [28] U. Hoffmann, R. Holst, Über die Saurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd., *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* 72 (1939) 754–771.
- [29] G Ruess, Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd)., *Monatshefte Für Chemie Und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften* 76(3–5) (1946) 381–417.
- [30] W. Scholz, H.P. Boehm, Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie* 236 (1969) 327–340.
- [31] T. Nakajima, Y. Matsuo, Formation process and structure of graphite oxide, *Carbon*

- N. Y. 32 (1994) 469–475. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90168-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90168-6).
- [32] T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara, A new structure model of graphite oxide, *Carbon N. Y.* 26 (1988) 357–361. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(88\)90227-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(88)90227-8).
- [33] R. Muzyka, M. Kwoka, Ł. Smędowski, N. Díez, G. Gryglewicz, Oxidation of graphite by different modified Hummers methods, *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* 32 (2017) 15–20. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60102-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60102-1).
- [34] L. Ćirić, A. Sienkiewicz, D.M. Djokić, R. Smajda, A. Magrez, T. Kaspar, R. Nesper, L. Forró, Size dependence of the magnetic response of graphite oxide and graphene flakes - an electron spin resonance study, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 247 (2010) 2958–2961. <https://doi.org/10.1002/pssb.201000448>.
- [35] Majchrzycki, M.A. Augustyniak-Jabłokow, R. Strzelczyk, M. Maćkowiak, Magnetic centres in functionalized graphene, *Acta Phys. Pol. A* 127 (2015) 540–542. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.540>.
- [36] M.A. Augustyniak-Jabłokow, K. Tadyszak, R. Strzelczyk, R. Fedaruk, R. Carmieli, Slow spin relaxation of paramagnetic centers in graphene oxide, *Carbon N. Y.* 152 (2019) 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.024>.
- [37] M.A. Augustyniak-Jabłokow, R. Fedaruk, R. Strzelczyk, Ł. Majchrzycki, Identification of a Slowly Relaxing Paramagnetic Center in Graphene Oxide, *Appl. Magn. Reson.* 50 (2019) 761–768. <https://doi.org/10.1007/s00723-018-1058-2>.
- [38] A. Diamantopoulou, S. Glenis, G. Zolnierkiwicz, N. Guskos, V. Likodimos, Magnetism in pristine and chemically reduced graphene oxide, *J. Appl. Phys.* 121 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4974364>.
- [39] A.M. Panich, A.I. Shames, N.A. Sergeev, Paramagnetic Impurities in Graphene Oxide, *Appl. Magn. Reson.* 44 (2013) 107–116. <https://doi.org/10.1007/s00723-012-0392-z>.
- [40] A.M. Danilenko, E.G. Boguslavsky, V.A. Nadolinny, S.A. Gromilov, I.A. Grigor'ev, E. Rejers, Intercalation Compounds of Fluorographite and Graphite Oxide with Spin Probes, *Appl. Magn. Reson.* 24 (2003) 225–232. <https://doi.org/10.1007/BF03166662>.

- [41] P. Stathi, D. Gournis, Y. Deligiannakis, P. Rudolf, Stabilization of Phenolic Radicals on Graphene Oxide: An XPS and EPR Study, *Langmuir* 31 (2015) 10508–10516. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01248>.
- [42] L. Airić, A. Sienkiewicz, R. Gaál, J. Jaćimović, C. Vêju, A. Magrez, L. Forró, Defects and localization in chemically-derived graphene, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 86 (2012) 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195139>.
- [43] B. Kartick, S.K. Srivastava, Simple facile route for the preparation of graphite oxide and graphene, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 8586–8592. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4959>.
- [44] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature* 448 (2007) 457–460. <https://doi.org/10.1038/nature06016>.
- [45] G. Ceriotti, A.Y. Romanchuk, A.S. Slesarev, S.N. Kalmykov, Rapid method for the purification of graphene oxide, *RSC Adv.* 5 (2015) 50365–50371. <https://doi.org/10.1039/c5ra07604h>.
- [46] C.H. Tsou, Q.F. An, S.C. Lo, M. De Guzman, W.S. Hung, C.C. Hu, K.R. Lee, J.Y. Lai, Effect of microstructure of graphene oxide fabricated through different self-assembly techniques on 1-butanol dehydration, *J. Memb. Sci.* 477 (2015) 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.12.039>.
- [47] P. Sheath, M. Majumder, Flux accentuation and improved rejection in graphene-based filtration membranes produced by capillary-force-assisted self-assembly, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 374 (2016). <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0028>.
- [48] J.T. Robinson, M. Zalalutdinov, J.W. Baldwin, E.S. Snow, Z. Wei, P. Sheehan, B.H. Houston, Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices, *Nano Lett.* 8 (2008) 3441–3445. <https://doi.org/10.1021/nl8023092>.
- [49] J. Ma, D. Ping, X. Dong, Recent developments of graphene oxide-based membranes: A review, *Membranes (Basel)*. 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/membranes7030052>.

