

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Ребрикова Анастасия Тихоновна

**Взаимодействие органических жидкостей с оксидами графита:
физико-химические свойства набухших структур**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

профессор, доктор химических наук Коробов М. В.

Москва – 2020

Оглавление	
Введение	4
1. Литературный обзор	11
1.1 Синтез и исследование свойств оксида графита	11
1.2. Взаимодействие ОГ с полярными жидкостями	28
1.3. Свойства сорбированной жидкости	38
1.4. Метод электронного парамагнитного резонанса.....	40
2. Экспериментальная часть	44
2.1. Исследуемые образцы и реактивы	44
2.1.1. Воспроизводимые физико-химические характеристики оксидов графита.....	48
2.2. Методы исследования и пробоподготовка	51
2.2.1. Удаление воды из ОГ	51
2.2.2. Изопиестический метод.....	51
2.2.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	52
2.2.4. Термогравиметрический анализ	58
2.2.5. Метод рентгенофазового анализа (РФА).....	60
2.2.6. Метод ЭПР	62
3. Результаты и их обсуждение	74
3.1. Сорбция и набухание оксидов графита В-GO и Н-GO в полярных жидкостях при различных температурах и давлениях	74
3.1.1. Закономерности изменения сорбции и межплоскостных расстояний с температурой и давлением в набухших структурах Н-GO – полярный растворитель.....	78
3.1.2. Фазовые превращения набухших структур в системах В-GO-полярный растворитель.....	86
3.1.3. Слои растворителя в межплоскостном пространстве набухших структур ОГ	97
3.1.4. Сорбция ОГ твердых многоатомных спиртов	110
3.1.5. Сравнение сорбционных свойств мембран и порошков ОГ методом РФА. Явление старения мембран	114
3. 2. Электронный парамагнитный резонанс: свойства жидкости в межплоскостном пространстве ОГ	118
3. 2. 1. Спектроскопия ЭПР для обнаружения фазовых превращений в системах В-GO-полярная жидкость	118
3. 2. 2. Подвижность полярных жидкостей в межплоскостном пространстве ОГ по данным ЭПР	122

3. 2. 3. Ориентационная упорядоченность мембран из ОГ	128
4. Основные результаты работы	132
5. Выводы	133
6. Используемые сокращения	135
7. Список литературы.....	136
Приложение.....	151
Приложение А	151
Приложение Б	158
Приложение В	159
Приложение Г	161

Введение

Актуальность работы и степень её разработанности

Оксид графита (ОГ) – многослойный нестехиометрический материал, получаемый окислением графита. На поверхности графитовых слоев в произвольном порядке расположены различные полярные кислородсодержащие функциональные группы: гидроксильные, эпоксидные, карбоксильные и т.д. Оксид графита является механически прочным, гидрофильным материалом, который активно используется для приготовления молекулярно-избирательных мембран, биосенсоров, композитов, материалов для хранения газов, а также как прекурсор для получения графена. Особое внимание ОГ и материалы на его основе привлекают как избирательно-селективные материалы для полярных газов и жидкостей.

Несмотря на то, что ОГ имеет широкое практическое применение, его физико-химические свойства не систематизированы и не исследованы в достаточной степени. Отчасти это связано с тем, что ОГ является материалом, а не веществом, и вопрос о воспроизводимости его структуры и свойств представляет собой отдельную проблему. Известно, что при взаимодействии ОГ и материалов на его основе с полярными жидкостями происходит сорбция жидкости в межплоскостное пространство ОГ, при этом увеличиваются межплоскостные расстояния, т. е. происходит набухание материала, приводящее, например, при обработке ультразвуком к отрыву плоскостей от трехмерной структуры ОГ и образованию дисперсий. Сорбция является важнейшим для практики свойством ОГ, однако, количественные физико-химические сорбционные данные в литературе разрозненны и скудны. Поэтому важной фундаментальной задачей является экспериментальное изучение процессов, происходящих при взаимодействии ОГ и материалов на его основе с полярными жидкостями, и определение соответствующих воспроизводимых физико-химических параметров.

Эти обстоятельства обуславливают актуальность данной работы, которая направлена на экспериментальное изучение сорбции ОГ различных полярных жидкостей, особенностей поведения набухших структур ОГ и на определение свойств интеркалированной жидкости в межплоскостном пространстве. Полученные в работе результаты необходимы для построения модели сорбции и диффузии

полярных жидкостей в порошках и мембранах ОГ, а также для описания возможного селективного пропускания в этих системах.

Цели и задачи работы

Цель работы – систематическое экспериментальное исследование и определение воспроизводимых физико-химических параметров процессов сорбции/набухания оксидов графита типа Броуди (B-GO) и типа Хаммерса (H-GO) и материалов на их основе в полярных органических жидкостях, а также проверка возможности и целесообразности термодинамического подхода при описании подобных процессов и материалов. Объектами данного исследования являются системы ОГ с различными полярными жидкостями: ацетонитрилом, N-метил-2-пирролидоном, диметилсульфоксидом, N,N-диметилформамидом, тетрагидрофураном, рядом нормальных спиртов от метанола до нонанола-1, ксилитом и сорбитом. Предметом данного исследования стала сорбция и набухание ОГ в различных термобарических условиях. Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

1. Провести количественное определение сорбции и межплоскостных расстояний в материалах ОГ при различных термобарических условиях с различными полярными жидкостями, в частности, изучить природу фазовых превращений в набухших структурах ОГ, провести сравнение сорбции и набухания для порошков и соответствующих мембран из ОГ;
2. Рассмотреть возможность использования термодинамического подхода для описания процессов сорбции материала ОГ в полярных жидкостях. Для описания набухших структур ОГ типа Броуди использовать модель слоев полярной жидкости в межплоскостном пространстве ОГ, определить количественные параметры данной модели;
3. Исследовать фазовое состояние сорбированной полярной жидкости в межплоскостном пространстве ОГ.

Научная новизна

В данной работе впервые получены величины предельной сорбции/ набухания для 18 систем ОГ (В-GO, Н-GO-полярная жидкость, а также мембраны из ОГ) при различных термобарических условиях. При описании набухших структур оксида графита впервые успешно использовались представления термодинамики двухкомпонентных систем. В частности, было показано, что набухшие структуры В GO могут быть описаны как двухкомпонентные сольваты, а наблюдавшиеся в них фазовые превращения (системы ВGO-CH₃CN, ДМФА, октанол-1, нонанол-1) удобно рассматривать как инконгруэнтное плавление. Для описания набухших структур на основе Н-GO использовалась модель твердого раствора в системе Н-GO-полярная жидкость, которая позволила качественно объяснить появления максимума сорбции/набухания в точках фазовых переходов полярной жидкости. Была предложена модель регулярных слоев полярной жидкости в межплоскостном пространстве, в рамках которой была определена сорбционная емкость слоя. Впервые было показано, что подобная модель хорошо описывает изменение свойств набухших структур в ряду В-GO-нормальные спирты. Для исследования набухших структур ОГ впервые была применена спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в варианте методики спинового зонда. Была разработана новая методика количественного введения стабильных нитроксильных радикалов в межплоскостное пространство ОГ. Было показано, что спектроскопия ЭПР может быть успешно применена для регистрации фазовых превращений в ОГ. Также при помощи метода ЭПР впервые было показано, что вращательная подвижность нитроксильных радикалов в межплоскостном пространстве набухшего ОГ близка к вращательной подвижности радикалов в свободной жидкости, что указывает на подвижность самой жидкости в межплоскостном пространстве ОГ. Впервые была показана возможность применения спектроскопии ЭПР для количественного определения степени упорядоченности слоев в мембране ОГ. Проведенные эксперименты показали возможность определения параметров порядка слоев с использованием радикалов TEMPO и TEMPOL.

В ходе поисков новых явлений в системах В-GO-ряд нормальных спиртов впервые были обнаружены фазовые превращения в системах с октанолом-1 и нонанолом-1, причем для спиртов от пропанола-1 до гексанола-1 превращение не

наблюдается. Эксперименты с удалением спирта из системы показали слоистое строение этих систем – сорбция в межплоскостное пространство ОГ происходит параллельно графитовой поверхности, причем с увеличением длины углеводородного радикала сорбированного спирта наблюдается формирование большего количества слоев в межплоскостном пространстве ОГ.

В ходе исследования поведения набухших структур в системах В-ГО – ряд нормальных спиртов при различных термобарических условиях впервые были обнаружены фазовые превращения в системах с метанолом, этанолом, октанолом-1 и нонанолом-1, причем для спиртов в ряду от пропанола-1 до гексанола-1 фазовое превращение не наблюдается.