- [50] T.T. Wu, J.M. Ting, Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films, *Surf. Coatings Technol.* 231 (2013) 487–491.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.066>.
- [51] C. Chen, Q.H. Yang, Y. Yang, W. Lv, Y. Wen, P.X. Hou, M. Wang, H.M. Cheng, Self-assembled free-standing graphite oxide membrane, *Adv. Mater.* 21 (2009) 3007–3011. <https://doi.org/10.1002/adma.200803726>.
- [52] R.R. Nair, H.A. Wu, P.N. Jayaram, I. V. Grigorieva, A.K. Geim, Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes, *Science* (80-.). 335 (2012) 442–444. <https://doi.org/10.1126/science.1211694>.
- [53] A. Akbari, P. Sheath, S.T. Martin, D.B. Shinde, M. Shaibani, P.C. Banerjee, R. Tkacz, D. Bhattacharyya, M. Majumder, Large-area graphene-based nanofiltration membranes by shear alignment of discotic nematic liquid crystals of graphene oxide, *Nat. Commun.* 7 (2016) 1–12. <https://doi.org/10.1038/ncomms10891>.
- [54] M. Sun, J. Li, Graphene oxide membranes: Functional structures, preparation and environmental applications, *Nano Today* 20 (2018) 121–137.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.04.007>.
- [55] D. Cohen-Tanugi, J.C. Grossman, Mechanical strength of nanoporous graphene as a desalination membrane, *Nano Lett.* 14 (2014) 6171–6178.
<https://doi.org/10.1021/nl502399y>.
- [56] P. Su, F. Wang, Z. Li, C.Y. Tang, W. Li, Graphene oxide membranes: Controlling their transport pathways, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 15319–15340.
<https://doi.org/10.1039/d0ta02249g>.
- [57] H. Huang, Z. Song, N. Wei, L. Shi, Y. Mao, Y. Ying, L. Sun, Z. Xu, X. Peng, Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes, *Nat. Commun.* 4 (2013). <https://doi.org/10.1038/ncomms3979>.
- [58] F. Perreault, A. Fonseca De Faria, M. Elimelech, Environmental applications of graphene-based nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 5861–5896.
<https://doi.org/10.1039/c5cs00021a>.
- [59] Z.Y. Sui, Y. Cui, J.H. Zhu, B.H. Han, Preparation of Three-dimensional graphene

- oxide-polyethylenimine porous materials as dye and gas adsorbents, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 9172–9179. <https://doi.org/10.1021/am402661t>.
- [60] P. Sun, Q. Chen, X. Li, H. Liu, K. Wang, M. Zhong, J. Wei, D. Wu, R. Ma, T. Sasaki, H. Zhu, Highly efficient quasi-static water desalination using monolayer graphene oxide/titania hybrid laminates, *NPG Asia Mater.* 7 (2015). <https://doi.org/10.1038/am.2015.7>.
- [61] D. Janwery, F.H. Memon, A.A. Memon, M. Iqbal, F.N. Memon, W. Ali, K.H. Choi, K.H. Thebo, Lamellar Graphene Oxide-Based Composite Membranes for Efficient Separation of Heavy Metal Ions and Desalination of Water, *ACS Omega* 8 (2023) 7648–7656. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07243>.
- [62] N.A. Chumakova, A.T. Rebrikova, A. V. Talyzin, N.A. Paramonov, A.K. Vorobiev, M. V. Korobov, Properties of Graphite Oxide Powders and Membranes as Revealed by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 22750–22759. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07221>.
- [63] N.A. Chumakova, A.K. Vorobiev, Orientation Distribution of Molecules: Characterization and Experimental Determination by Means of Magnetic Resonance, Springer Vienna, 2020. <https://doi.org/10.1007/s00723-020-01249-3>.
- [64] N.A. Chumakova, A.K. Vorobiev, D.A. Astvatsaturov, T.S. Yankova, A.T. Rebrikova, M. V. Matveev, Quantitative determination of the orientational ordering of graphene oxide membranes by the spin probe technique, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022) 4881–4890. <https://doi.org/10.1039/d1cp05417a>.
- [65] N.A. Marnautov, M. V. Matveev, A.A. Gulin, T. Kálai, B. Bognár, A.T. Rebrikova, N.A. Chumakova, Orientational Ordering of Graphene Oxide Membranes by a Spin Probe Technique and SEM Image Analysis, *J. Phys. Chem. C* 128 (2024) 2543–2550. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c07127>.
- [66] A. Klechikov, J. Yu, D. Thomas, T. Sharifi, A. V. Talyzin, Structure of graphene oxide membranes in solvents and solutions, *Nanoscale* 7 (2015) 15374–15384. <https://doi.org/10.1039/c5nr04096e>.
- [67] A. Clauss, U. Hofmann, Graphitoxyd-Membranen zur Messung des Wasserdampf-

Partialdruckes, *Angew Chem Int Ed.* 68 (1956) 522–522.

<https://doi.org/10.4213/mzm10646>.