Общеизвестно, что свойства материала ОГ зависят от методики синтеза, причем свойства отдельно взятого материала могут заметно отличаться от другого. Нами впервые была разработана и протестирована методика аттестации ОГ путем измерения сорбции. Было показано, что, несмотря на различные методики синтеза, изученные материалы характеризуются схожими величинами сорбции.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Теоретическая значимость работы состоит в том, что полученные в работе экспериментальные данные и использованные термодинамические модели могут стать основой для разработки моделей диффузии полярных жидкостей сквозь порошки и мембраны на основе ОГ, в частности, моделей селективной диффузии и сорбции. При помощи методики ЭПР с использованием зондов в работе было доказано существование подвижных слоев полярных жидкостей в межплоскостном пространстве ОГ, что прямо указывает на возможность жидкостной диффузии сквозь мембрану. В работе показано, что величины сорбции, наряду со значениями межплоскостных расстояний, являются воспроизводимыми физико-химическими характеристиками образцов ОГ.

Полученные в работе количественные данные сорбции и набухания могут быть использованы при синтезе новых композиционных материалов на основе ОГ. Первостепенное практическое значение имеет предложенная в работе методика количественной аттестации мембран на основе ОГ при помощи спектроскопии ЭПР.

Отметим, что подобные методики в настоящее время отсутствуют и в литературе не описаны.

Методология диссертационного исследования

Работа представляет собой экспериментально-методическое исследование. Экспериментальная часть работы включает в себя измерение сорбции и межплоскостных расстояний в изучаемых системах при различных термобарических условиях, введения спиновых нитроксильных радикалов в изучаемые материалы, регистрацию температурных и угловых зависимостей спектров ЭПР, а также их компьютерное моделирование. Методическая часть работы заключается в разработке новейшей методики введения спинового радикала в графитовые системы, а также разработка методики определения сорбции при низких температурах при помощи метода ДСК.

Положения, выносимые на защиту

1. Данные по равновесной сорбции и набуханию в системах В-ГО и Н-ГО (порошки и мембраны) с 18 полярными жидкостями являются воспроизводимыми физико-химическими характеристиками набухших структур оксидов графита;
2. Фазовые превращения в набухших структурах В-ГО – полярная жидкость можно рассматривать как инконгруэнтное плавление сольватов В-ГО. Закономерности сорбции/набухания в системах Н-ГО-полярная жидкость можно объяснить, считая набухшие структуры твердыми растворами полярных жидкостей в Н-ГО;
3. Модель параллельных слоев растворителя в межплоскостном пространстве позволяет объяснить закономерности изменения набухания/сорбции в ряду В-ГО – нормальный спирт (от метанола до нонанола-1);
4. Результаты измерений методом ЭПР с использованием радикалов-зондов, позволяют утверждать, что в межплоскостном пространстве набухших оксидов графита присутствует фракция сорбированной жидкости с подвижностью, соответствующей жидкому состоянию;
5. Методика ЭПР с использованием радикалов-зондов позволяет оценивать упорядоченность внутренней структуры мембран из оксида графита.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в постановке задач данной работы, планировании и проведении синтезов ОГ, провел эксперименты по измерению сорбции изопиестического методом и методов дифференциально-сканирующей калориметрии, провел измерения в системах ОГ-полярная жидкость методом рентгенофазового анализа. Автор отработал методики введения радикалов в системы с ОГ и проводил последующую экспериментальную работу методом ЭПР. Диссертантом проведен поиск и анализ научной литературы, обобщены результаты исследования, сформулированы выводы и подготовлены публикации по теме.

Интерпретация ЭПР-спектров проводилась совместно с доцентом кафедры химической кинетики Чумаковой Н. А. Дифрактограммы систем В-GO и Н-GO со спиртами, а также мембранами В-GO и Н-GO, полученные на дифрактометре PANanalytical X'pert и при помощи синхротронного излучения, были получены совместно с Талызиным А. В., Клечиковым А.Г. и Якунковым А. Г. в рамках проектов приглашенных ученых ESRF и программы Visby.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность и надежность полученных результатов обеспечивается использованием специально отработанных методик для получения данных по сорбции/набуханию, дополнительной информацией о вращательной подвижности в графитовых системах, комплексным изучением свойств индивидуальных систем с применением различных физико-химических методов, сопоставлением с литературными данными, проведением серий независимых экспериментов для демонстрации воспроизводимости.

Публикации и сведения об апробации работы

Основное содержание работы в полной мере изложено в 10 публикациях: из них 6 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности, и 4 тезисов докладов на все-

российских и международных конференциях: Advanced Carbon Nanostructures - ACNS-2019 (Санкт –Петербург, Россия, 2019), Advanced Carbon Nanostructures-ACNS-2017 (Санкт –Петербург, Россия, 2017), XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (пос.Поведники, Россия, 2018), Международная конференция III Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ, Россия, 2018).

1. Литературный обзор

1.1 Синтез и исследование свойств оксида графита

Оксид графита (ОГ) – многослойный нестехиометрический материал на основе графита, который является продуктом его частичного окисления. В каждом слое в случайном порядке расположены области не окисленного графита, так называемые графитовые «соты», и окисленные области, то есть часть атомов углерода связана с функциональными кислородосодержащими группами. Оксид графита имеет широкую область применения как самостоятельный материал [1–3], чаще всего используют его гидрофильность, механическую прочность, электропроводность. С открытием графена в 2004 году [4] ОГ стал одним из доступных и перспективных прекурсоров для получения графена. На данный момент привлекают внимание различные изделия на основе оксида графита, такие как композиты, бумаги, пленки и мембраны. Наиболее широко используемыми изделиями из ОГ являются мембраны. Предполагается их применение в различных областях науки и техники: они способны разделять смеси различных жидкостей и газов, акватированных частиц с разными атомными радиусами, возможно их использование для переработки [3, 5–8]. Мембраны получают медленным фильтрованием дисперсии ОГ через специализированный фильтр [9]. Помимо материалов из чистого оксида графита широкое распространение получают композиты различного состава. Их часто используют как основу суперконденсаторов, в качестве матрицы для хранения водорода, для транспорта лекарств, как платформу для биосенсоров, катализаторов [10–12]. Необходимо отметить некоторую неоднозначность в названии обсуждаемого материала – в основном в литературе исследователи не делают различий между оксидом графита и оксидом графена, считая их одним и тем же материалом. Тем не менее существуют установленные определения: оксид графита – это многослойный материал, а оксид графена в идеальном случае представляет собой единичный индивидуальный слой окисленного графита [13, 14]. Экспериментально не всегда удается добиться полного разделения на однослойные структуры, поэтому оксидом графена также называют структуры с несколькими слоями – до 10 [13]. Считается, что структура слоя при переходе от оксида графита к оксиду графена сохраняется. Оксид графена часто получают эксфолиацией оксида графита – разделением слоев

оксида графита на индивидуальные с использованием ультразвука [15, 16] или высоких температур [17].

Оксид графита представляет собой нестехиометрический материал, в котором соотношение углерода, кислорода и водорода меняется от образца к образцу. На состав синтезированного оксида графита и степень окисленности влияют множество факторов: выбранный окислитель, качество и дисперсность исходного графита, условия реакции и т. д. Самыми распространенными методами синтеза являются синтезы по Хаммерсу (H-GO) [18] и по Броуди (B-GO) [19].

Первый синтез оксида графита был проведен в 1859 году Бенджамином Броуди [19]. В качестве окислителя использовался хлорат калия KClO_3 , а в качестве реагента, поддерживающего высокую кислотность среды в ходе реакции, использовалась дымящая азотная кислота HNO_3 . Классический метод синтеза взрывоопасен и занимает продолжительное время – 3-4 дня на один цикл окисления (всего циклов 4-5). Помимо перхлората Броуди пробовал использовать в качестве окислителя дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, но качество окисления было хуже. Метод Броуди был модифицирован Штауденмайером в 1898 году, где помимо вышеперечисленных реагентов в реакционную смесь добавлялась еще и серная кислота H_2SO_4 [20]. Данная методика значительно повышала степень окисленности образца, тем не менее метод Штауденмайера также считается взрывоопасным и занимает длительное время. В 1958 году Хаммерс предложил свой метод синтеза, заключающийся в использовании перманганата калия KMnO_4 в качестве окислительного реагента, при этом азотная кислота HNO_3 заменялась на серную кислоту H_2SO_4 (для поддержания кислой среды) с добавлением нитрата натрия NaNO_3 [18]. Данный метод обладает рядом преимуществ: во-первых, время синтеза уменьшается до нескольких часов, во-вторых, замена хлората калия KClO_3 на перманганат калия KMnO_4 делает синтез менее взрывоопасным, так как не образуется взрывчатый диоксид хлора ClO_2 , в-третьих, замена азотной кислоты HNO_3 на нитрат натрия NaNO_3 уменьшает количество выделяемых оксидов азота. Кроме того синтез занимает непродолжительное время – около 2-х часов, а также проводится при более низкой температуре [18, 21]. Считается, что степень окисленности графита по методу Хаммерса выше [18], однако, это реализуется не всегда, что можно увидеть из данных таблицы 1.1, где собран атомный состав материалов из разных литературных источников.