- [68] H.P. Boehm, A. Clauss, U. Hofmann, Graphite oxide and its membrane properties, *J. Chim. Phys. Rev. Gen.* 58 (1961) 141–147.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1051/jcp/1961580141>.
- [69] R.K. Joshi, P. Carbone, F.C. Wang, V.G. Kravets, Y. Su, I. V. Grigorieva, H.A. Wu, A.K. Geim, R.R. Nair, Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes, *Science* (80-.). 343 (2014) 752–754.
<https://doi.org/10.1126/science.1245711>.
- [70] Q. Yang, Y. Su, C. Chi, C.T. Cherian, K. Huang, V.G. Kravets, F.C. Wang, J.C. Zhang, A. Pratt, A.N. Grigorenko, F. Guinea, A.K. Geim, R.R. Nair, Ultrathin graphene-based membrane with precise molecular sieving and ultrafast solvent permeation, *Nat. Mater.* 16 (2017) 1198–1202. <https://doi.org/10.1038/nmat5025>.
- [71] G. Hummer, J.C. Rasaiah, J.P. Noworyta, Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube, *Nature* 414 (2001) 188–190.
<https://doi.org/10.1038/35102535>.
- [72] J.K. Holt, H.G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A.B. Artyukhin, C.P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, Sub – 2-Nanometer Carbon Nanotubes, 312 (2006).
- [73] D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, Y.W. Son, Origin of anomalous water permeation through graphene oxide membrane, *Nano Lett.* 13 (2013) 3930–3935.
<https://doi.org/10.1021/nl4020292>.
- [74] J. Deng, Y. You, H. Bustamante, V. Sahajwalla, R.K. Joshi, Mechanism of water transport in graphene oxide laminates, *Chem. Sci.* 8 (2017) 1701–1704.
<https://doi.org/10.1039/c6sc03909j>.
- [75] B. Mi, Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving, *Science* (80-.). 343 (2014) 740–742. <https://doi.org/10.1126/science.1250247>.
- [76] R.K. Joshi, S. Alwarappan, M. Yoshimura, V. Sahajwalla, Y. Nishina, Graphene oxide: The new membrane material, *Appl. Mater. Today* 1 (2015) 1–12.

<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2015.06.002>.

- [77] G. Algara-Siller, O. Lehtinen, F.C. Wang, R.R. Nair, U. Kaiser, H.A. Wu, A.K. Geim, I. V. Grigorieva, Square ice in graphene nanocapillaries, *Nature* 519 (2015) 443–445. <https://doi.org/10.1038/nature14295>.
- [78] Y. Han, Z. Xu, C. Gao, Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 3693–3700. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202601>.
- [79] H. Huang, Y. Mao, Y. Ying, Y. Liu, L. Sun, X. Peng, Salt concentration, pH and pressure controlled separation of small molecules through lamellar graphene oxide membranes, *Chem. Commun.* 49 (2013) 5963–5965. <https://doi.org/10.1039/c3cc41953c>.
- [80] N. Wei, X. Peng, Z. Xu, Understanding water permeation in graphene oxide membranes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 5877–5883. <https://doi.org/10.1021/am500777b>.
- [81] H. Dai, S. Liu, M. Zhao, Z. Xu, X. Yang, Interfacial friction of ethanol–water mixtures in graphene pores, *Microfluid. Nanofluidics* 20 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1007/s10404-016-1805-3>.
- [82] L.W. McKeen, *Film Properties of Plastics and Elastomers: Fourth Edition*, Film Prop. Plast. Elastomers Fourth Ed. (2017) 1–512.
- [83] D. Pacilé, J.C. Meyer, A. Fraile Rodríguez, M. Papagno, C. Gómez-Navarro, R.S. Sundaram, M. Burghard, K. Kern, C. Carbone, U. Kaiser, Electronic properties and atomic structure of graphene oxide membranes, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 966–972. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.063>.
- [84] H. Chen, M.B. Müller, K.J. Gilmore, G.G. Wallace, D. Li, Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3557–3561. <https://doi.org/10.1002/adma.200800757>.
- [85] A. V. Talyzin, S.M. Luzan, Pressure-induced insertion of liquid acetone into the graphite oxide structure, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 7004–7006. <https://doi.org/10.1021/jp101435y>.

- [86] A. V. Talyzin, V.L. Solozhenko, O.O. Kurakevych, T. Szabó, I. Dékány, A. Kurnosov, V. Dmitriev, Colossal Pressure-Induced Lattice Expansion of Graphite Oxide in the Presence of Water, *Angew. Chemie* 120 (2008) 8392–8395. <https://doi.org/10.1002/ange.200802860>.
- [87] A. Liscio, K. Kouroupis-Agalou, X.D. Betriu, A. Kovtun, E. Treossi, N.M. Pugno, G. De Luca, L. Giorgini, V. Palermo, Evolution of the size and shape of 2D nanosheets during ultrasonic fragmentation, *2D Mater.* 4 (2017). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa57ff>.
- [88] A. Talyzin, Graphene oxide membrane s: on the absence of “graphene capillaries”, “ultrafast flow rate” and “precise sieving ”.* Alexandr Talyzin Umeå University, Department of Physics, S-90187 Umeå, Sweden.e-mail:, (2018) 2–8.
- [89] M. Foroutan, S.M. Fatemi, F. Esmaeilian, A review of the structure and dynamics of nanoconfined water and ionic liquids via molecular dynamics simulation, *Eur. Phys. J. E* 40 (2017). <https://doi.org/10.1140/epje/i2017-11507-7>.
- [90] C. Merlet, M. Salanne, B. Rotenberg, New coarse-grained models of imidazolium ionic liquids for bulk and interfacial molecular simulations, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 7687–7693. <https://doi.org/10.1021/jp3008877>.
- [91] Y. Zhu, J. Zhou, X. Lu, X. Guo, L. Lu, Molecular simulations on nanoconfined water molecule behaviors for nanoporous material applications, *Microfluid. Nanofluidics* 15 (2013) 191–205. <https://doi.org/10.1007/s10404-013-1143-7>.
- [92] M.L. Zeidel, S. V. Ambudkar, B.L. Smith, P. Agre, Reconstitution of Functional Water Channels in Liposomes Containing Purified Red Cell CHIP28 Protein, *Biochemistry* 31 (1992) 7436–7440. <https://doi.org/10.1021/bi00148a002>.
- [93] L.L. Huang, Q. Shao, L.H. Lu, X.H. Lu, L.Z. Zhang, J. Wang, S.Y. Jiang, Helicity and temperature effects on static properties of water molecules confined in modified carbon nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 3836–3844. <https://doi.org/10.1039/b604585p>.
- [94] S. Cambré, B. Schoeters, S. Luyckx, E. Goovaerts, W. Wenseleers, Experimental observation of single-file water filling of thin single-wall carbon nanotubes down to

- chiral index (5,3), *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 1–4.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.207401>.
- [95] J. Shiomi, T. Kimura, S. Maruyama, Molecular dynamics of ice-nanotube formation inside carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 12188–12193.
<https://doi.org/10.1021/jp071508s>.
- [96] W.H. Noon, K.D. Ausman, R.E. Smalley, M. Jianpeng, Helical ice-sheets inside carbon nanotubes in the physiological condition, *Chem. Phys. Lett.* 355 (2002) 445–448. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00209-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00209-9).
- [97] R.J. Mashl, S. Joseph, N.R. Aluru, E. Jakobsson, Anomalous Immobilized Water.pdf, (2003) 0–3.
- [98] A. Striolo, The mechanism of water diffusion in narrow carbon nanotubes, *Nano Lett.* 6 (2006) 633–639. <https://doi.org/10.1021/nl052254u>.
- [99] J. Zheng, E.M. Lennon, H.K. Tsao, Y.J. Sheng, S. Jiang, Transport of a liquid water and methanol mixture through carbon nanotubes under a chemical potential gradient, *J. Chem. Phys.* 122 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1908619>.
- [100] P. Kumar, S. Han, Dynamics of two-dimensional monolayer water confined in hydrophobic and charged environments, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 1–10.
<https://doi.org/10.1063/1.4751545>.
- [101] P.A. Bonnaud, B. Coasne, R.J.M. Pellenq, Molecular simulation of water confined in nanoporous silica, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/28/284110>.
- [102] A.A. Milischuk, B.M. Ladanyi, Structure and dynamics of water confined in silica nanopores, *J. Chem. Phys.* 135 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3657408>.
- [103] S.H. Krishnan, K.G. Ayappa, Modeling velocity autocorrelation functions of confined fluids: A memory function approach, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 690–705.
<https://doi.org/10.1063/1.1524191>.
- [104] M. Schoen, J.H. Cushman, D.J. Diestler, C.L. Rhykerd, Fluids in micropores. II. Self-diffusion in a simple classical fluid in a slit pore, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 1394–1406. <https://doi.org/10.1063/1.454211>.

- [105] R. Devanathan, D. Chase-Woods, Y. Shin, D.W. Gotthold, Molecular Dynamics Simulations Reveal that Water Diffusion between Graphene Oxide Layers is Slow, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep29484>.
- [106] S. Jiao, Z. Xu, Non-Continuum Intercalated Water Diffusion Explains Fast Permeation through Graphene Oxide Membranes, *ACS Nano* 11 (2017) 11152–11161. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b05419>.
- [107] H. Dai, Z. Xu, X. Yang, Water permeation and ion rejection in layer-by-layer stacked graphene oxide nanochannels: A molecular dynamics simulation, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 22585–22596. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05337>.
- [108] C. Merlet, M. Salanne, B. Rotenberg, P.A. Madden, Imidazolium ionic liquid interfaces with vapor and graphite: Interfacial tension and capacitance from coarse-grained molecular simulations, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 16613–16618. <https://doi.org/10.1021/jp205461g>.
- [109] А. Белушкин, Квазиупругое рассеяние нейтронов как уникальная методика изучения процессов диффузии в твердых телах и жидкостях, *Физические Основы Приборостроения* 3 (2022) 28–36. <https://doi.org/10.25210/jfop>.
- [110] S. Takahara, S. Kittaka, T. Mori, Y. Kuroda, T. Yamaguchi, M.C. Bellissent-Funel, M. Nakano, S. Kittaka, Neutron scattering study on dynamics of water molecules confined in MCM-41, *Adsorption* 11 (2005) 479–483. <https://doi.org/10.1007/s10450-005-5971-y>.
- [111] Y. Yu, C. Yang, M. Baggioli, A.E. Phillips, A. Zaccone, L. Zhang, R. Kajimoto, M. Nakamura, D. Yu, L. Hong, The ω^3 scaling of the vibrational density of states in quasi-2D nanoconfined solids, *Nat. Commun.* 13 (2022) 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31349-6>.
- [112] M.M. Koza, B. Geil, K. Winkel, C. Köhler, F. Czeschka, M. Scheuermann, H. Schober, T. Hansen, Nature of amorphous polymorphism of water, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.125506>.
- [113] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo, V. Venuti, U. Wanderlingh, T. Mizota, M. Telling, Neutron Scattering Study and Dynamic Properties of Hydrogen-Bonded