Таблица 1.1. Сравнение отношения атомных долей углерода к кислороду в различных образцах ОГ

	H-GO1*	H-GO1*	H-GO2*	B-GO1*	B-GO1*	B-GO1*	B-GO2*
	[18]	[22]	[22]	[19]	[18]	[22]	[22]
C:O	2,89	2,71	2,57	2,2	2,25	3,4	2,7

*номер указывает на количество стадий окисления графита

Несмотря на обилие модификаций, синтез по методу Хаммерса обладает рядом существенных недостатков – в процессе синтеза выделяются токсичные оксиды азота, а также при промывке используется большое количество воды. Поэтому данную методику нельзя назвать экологически безопасной и безвредной. Ведется поиск новых методов синтеза, которые должны отвечать условиям экологической безопасности, увеличивать степень окисленности графита и уменьшать токсичность синтеза для ученого. Для достижения этих условий варьируют температуру синтеза [23], добавляют или исключают реактивы из реакционной смеси [21, 24] и варьируют их соотношение [25].

Наиболее популярной модификацией метода Хаммерса на данный момент является метод Тура (I-GO) [25]. В модифицированном методе не используют нитрат натрия NaNO_3 , количество перманганата калия KMnO_4 увеличили вдвое, вместо серной кислоты H_2SO_4 используют смесь серной и ортофосфорной кислот в соотношении $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4 = 9:1$ (см. рисунок 1.1).

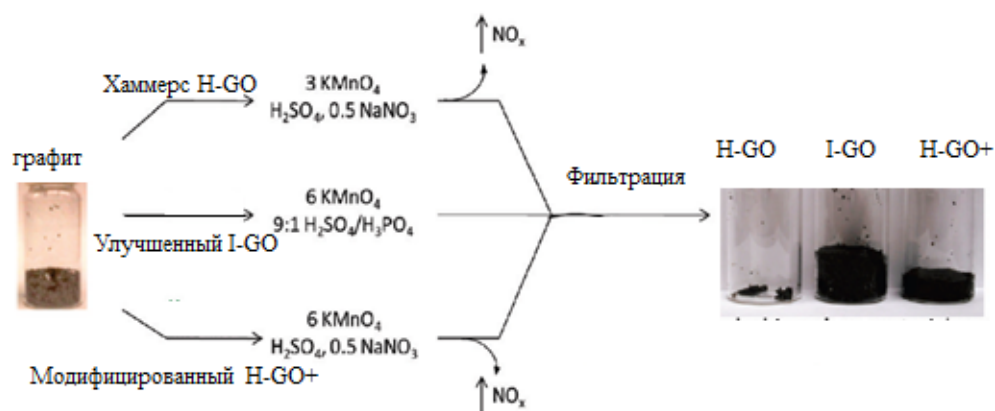


Рисунок. 1.1. Схема различных модификаций синтеза ОГ – по Хаммерсу (классический, H-GO), по улучшенному методу Хаммерса (или по Туру, I-GO), по модифицированному методу Хаммерса (H-GO+) [25]

Помимо стандартных методик, являющихся модификацией методов Хаммерса и Броуди, в которых окислителем является перманганат калия KMnO_4 или хлорат калия KClO_3 , предпринимаются успешные попытки получения ОГ с применением новых нестандартных окислителей. Так, совершенно новый метод синтеза был предложен в работе [26]. В качестве окислителя в работе использовался феррат калия K_2FeO_4 , а для поддержания кислой среды концентрированная хлорная кислота HClO_4 . Авторы заявляют о значительно более высоких скоростях реакции по сравнению со всеми ранее известными способами и отмечают экологичность применяемой технологии вследствие отсутствия соединений марганца в стоках. Авторы предполагают, что данный метод как никакой другой подходит для промышленного производства ОГ.

Очистка материала от побочных продуктов окисления также является важным и весьма трудоемким этапом приготовления ОГ, который включает промывание большим количеством растворителя, фильтрование, центрифугирование и сушку, а также иногда проводят процедуру диализа [21]. Предположительно во время промывки из материала удаляются остатки реагентов, а также мелкие частички графитовых плоскостей ОГ. Во время промывки ОГ увеличивается в объеме и переходит в студнеобразное состояние, что затрудняет процесс промывания. Кроме больших количеств воды, для промывки используют водные растворы соляной кислоты HCl и перекиси водорода H_2O_2 [18]. Существуют альтернативные методики промывки: например, авторы [27] предложили методику промывки ОГ последовательно 3,4%-ным водным раствором соляной кислоты HCl и ацетоном.

На свойства конечного продукта влияет большое количество факторов: влажность воздуха, качество, размеры окисляемого графита и место его добычи, качество реагентов, время синтеза, температура и т. д. Определение физико-химических свойств подобных объектов – отдельная и непростая задача, что характерно и для других углеродных материалов (например, для нанотрубок). Необходимо подбирать воспроизводимые параметры, которые могут сравнительно надежно охарактеризовать конечный продукт синтеза. В литературе образец ОГ чаще всего характеризуется методом синтеза (H-GO или B-GO), относительным содержанием углерода и кислорода (или степенью окисления) и межплоскостным расстоянием [28].

Межплоскостные расстояния в оксиде графита легко фиксируются методом рентгенофазового анализа (РФА). Измеряемой величиной служит рефлекс $d(001)$. В таблице 1.2 представлены межплоскостные расстояния для различных ОГ, собранные из литературных источников. Видно, что межплоскостное расстояние в ОГ варьируется в диапазоне от 5,5 до 9,5 Å. В случаях, когда авторы тщательно высушивали образцы, межплоскостные расстояния составляли для В-GO 5,5-5,9 Å, а для Н-GO – 7,0-7,3 Å, то есть межплоскостное расстояние сухого ОГ является воспроизводимой характеристикой.

Таблица 1.2. Межплоскостные расстояния для образцов ОГ, взятые из литературных источников

Метод синтеза	Межплоскостное расстояние (d), Å	Источник
В-GO	От 5,5 до 8,7	[29]
	5,97	[30]
	6,35	[31]
	От 6,1 до 11,0	[32]
	От 5,5 до 8,6	[33]
Н-GO	8,1	[21]
	8,0	[23]
	8,0, 9,0, 9,5	[25]
	7,18	[31]
	7,3	[34]
	7,0	[35]

Важно отметить, что межплоскостное расстояние оксида графита зависит от влажности окружающей среды, так, например, авторы [29] зарегистрировали межплоскостное расстояние сухого образца В-GO 5,5 Å, а при влажности 43% оно составило уже 8,6 Å. В работе [36] представлена зависимость межплоскостного расстояния от массового содержания воды в образце В-GO. Чем больше содержание влаги в образце, тем больше межплоскостное расстояние (см. рисунок 1.2).

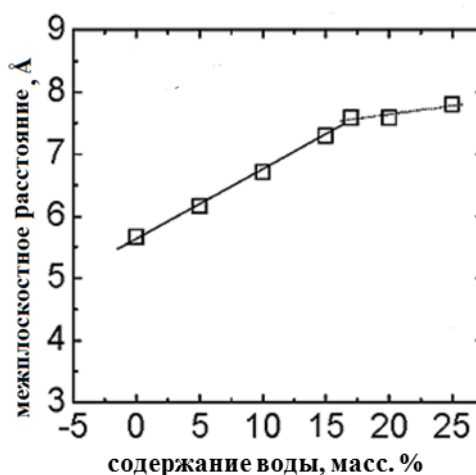


Рисунок 1.2. Зависимость межплоскостного расстояния в образце В-ГО от содержания воды в воздухе в массовых процентах [36]

Для того, чтобы установить, в какой форме кислород присутствует в оксиде графита, используются различные физико-химические методы, например, ядерно-магнитный резонанс (ЯМР), инфракрасная и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Методами колебательной спектроскопии представляется возможным идентифицировать органические кислородсодержащие группы, однако, количественные определения затруднительны или невозможны.

При помощи метода РФЭС можно количественно определить элементный состав образца, тогда как другие методы дают качественный или полуколичественный анализ. Например, в таблице 1.3 представлены данные РФЭС для двух образцов ОГ: Н-ГО и В-ГО. Соотношение углерода к кислороду и водороду С:О:Н может варьироваться в пределах от 6,00:2,33:1,20 до 6,00:3,70:2,83 [37].

Таблица 1.3. Данные РФЭС для образцов Н-ГО и В-ГО [31]. Данные представлены в атомных процентах

	С	О	N	Cl	S	C:O
В-ГО	73,7	25,9	0,3	0,1	-	2,85
Н-ГО	69,7	28,2	1,2	0,3	0,7	2,47

Помимо атомного состава образца, при помощи РФЭС можно получить данные относительно природы и процентного содержания функциональных групп в ОГ. В типичном спектре РФЭС ОГ можно выделить 3 компоненты, см. рисунок 1.3: пик

284,5 эВ (синий) соответствует неокисленным фрагментам на графитовой плоскости, пик 286,5 эВ (красный), скорее всего, соответствует эпоксидам и третичным спиртовым группам, наличие пика 289,2 эВ (розовый) связывают с карбоксильными группами, образованных по краям графитовой плоскости, однако, интерпретация позиции и соответствия данного пика именно карбоксильной группе является предметом дискуссий [38].

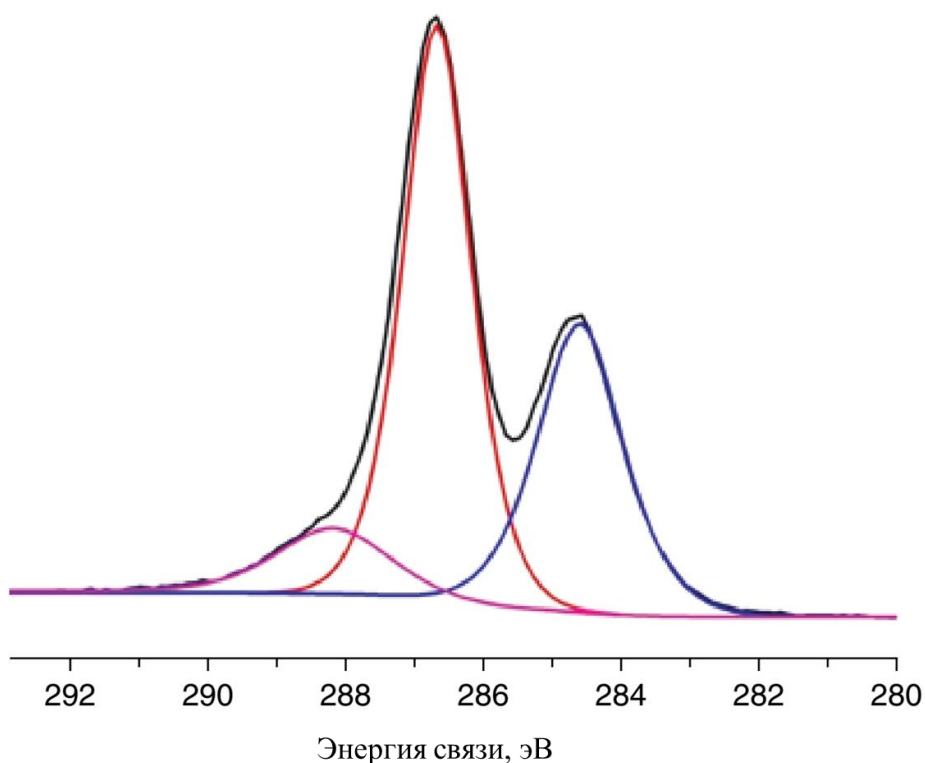


Рисунок 1.3. Спектр ОГ рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Черная линия – экспериментальный спектр, интегральный спектр при деконволюции можно разложить на три основных компоненты: 284,8 эВ (синяя линия), 286,5 эВ (красная линия) и плечо 289,2 эВ (розовая линия) [38]

Часто для исследований ОГ и его дисперсий в полярных жидкостях используется метод твердофазного ЯМР. Он широко применяется для качественного определения функциональных групп в ОГ и для построения его структурной модели. В 2008 году Руоффом [39] и его соавторами был синтезирован образец, обогащенный изотопом углерода ^{13}C , что упростило методику регистрации спектра ОГ. В спектре ЯМР ОГ присутствуют три четких широких линии с химическим сдвигом $\delta = 60, 70$ и 130 ppm, которые указывают на наличие атомов углерода, связанных с атомами

кислорода гидроксильной и эпоксидной групп, а также sp^2 -гибридизованного углерода [40–42]. На рисунке 1.4 представлены 1D и 2D спектры ^{13}C ЯМР, показаны отнесение пиков углерода, а также пространственная близость пиков sp^2 , эпоксидной и гидроксильной групп (отмечены зеленым, голубым и красным цветами соответственно):

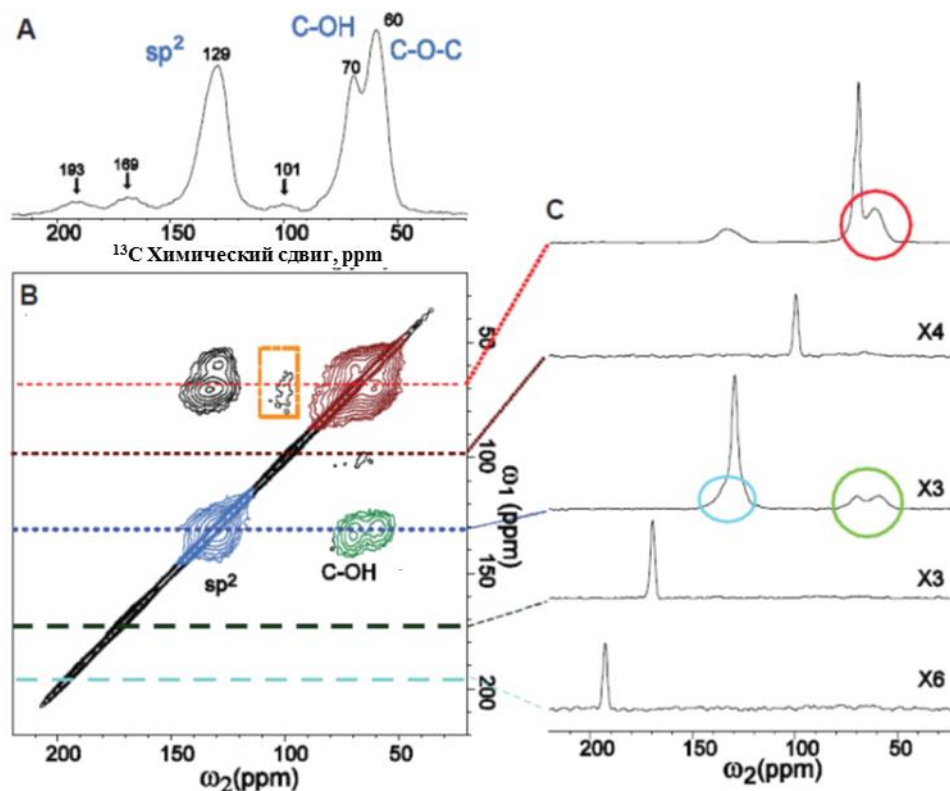


Рисунок 1.4. А) 1D ^{13}C и В) 2D $^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$ твердофазный спектр ЯМР с корреляцией химических сдвигов; С) вырезка из 2D спектра с отмеченными значениями 60, 70 и 130 ppm [39]

Данные твердофазного ЯМР чаще всего используют для установления структуры ОГ вследствие высокой точности определения величины химического сдвига атомов углерода и более четкого установления природы функциональных групп ОГ.