- Liquids in Mesoscopic Confinement. 2. The Zeolitic Water Case, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4314–4323. <https://doi.org/10.1021/jp0371711>.
- [114] M.C. Bellissent-Funel, J. Lal, L. Bosio, Structural study of water confined in porous glass by neutron scattering, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 4246–4252. <https://doi.org/10.1063/1.465031>.
- [115] S. Kittaka, S. Takahara, H. Matsumoto, Y. Wada, T.J. Satoh, T. Yamaguchi, Low temperature phase properties of water confined in mesoporous silica MCM-41: Thermodynamic and neutron scattering study, *J. Chem. Phys.* 138 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4807593>.
- [116] S. Takahara, M. Nakano, S. Kittaka, Neutron scattering study on dynamics of water molecules confined in MCM-41, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5814–5819. <https://doi.org/10.1007/s10450-005-5971-y>.
- [117] G.R. Acharya, M. Tyagi, E. Mamontov, P.M. Hoffmann, Diffusion Dynamics of Water and Ethanol in Graphene Oxide, *J. Phys. Chem. B* 127 (2023) 7384–7393. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c08960>.
- [118] S. Cervený, F. Mallamace, J. Swenson, M. Vogel, L. Xu, Confined Water as Model of Supercooled Water, *Chem. Rev.* 116 (2016) 7608–7625. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00609>.
- [119] N.C. Osti, M. Naguib, A. Ostadhossein, Y. Xie, P.R.C. Kent, B. Dyatkin, G. Rother, W.T. Heller, A.C.T. Van Duin, Y. Gogotsi, E. Mamontov, Effect of Metal Ion Intercalation on the Structure of MXene and Water Dynamics on its Internal Surfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 8859–8863. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01490>.
- [120] E. Mamontov, L. Vlcek, D.J. Wesolowski, P.T. Cummings, W. Wang, L.M. Anovitz, J. Rosenqvist, C.M. Brown, V.G. Sakai, Dynamics and structure of hydration water on rutile and cassiterite nanopowders studied by quasielastic neutron scattering and molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 4328–4341. <https://doi.org/10.1021/jp067242r>.
- [121] E. Mamontov, D.R. Cole, S. Dai, M.D. Pawel, C.D. Liang, T. Jenkins, G.

- Gasparovic, E. Kintzel, Dynamics of water in LiCl and CaCl₂ aqueous solutions confined in silica matrices: A backscattering neutron spectroscopy study, *Chem. Phys.* 352 (2008) 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.05.019>.
- [122] E. Mamontov, C.J. Burnham, S.H. Chen, A.P. Moravsky, C.K. Loong, N.R. De Souza, A.I. Kolesnikov, Dynamics of water confined in single- and double-wall carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.* 124 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2194020>.
- [123] N.C. Osti, T.N. Etampawala, U.M. Shrestha, D. Aryal, M. Tyagi, S.O. Diallo, E. Mamontov, C.J. Cornelius, D. Perahia, Water dynamics in rigid ionomer networks, *J. Chem. Phys.* 145 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4971209>.
- [124] A. Jani, M. Busch, J.B. Mietner, J. Ollivier, M. Appel, B. Frick, J.M. Zanotti, A. Ghoufi, P. Huber, M. Fröba, D. Morineau, Dynamics of water confined in mesopores with variable surface interaction, *J. Chem. Phys.* 154 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0040705>.
- [125] A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22328–22338. <https://doi.org/10.1021/jp0641132>.
- [126] M. Cammarata, M. Levantino, A. Cupane, A. Longo, A. Martorana, F. Bruni, Structure and dynamics of water confined in silica hydrogels: X-ray scattering and dielectric spectroscopy studies, *Eur. Phys. J. E* 12 (2003) 0–3. <https://doi.org/10.1140/epjed/e2003-01-016-2>.
- [127] R. Richert, Dielectric spectroscopy and dynamics in confinement, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 189 (2010) 37–46. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2010-01308-x>.
- [128] H. Jansson, J. Swenson, Dynamics of water in molecular sieves by dielectric spectroscopy, *Eur. Phys. J. E* 12 (2003) 43–46. <https://doi.org/10.1140/epjed/e2003-01-011-7>.
- [129] G. Schirò, A. Cupane, S.E. Pagnotta, F. Bruni, Dynamic properties of solvent confined in silica gels studied by broadband dielectric spectroscopy, *J. Non. Cryst. Solids* 353 (2007) 4546–4551. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.083>.
- [130] C. Lederle, M. Sattig, M. Vogel, Effects of Partial Crystallization on the Dynamics

- of Water in Mesoporous Silica, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 15427–15434.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03815>.
- [131] J. Sjöström, J. Swenson, R. Bergman, S. Kittaka, Investigating hydration dependence of dynamics of confined water: Monolayer, hydration water and Maxwell-Wagner processes, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 0–9. <https://doi.org/10.1063/1.2902283>.
- [132] S. Cerveny, F. Barroso-Bujans, Á. Alegría, J. Colmenero, Dynamics of Water Intercalated in Graphite Oxide, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2604–2612.
<https://doi.org/10.1021/jp907979v>.
- [133] J. Yu, M. Gu, C. Bian, X. Xu, T.B. Tang, An impedance spectroscopy study of the rotation and reorientation of water molecules in hydrated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 61 (2013) 367–372. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.018>.
- [134] J. Yu, Y. Tian, M. Gu, T.B. Tang, Anomalous dielectric relaxation of water confined in graphite oxide, *J. Appl. Phys.* 118 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4931664>.
- [135] R. Bergman, J. Swenson, Dynamics of supercooled water in confined geometry, *Nature* 403 (2000) 283–286. <https://doi.org/10.1038/35002027>.
- [136] K. Matsuda, T. Hibi, H. Kadowaki, H. Kataura, Y. Maniwa, Water dynamics inside single-wall carbon nanotubes: NMR observations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74 (2006) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.073415>.
- [137] X. Liu, X. Pan, S. Zhang, X. Han, X. Bao, Diffusion of water inside carbon nanotubes studied by pulsed field gradient NMR spectroscopy, *Langmuir* 30 (2014) 8036–8045. <https://doi.org/10.1021/la500913r>.
- [138] J. Hassan, G. Diamantopoulos, L. Gkoura, M. Karagianni, S. Alhassan, S. V. Kumar, M.S. Katsiotis, T. Karagiannis, M. Fardis, N. Panopoulos, H.J. Kim, M. Beazi-Katsioti, G. Papavassiliou, Ultrafast Stratified Diffusion of Water Inside Carbon Nanotubes; Direct Experimental Evidence with 2D D- T2 NMR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 10600–10606. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01377>.
- [139] S. Ghosh, K. V. Ramanathan, A.K. Sood, Water at nanoscale confined in single-walled carbon nanotubes studied by NMR, *Europhys. Lett.* 65 (2004) 678–684.
<https://doi.org/10.1209/epl/i2003-10160-9>.

- [140] J.K. Holt, Methods for probing water at the nanoscale, *Microfluid Nanofluid* 5 (2008) 425–442. <https://doi.org/10.1007/s10404-008-0301-9>.
- [141] C. Parravano, J. Baldeschweiler, M. Boudart, Diffusion of Water in Zeolites, *Science* (80-.). 155 (1967) 1535–1536. [https://doi.org/DOI: 10.1126/science.155.3769.153](https://doi.org/DOI:10.1126/science.155.3769.153).
- [142] F. Stallmach, J. Kärger, C. Krause, M. Jeschke, U. Oberhagemann, Evidence of anisotropic self-diffusion of guest molecules in nanoporous materials of MCM-41 type, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 9237–9242. <https://doi.org/10.1021/ja001106x>.
- [143] A. Pajzderska, M.A. Gonzalez, J. Mielcarek, J. Wąsicki, Water behavior in MCM-41 as a function of pore filling and temperature studied by NMR and molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 23701–23710. <https://doi.org/10.1021/jp505490c>.
- [144] A. Kiwilsza, A. Pajzderska, M.A. Gonzalez, J. Mielcarek, J. Wąsicki, QENS and NMR Study of Water Dynamics in SBA-15 with a Low Water Content, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 16578–16586. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02672>.
- [145] N.A. Chumakova, Y. V. Tkachev, A.K. Vorobiev, A.T. Rebrikova, M. V. Korobov, Mobility of liquids intercalated into the interplane space of graphite oxide as revealed by a combination of ¹⁹F NMR, ¹H NMR and EPR spin probe methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 19969–19974. <https://doi.org/10.1039/D0CP03773G>.
- [146] E. Fukushima, S.B.W. Roeder, *Experimental pulse NMR: A nuts and bolts approach*, CRC Press, 2019. <https://doi.org/10.1201/9780429493867>.
- [147] A.N. Kuznetsov, A.M. Wasserman, A.U. Volkov, N.N. Korst, Determination of rotational correlation time of nitric oxide radicals in a viscous medium, *Chem. Phys. Lett.* 12 (1971) 103–106. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(71\)80626-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(71)80626-7).
- [148] B. Strehmel, V. Strehmel, M. Younes, Fluorescence probes for investigation of epoxy systems and monitoring of crosslinking processes, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 37 (1999) 1367–1386. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19990701\)37:13<1367::AID-POLB3>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19990701)37:13<1367::AID-POLB3>3.0.CO;2-K).
- [149] M.Y. Ivanov, M. V. Fedin, Nanoscale heterogeneities in ionic liquids: insights from

EPR of spin probes, *Mendeleev Commun.* 28 (2018) 565–573.

<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.11.001>.