Инфракрасная спектроскопия (ИК) также широко применяется для определения природы функциональных групп в ОГ. В данном случае спектр ИК состоит из большого числа полос поглощения, наложенных друг на друга, анализировать ко-

торый затруднительно. Тем не менее предполагается, что в таких спектрах отчетливо видны сигналы от групп C=O, C=C, -OH [30, 43]:

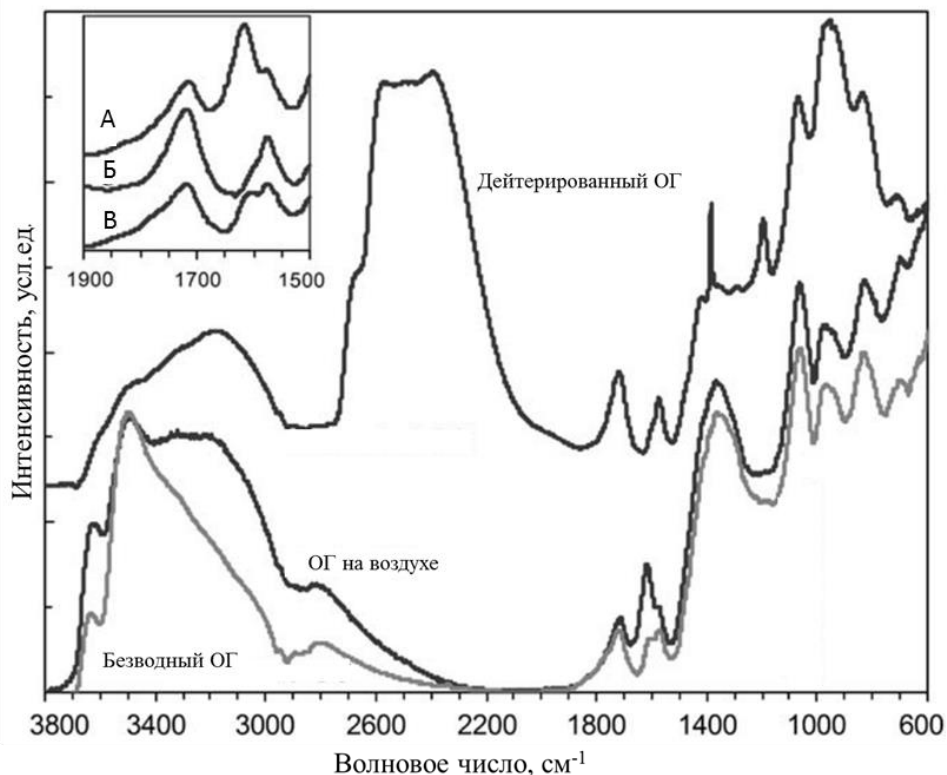


Рисунок 1.5. ИК-спектры образцов ОГ: дейтерированного, хранящегося на воздухе и сушеного безводного [30]. Во врезанном спектре А – обычный ОГ, хранящийся на воздухе, Б – дейтерированный ОГ, В – безводный ОГ

Из рисунка 1.5 видно, что при высушивании образца или при замене сорбированной воды на дейтерированную пропадает широкая полоса $3800\text{--}2200\text{ см}^{-1}$, которая вероятнее всего относится к сорбированной при комнатных условиях воде. Как отмечается в книге [38], четко определенные полосы поглощения в ИК это 1723 и 1619 см^{-1} . Авторы [30] также отмечают характерную полосу 1574 см^{-1} , скорее всего она относится к графитовой плоскости ОГ – это колебания ароматических связей C=C. Полоса 1723 см^{-1} (в разных источниках определяется как $1734\text{--}1719\text{ см}^{-1}$) относится к колебанию C=O, а полоса 1619 см^{-1} разными исследователями интерпретируется как полоса от гидроксильной группы, но, как видно из рисунка 1.5, интенсивность данной полосы падает при высушивании или дейтерировании образца. Таким образом, данная полоса относится скорее всего не к спектру самого

ОГ, а к сорбированной воде. В наиболее интересной области 1500-800 см^{-1} большое количество полос затрудняет однозначную интерпретацию спектров.

Из недостатков метода ИК-спектроскопии можно указать зависимость спектра от количества сорбированной материалом воды и неоднозначность в интерпретации спектров.

Однако, несмотря на трудности в интерпретации спектров ИК в области «отпечатков пальцев», в литературе предпринимаются попытки использования ИК-спектроскопии, например, для сравнения материалов, синтезированных с использованием различных методик [22, 28, 31]. Например, анализ данных образцов Н-GO и В-GO показал, что образцы В-GO, как правило, окисляются преимущественно с образованием гидроксильных $-\text{C}-\text{OH}$ и эпоксидных $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ групп, когда как образцы Н-GO содержат больше карбонильных групп $-\text{C}=\text{O}$ и карбоксильных $-\text{COOH}$, см. рисунок 1.6 [31]. Также отмечается, что в образцах В-GO функциональные группы расположены равномерно на поверхности графитового слоя, когда как образцам Н-GO присуще наличие большого числа дефектов и дырок.

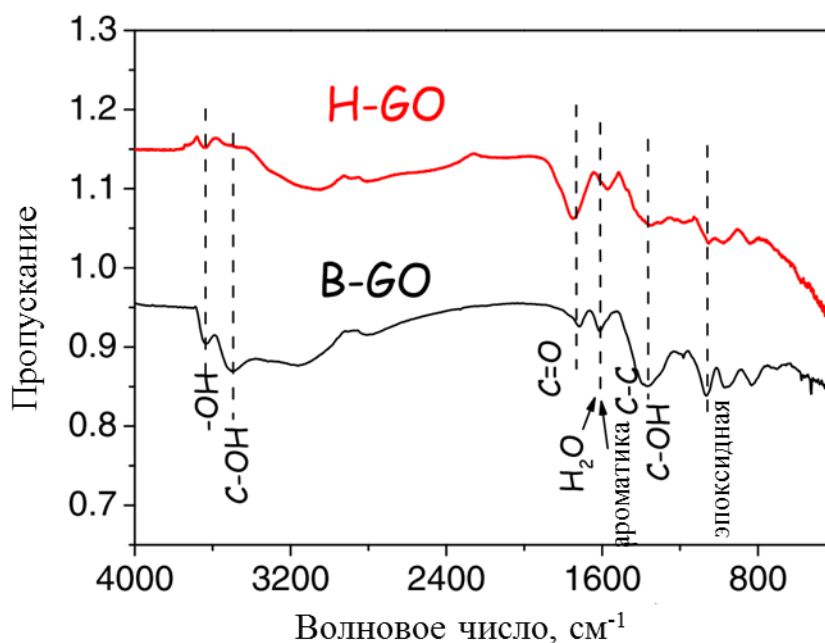


Рисунок 1.6. Спектры ИК-Фурье образцов В-GO (черная линия) и Н-GO (красная линия). Длины волн, характерные для кислородосодержащих функциональных групп, отмечены пунктиром [31]

Помимо методов твердофазного ЯМР, ИК и РФЭС, в литературе часто используются такие методы исследования материала, как спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) [44, 45], сканирующая электронная спектроскопия [46], сканирующая туннельная микроскопия [47, 48], просвечивающая электронная микроскопия [49–51]. Методом КР возможно идентифицировать качество окисления графитовой поверхности, поскольку регистрируются колебания связей С–С, тогда как активные в ИК группы –ОН и –СООН не видны данным методом. Поэтому при помощи спектроскопии КР можно оценить количество дефектов на графитовой плоскости ОГ. Сканирующая электронная спектроскопия позволяет оценить качество проводимой эксфолиации: один слой ОГ составляет около 1-2 нм в толщину, а поперечные размеры варьируются от нескольких нанометров до микронов, поэтому открывается возможность увидеть количество слоев ОГ в дисперсии, см. рисунок 1.7.

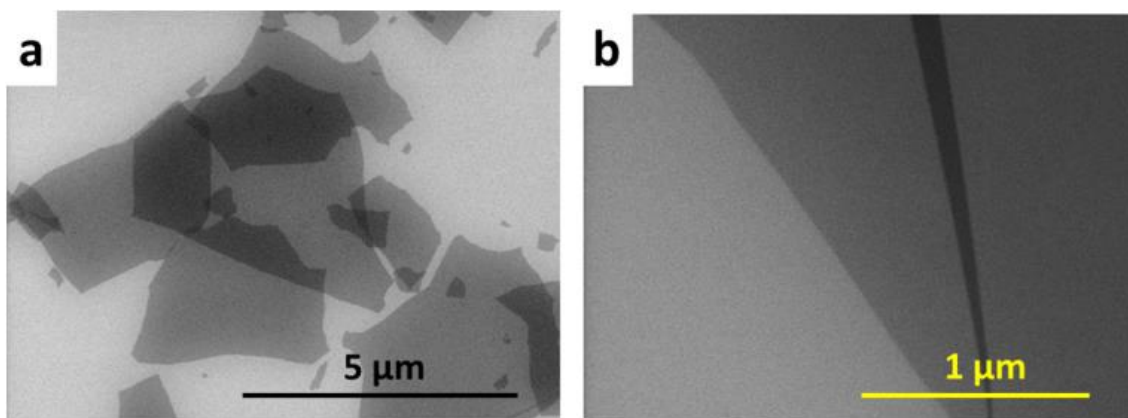


Рисунок 1.7. Фотографии графитовых плоскостей ОГ, полученные при помощи сканирующей электронной спектроскопии [46]

Измерение модулей упругости тонких пленок, полученных из ОГ, синтезированных при помощи различных методов, показало, что пленки из В-GO более прочные, чем из Н-GO [28]. Стоит отметить, что работ, в которых сравниваются свойства различных ОГ, мало. В целом считается, что структура и свойства различных ОГ близки в пределах некоторой погрешности.

Несмотря на то, что существует несколько методов, которые могут идентифицировать функциональные группы ОГ, на сегодняшний день не существует единого мнения о соотношении и качестве кислородосодержащих групп в ОГ, так как

количественное и качественное определение различных функциональных групп в ОГ затруднено в силу нестехиометричности материала. На данный момент предложено более 10 моделей, которые гипотетически могут описывать структуру оксида графита. Первой предложенной моделью была модель Хофмана и Холста, датированная 1939 годом [52], которая предполагает наличие только эпоксидных групп. Затем модель была модифицирована добавлением гидроксильных групп [52]. Позже Шольц и Боэм доказали присутствие гидроксильных и кето-групп, но исключили из структуры эпоксиды. В 1991 году Мермоу [42] предпринял попытку охарактеризовать ОГ, предположив наличие эпоксидных и спиртовых групп. В 1994 году Накаджима и Матсуо [52] предложили решетчатую структуру с вкраплениями гидроксильных групп. Скрупулезные работы в данном направлении привели к созданию адекватной модели, которая на данный момент является общепринятой для описания структуры ОГ – модель Лерфа-Клиновски [40, 41]. На основании данных спектроскопии ЯМР предложенная модель описывает слой ОГ как чередующиеся области графита, представленного ароматическими моно- и полициклическими фрагментами, образованными конденсированными бензольными кольцами, с областями шестичленных колец, содержащих насыщенные атомы углерода, связанные с гидроксильными и эпоксидными функциональными группами. На краях графитового листа при окислении образуются карбоксильные и карбонильные группы, см. рисунок 1.8 [40], однако стоит отметить, что наличие карбоксильных групп было принято исследователями как предположение, которое опиралось на результаты данных предшественников.

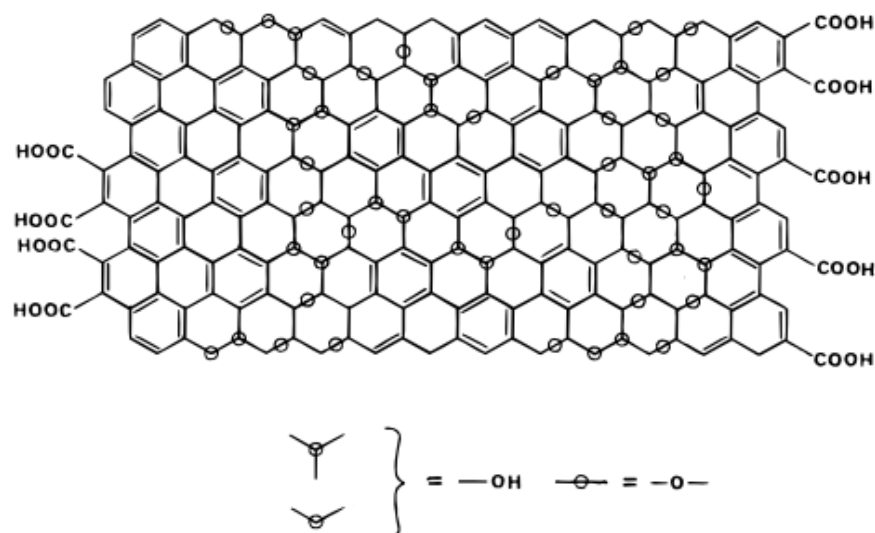


Рисунок 1.8. Структурная модель оксида графита, предложенная Лерфом и Клиновски. Атомы кислорода обозначены кружками. Модель предполагает наличие гидроксильных, эпоксидных, карбонильных и карбоксильных функциональных групп [40]

Отметим, что модель Лерфа-Клиновски была построена по результатам анализа оксида графита, полученного методом Хаммерса. Не менее популярная модель структуры оксида графита является модель Деканю, см. рисунок 1.9 [9]. В модели Деканю графитовая плоскость представляет собой периодическую лентообразную структуру ароматических (окисленных) и неароматических (углеродных) полос. В данную модель были включены следующие функциональные группы: 1-3-эфирные, третичные спирты, а на краях графитового листа располагаются кетонные и хинон-ные группы. Примечателен тот факт, что данная структура была выдвинута по результатам изучения оксида графита, синтезированного по методу Броди:

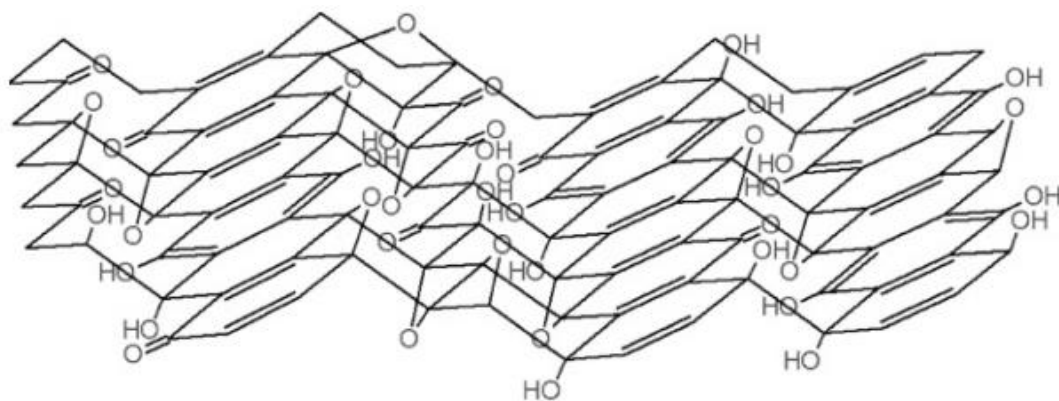


Рисунок 1.9. Структурная модель оксида графита, предложенная Деканю и соавторами [9]. Модель предполагает наличие 1,3-эфирной, третичной спиртовой, хинонной и кетогрупп

Анализ поведения ОГ при контакте с водой (ОГ на воздухе содержит до 15% воды по массе) породил новую структурную модель ОГ, которая носит название динамической структурной модели [53]. Данная модель построена на предположении активного взаимодействия молекул воды с кислородсодержащими функциональными группами на поверхности. Таким образом, на графитовой поверхности предполагается наличие третичных спиртов и эпоксидов, которые могут превращаться в енолы и кетоны. Авторы [53] ставят под сомнение наличие карбоксильных групп в ОГ.

Одной из интересных современных моделей можно назвать модель «окислительного мусора», см. рисунок 1.10 [54–56]. Данная модель представляет оксид графита как материал, состоящий из двух частей: первый представляет собой графитовую плоскость, модифицированную функциональными группами, подобную той, которая была описана в моделях Деканю или Лерфа-Клиновски; вторая часть представляет собой органические полимеры или молекулы неопределенного состава, образовавшиеся в ходе окисления оксида графита, связанные при помощи нековалентных или водородных связей с листом оксида графита, отчего данный окислительный мусор невозможно полностью удалить при промывании (см. рисунок 1.10).