- [150] M.Y. Ivanov, S.A. Prikhod'Ko, N.Y. Adonin, I.A. Kirilyuk, S. V. Adichtchev, N. V. Surovtsev, S.A. Dzuba, M. V. Fedin, Structural Anomalies in Ionic Liquids near the Glass Transition Revealed by Pulse EPR, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 4607–4612. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02097>.
- [151] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2740–2749. <https://doi.org/10.1021/cm060258+>.
- [152] E.A. Eremina, A. V. Kaplin, A.A. Eliseev, A. V. Sidorov, S.S. Radzhabzoda, A. V. Grigor'eva, E.A. Gudilin, Multifunctional Composites Based on Graphite Oxide, Doxorubicin, and Magnetic Nanoparticles for Targeted Drug Delivery, *Nanotechnologies Russ.* 13 (2018) 152–160. <https://doi.org/10.1134/S1995078018020027>.
- [153] A.S. Roy, M. Srivastava, Hyperfine Decoupling of ESR Spectra Using Wavelet Transform, *Magnetochemistry* 8 (2022) 1–13. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8030032>.
- [154] D.R. Lide, ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 77 th ed., CRC Press, Boca Raton FL, 1996.
- [155] N.A. Chumakova, D.S. Popov, A. V. Kaplin, A.T. Rebrikova, E.A. Eremina, M. V. Korobov, O.N. Khrykina, Phase transformation in the “Brodie graphite oxide-acetonitrile” system - influence of the oxidizing level of the material, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25 (2023) 9648–9655. <https://doi.org/10.1039/d3cp00426k>.
- [156] N.A. Chumakova, T.S. Yankova, K.E. Fairfull-Smith, S.E. Bottle, A. Kh. Vorobiev, Molecular orientational order of nitroxide radicals in liquid crystalline media, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 5589–5599. <https://doi.org/10.1021/jp411729j>.
- [157] A.N. Kuznetsov, *The method of spin probe*, Nauka, Moscow, 1976.
- [158] D.E. Budil, L. Sanghyuk, S. Saxena, J.H. Freed, Nonlinear-least-squares analysis of slow-motion EPR spectra in one and two dimensions using a modified levenberg-

- marquardt algorithm, *J. Magn. Reson. - Ser. A* 120 (1996) 155–189.
<https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0113>.
- [159] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
- [160] V. Barone, P. Cimino, E. Stendardo, Development and validation of the B3LYP/N07D computational model for structural parameter and magnetic tensors of large free radicals, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008) 751–764.
<https://doi.org/10.1021/ct800034c>.
- [161] M. Saitow, F. Neese, Accurate spin-densities based on the domain-based local pair-natural orbital coupled-cluster theory, *J. Chem. Phys.* 149 (2018).
<https://doi.org/10.1063/1.5027114>.
- [162] A.K. Vorobiev, D.A. Astvatsaturov, A. V. Fionov, N.A. Chumakova, Paramagnetic centers in graphite oxide according to EPR spectra and DFT calculations, *Chem. Phys. Lett.* 754 (2020) 137722. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137722>.
- [163] S. Rao, A. Stesmans, Y. Wang, Direct ESR evidence for magnetic behaviour of graphene, *Arxiv Prepr. ArXiv1006.4840* (2010) 1–16.
<http://arxiv.org/abs/1006.4840>.
- [164] 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>.
- [165] Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato, T. Takui, Synthetic organic spin chemistry for structurally well-defined open-shell graphene fragments, *Nat. Chem.* 3 (2011) 197–204. <https://doi.org/10.1038/nchem.985>.
- [166] X.L. Hou, J.L. Li, S.C. Drew, B. Tang, L. Sun, X.G. Wang, Tuning radical species in graphene oxide in aqueous solution by photoirradiation, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 6788–6793. <https://doi.org/10.1021/jp311727t>.
- [167] R.G. Hicks, What's new in stable radical chemistry?, *Org. Biomol. Chem.* 5 (2007) 1321–1338. <https://doi.org/10.1039/b617142g>.
- [168] E.G. Janzen, F.J. Johnston, C.L. Ayers, *The Reversible Thermal Decomposition*, J.

Am. Chem. Soc. 328 (1967) 1176–1183.

- [169] D. Small, V. Zaitsev, Y. Jung, S. V Rosokha, M. Head-gordon, J.K. Kochi, C. Sciences, V. Di, L. Berkeley, Small2004_Intermolecular δ -to- δ Bonding between Stacked Aromatic.pdf, (2004) 13850–13858.
- [170] A. Jezierski, M. Jerzykiewicz, I. Golonka, F. Czechowski, J. Drozd, E. Bylinska, Y. Chen, M.R.D. Seaward, Quantitative EPR study on free radicals in the natural polyphenols interacting with metal ions and other environmental pollutants, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 58 (2002) 1293–1300. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00718-1](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00718-1).
- [171] D.A. Astvatsaturov, A.I. Kokorin, M.Y. Melnikov, N.A. Chumakova, Liquid-like and solid-like acetonitrile intercalated into graphite oxide as studied by the spin probe technique, Phys. Chem. Chem. Phys. 25 (2023) 3136–3143. <https://doi.org/10.1039/D2CP03548K>.
- [172] D.A. Astvatsaturov, T.S. Yankova, A.I. Kokorin, M.Y. Melnikov, N.A. Chumakova, Phase State of Polar Liquids in the Interplane Space of Graphite Oxide as Revealed by the Spin Probe Method, J. Phys. Chem. C (2024). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c03700>.
- [173] Buchachenko, Stable radicals, Stable rad, Consultants Bureau, New York, 1965.
- [174] T.S. Yankova, N.A. Chumakova, pH of Water Intercalated into Graphite Oxide as Determined by EPR Spectroscopy, Appl. Magn. Reson. 54 (2023) 311–320. <https://doi.org/10.1007/s00723-022-01509-4>.
- [175] V.D. Sen', I. V. Tikhonov, L.I. Borodin, E.M. Pliss, V.A. Golubev, M.A. Syroeshkin, A.I. Rusakov, Kinetics and thermodynamics of reversible disproportionation–comproportionation in redox triad oxoammonium cations – nitroxyl radicals – hydroxylamines, J. Phys. Org. Chem. 28 (2015) 17–24. <https://doi.org/10.1002/poc.3392>.
- [176] H.A. Beejapur, Q. Zhang, K. Hu, L. Zhu, J. Wang, Z. Ye, TEMPO in Chemical Transformations: From Homogeneous to Heterogeneous, ACS Catal. 9 (2019) 2777–2830. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b05001>.