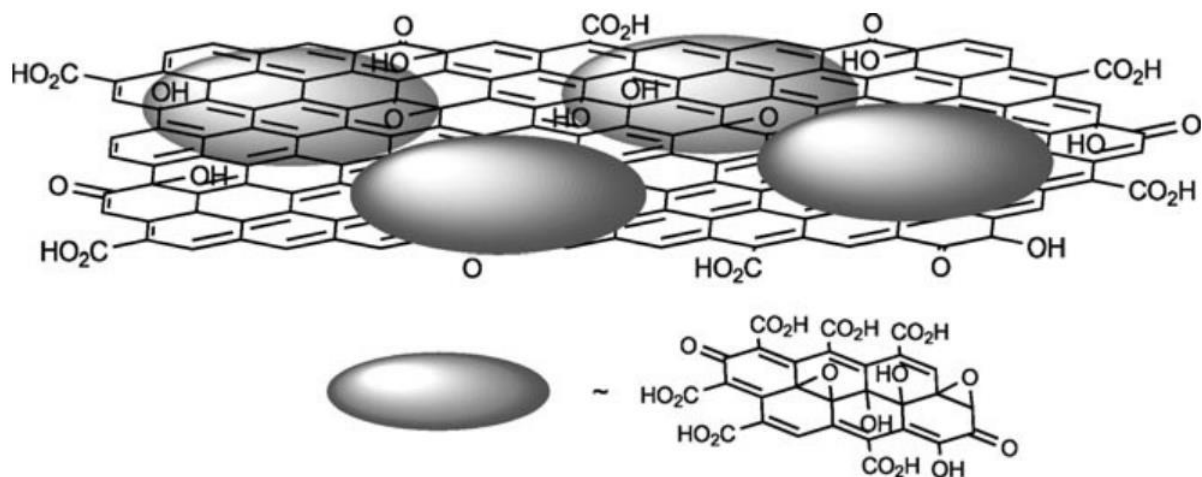


Рисунок 1.10. Структурная модель ОГ «окислительный мусор» [56]. Овалами обозначены органические молекулы, рассматриваемые в рамках модели как «мусорные»

Авторы [56] предполагают, что количество таких обломков может достигать до трети по массе. Аналогичные соединения образуются при синтезе углеродных нанотрубок, где количество окислительного мусора может достигать до 24%. Для очищения ОГ от окислительного мусора используется раствор щелочи. После промывки ОГ неохотно образует дисперсии, а также у него появляются проводящие свойства.

Несмотря на то, что данная модель успешно объясняет некоторые свойства ОГ, такие как флюоресценцию, электрохимические и адсорбционные свойства [54, 57–59], получены экспериментальные данные, которые противоречат данному представлению ОГ [46]. Так, например, обработанный щелочью ОГ, предположительно не содержащий молекулы окислительного мусора в межплоскостном пространстве, имеет такое же межплоскостное расстояние, что и свежеприготовленный ОГ. Кроме того, в литературе отмечается, что ни один из известных растворителей не способен растворить и удалить молекулы окислительного мусора из ОГ, кроме раствора щелочи, что наталкивает на мысль о возможной модификации поверхности ОГ при взаимодействии со щелочью. Также отмечается, что обработка щелочью приводит к падению интенсивности пиков эпоксидных и гидроксильных групп в спектре ОГ, однако в спектре изолированного окислительного мусора эпоксидные и спиртовые группы не видны, что также указывает на возможную модификацию

групп на поверхности при контакте с щелочью. Авторы [46] путем анализа спектров инфракрасной спектроскопии, термогравиметрических кривых и данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выдвинули гипотезу, согласно которой обработка графитовой поверхности щелочью приводит к частичному удалению кислорода с поверхности ОГ и образованию новых функциональных групп. Например, при обработке щелочью гидроксильной группы происходит нуклеофильная атака гидроксид-аниона, которая может привести к образованию кетона и разрыву связи углерод-углерод (см. рисунок 1.11):

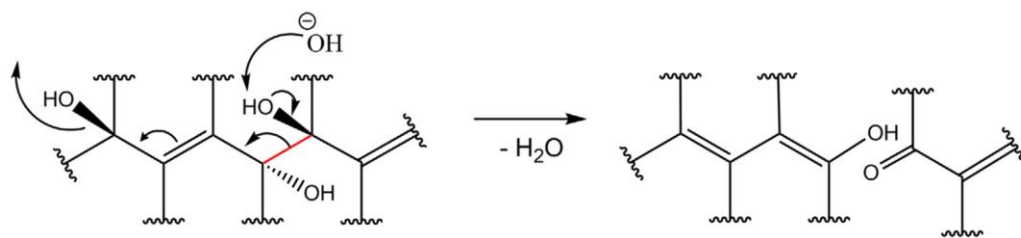


Рисунок 1.11. Схема реакции, показывающая трансформацию поверхности ОГ при обработке щелочью. Левая структура представляет собой фрагмент ОГ, содержащий три спиртовые группы. Нуклеофильная атака гидроксид-иона на одну из групп приводит к разрыву связи C–C и образованию кетона [46]

Таким образом, предполагается следующая схема получения молекул окислительного мусора: при обработке щелочью кислородсодержащие функциональные группы на поверхности ОГ вступают во взаимодействие со щелочью, в результате чего происходит частичное разрушение структуры ОГ, приводящее к отщеплению фрагментов графитового листа небольшого размера. Схематичное изображение данного процесса представлено на рисунке 1.12: структура 1 представляет собой фрагмент графитового листа свежеприготовленного порошка ОГ, синим выделены области неокисленного графита, желтым обозначены окисленные области, белым – дыры на графитовой плоскости. Структуры 2-3 представляют собой последовательные стадии распада ОГ при обработке щелочью. Постепенное изменение цвета окисленной области от желтого к оранжевому показывает трансформацию химической структуры графитового листа при взаимодействии со щелочью. Пунктирными линиями обозначены грани, образовавшиеся в ходе реакции при разрыве C–C связи.

Маленькие оранжевые фигурки, обведенные красным, указывают на отколовшиеся фрагменты углеродной плоскости.

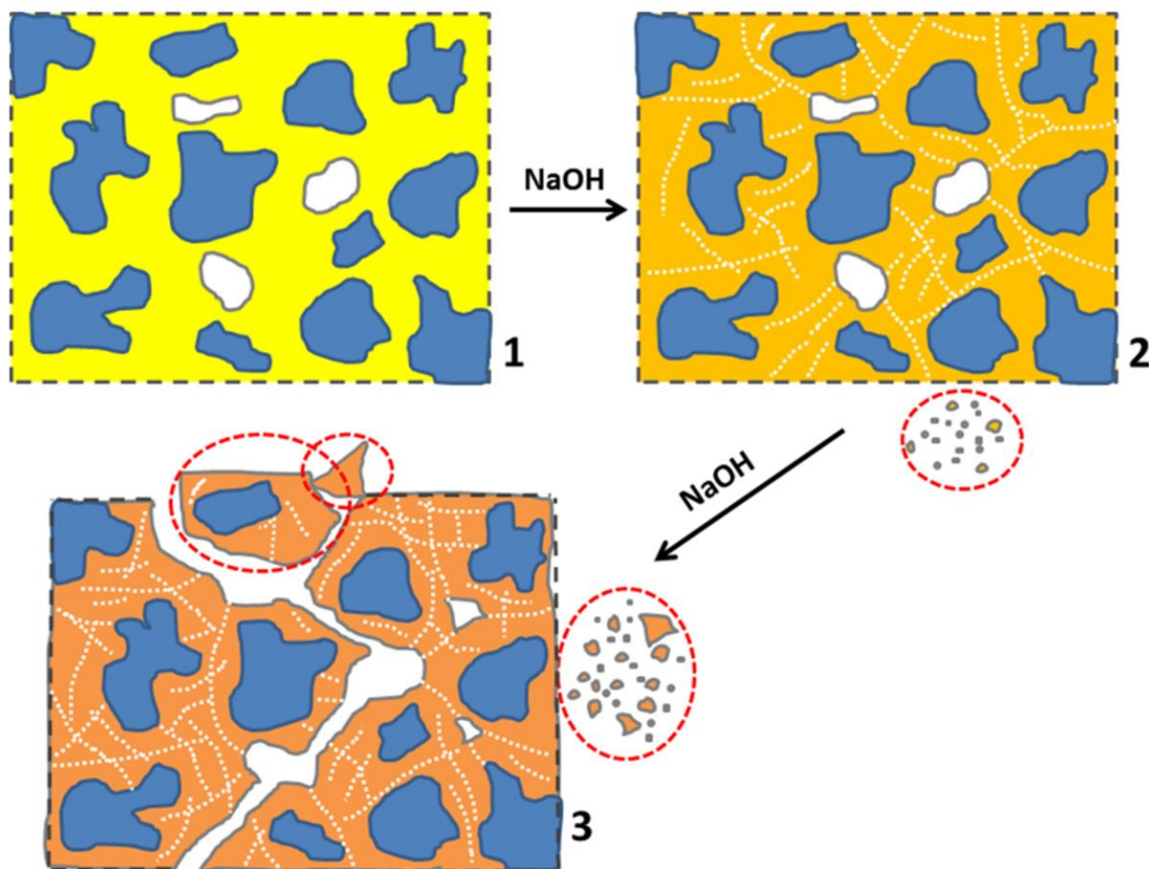


Рисунок 1.12. Схематическое изображение процесса образования молекул окислительного мусора при взаимодействии ОГ с раствором щелочи. Желтым и оранжевым обозначены окисленные области, синим – неокисленные домены, белым показаны дыры на графитовой плоскости. Красным обведены образовавшиеся в ходе реакции молекулы окислительного мусора [46]

В литературе отсутствуют сведения об энтальпиях образования и теплоемкостях ОГ. Это не вызывает удивления, поскольку ОГ является материалом, а не химическим веществом. Точный элементный и химический состав (кислородосодержащие группы) образцов неизвестен. Поэтому нельзя рассчитывать на получение воспроизводимых термохимических характеристик.