- [177] B.L. Bales, M. Meyer, S. Smith, M. Peric, EPR line shifts and line shape changes due to spin exchange of nitroxide free radicals in liquids: 6. Separating line broadening due to spin exchange and dipolar interactions, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 4930–4940. <https://doi.org/10.1021/jp8093947>.
- [178] K.M. Salikhov, The contribution from exchange interaction to line shifts in ESR spectra of paramagnetic particles in solutions, *J. Magn. Reson.* 63 (1985) 271–279. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(85\)90316-6](https://doi.org/10.1016/0022-2364(85)90316-6).
- [179] J.A. Yan, M.Y. Chou, Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010) 21–24. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125403>.
- [180] 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>.
- [181] V.N. Syryamina, D.A. Astvatsaturov, S.A. Dzuba, N.A. Chumakova, Glass-like behavior of intercalated organic solvents in graphite oxide detected by spin-probe EPR, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25 (2023) 25720–25727. <https://doi.org/10.1039/d3cp03253a>.
- [182] S.A. Dzuba, Probing Small-Angle Molecular Motions with EPR Spectroscopy: Dynamical Transition and Molecular Packing in Disordered Solids, *Magnetochemistry* 8 (2022). <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8020019>.
- [183] 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).
- [184] 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>.
- [185] O.D. Bakulina, M.Y. Ivanov, S.A. Prihod'ko, S. Pylaeva, I. V. Zaytseva, N. V.

- Surovtsev, N.Y. Adonin, M. V. Fedin, Nanocage formation and structural anomalies in imidazolium ionic liquid glasses governed by alkyl chains of cations, *Nanoscale* 12 (2020) 19982–19991. <https://doi.org/10.1039/d0nr06065h>.
- [186] E.A. Golysheva, G.Y. Shevelev, S.A. Dzuba, Dynamical transition in molecular glasses and proteins observed by spin relaxation of nitroxide spin probes and labels, *J. Chem. Phys.* 147 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4997035>.
- [187] M.Y. Ivanov, S.A. Prikhod'ko, O.D. Bakulina, A.S. Kiryutin, N.Y. Adonin, M. V. Fedin, Validation of structural grounds for anomalous molecular mobility in ionic liquid glasses, *Molecules* 26 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.3390/molecules26195828>.
- [188] D.A. Astvatsaturov, A.I. Kokorin, M.Y. Melnikov, N.A. Chumakova, Spin exchange between paramagnetic probes inside graphite oxide, *Chem. Phys. Lett.* 833 (2023) 140946. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140946>.
- [189] S. You, S. Luzan, J. Yu, B. Sundqvist, A. V. Talyzin, Phase transitions in graphite oxide solvates at temperatures near ambient, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 812–817. <https://doi.org/10.1021/jz300162u>.
- [190] F. Barroso-Bujans, S. Cerveny, R. Verdejo, J.J. del Val, J.M. Alberdi, A. Alegría, J. Colmenero, Permanent adsorption of organic solvents in graphite oxide and its effect on the thermal exfoliation, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 1079–1087. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.029>.
- [191] A.T. Rebrikova, A. Klechikov, A. Iakunkov, J. Sun, A. V. Talyzin, N. V. Avramenko, M. Korobov, Swollen Structures of Brodie Graphite Oxide as Solid Solvates, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 23410–23418. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06783>.
- [192] K.M. Salikhov, New Paradigm of Spin Exchange and its Manifestations in EPR Spectroscopy, *Appl. Magn. Reson.* 51 (2020) 297–325. <https://doi.org/10.1007/s00723-019-01184-y>.
- [193] V. V. Khramtsov, A.A. Bobko, M. Tseytlin, B. Driesschaert, Exchange Phenomena in the Electron Paramagnetic Resonance Spectra of the Nitroxyl and Trityl Radicals:

Multifunctional Spectroscopy and Imaging of Local Chemical Microenvironment, *Anal. Chem.* 89 (2017) 4758–4771. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b03796>.

- [194] G. Zhao, J. Li, X. Ren, C. Chen, X. Wang, Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 10454–10462. <https://doi.org/10.1021/es203439v>.
- [195] L.B. Casabianca, M.A. Shaibat, W.W. Cai, S. Park, R. Piner, R.S. Ruoff, Y. Ishii, NMR-based structural modeling of graphite oxide using multidimensional ^{13}C solid-state NMR and ab initio chemical shift calculations, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 5672–5676. <https://doi.org/10.1021/ja9030243>.
- [196] Y. Chen, W. Zhang, S. Yang, A. Hobiny, A. Alsaedi, X. Wang, Understanding the adsorption mechanism of Ni(II) on graphene oxides by batch experiments and density functional theory studies, *Sci. China Chem.* 59 (2016) 412–419. <https://doi.org/10.1007/s11426-015-5549-9>.