Выводы из раздела 1.1. ОГ и материалы на его основе имеют переменный химический состав, поэтому исследование их физико-химических свойств представляется проблематичным. В настоящее время образцы ОГ характеризуют методом

синтеза (главным образом различают В-ГО и Н-ГО), межплоскостным расстоянием, атомным составом (обычно соотношением углерода к кислороду), а также качественно – спектрами ЯМР и колебательной спектроскопии, которые дают представление о составе кислородосодержащих групп. На основе этих измерений предложены модели строения ОГ. Важной задачей является поиск новых и проверка существующих воспроизводимых физико-химических характеристик ОГ. В настоящей работе предлагаются некоторые решения этой задачи.

1.2. Взаимодействие ОГ с полярными жидкостями

Основной причиной гидрофильности ОГ является наличие кислородсодержащих функциональных групп на поверхности материала. Именно поэтому ОГ образует устойчивые дисперсии в полярных растворителях, а также способен сорбировать полярные молекулы в межплоскостное пространство [22, 31, 33, 60]. При взаимодействии ОГ любого типа с полярными жидкостями при стандартных условиях происходит сорбция этой жидкости в межплоскостное пространство ОГ, что приводит к увеличению межплоскостного расстояния и набуханию образца. В основном в литературе исследуется процесс набухания как увеличение межплоскостных расстояний в ОГ при взаимодействии с органическими жидкостями. Чаще всего данные получают методом РФА, данные по величинам сорбции весьма ограничены [33].

Еще в 1960-х годах в экспериментах ОГ с линейными нормальными спиртами было зафиксировано увеличение межплоскостных расстояний в ОГ от 6-7 Å для сухого образца до 13 Å для метанола, при увеличении длины линейной молекулы спирта межплоскостное расстояние может вырасти до 40-50 Å [61, 62], то есть межплоскостное расстояние в набухшей структуре напрямую зависит от длины интеркалируемой молекулы. Рассмотрим некоторые известные свойства систем ОГ - полярные жидкости.

Изменение термобарических условий в системах ОГ-полярный растворитель приводит к изменению сорбции и межплоскостных расстояний в ОГ [63]. При понижении температуры межплоскостные расстояния растут, см. рисунок 1.13а. В

точке плавления/кристаллизации растворителя наблюдается максимальное значение межплоскостного расстояния в системе.

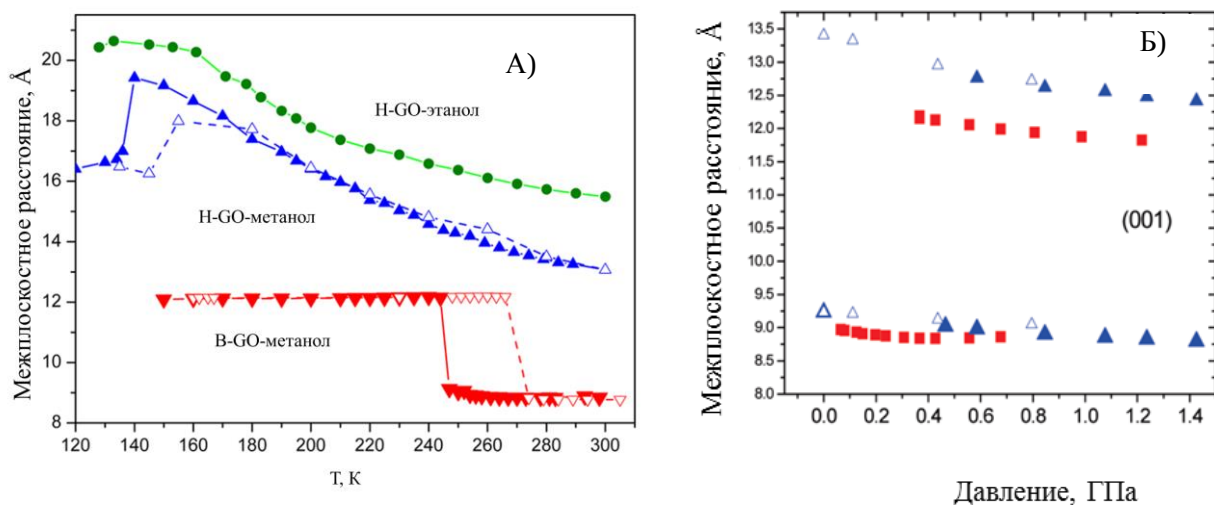


Рисунок 1.13. Изменение межплоскостного расстояния при изменении А) температуры в системах Н-GO-метанол (синяя линия), этанол (зеленая линия), В-GO – метанол (красная линия) при охлаждении (выколотые точки) и нагревании (заполненные точки) [35]; Б) давления в системе В-GO-этанол, заполненные точки при понижении давления, выколотые при повышении, разными цветами обозначены два независимых эксперимента [64]

Несмотря на то, что общая тенденция изменения межплоскостного расстояния в системах с разными типами ОГ схожа, в системах с В-GO зафиксированы некоторые особенности. В системах В-GO с метанолом, этанолом, ацетоном и *N,N*-диметилформамидом методом РФА было зафиксировано скачкообразное ступенчатое изменение межплоскостного расстояния при изменении температуры, при этом общая тенденция увеличения межплоскостного расстояния с понижением температуры сохраняется [63]. Предполагается, что данный переход связан с переходом однослойной структуры полярной жидкости в межплоскостном пространстве ОГ в двуслойную. Аналогичный переход происходит при изменении давления: скачкообразное изменение межплоскостного расстояния при повышении давления в системах В-GO с метанолом и этанолом было зафиксировано методом РФА [64], см. рисунок 1.13б. В работе [64] впервые было показано, что резкое изменение межплоскостного расстояния в В-GO сопровождается поглощением (выделением)

тепла. Также ступенчатое изменение межплоскостного расстояния в системе В-GO-пропанол-1 было зафиксировано при помощи импульсной нейтронной дифракции при понижении температуры [65].

В некоторых работах, опубликованных более полувека назад, были изучены системы ОГ с первичными аминами. В данных системах межплоскостное расстояние плавно растет с понижением температуры. В работах было выдвинуто предположение, согласно которому амины, сорбированные в межплоскостное пространство ОГ, упорядочены относительно графитовых плоскостей ОГ и расположены параллельно им, а при изменении температуры меняют угол наклона к поверхности (см. рисунок 1.14) [66, 67]. Таким образом, данная модель предполагает, что при изменении температуры количество аминов в межплоскостном пространстве не меняется, однако величины сорбции измерены не были.

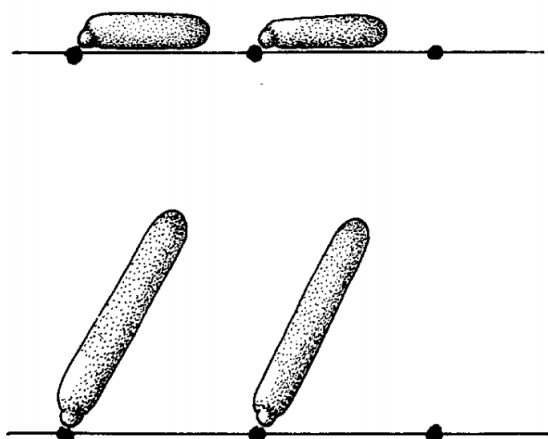


Рисунок 1.14. Схематическое изображение сорбированных молекул, расположенных в межплоскостном пространстве ОГ. Линиями обозначена поверхность ОГ, вытянутые эллипсы – сорбированные молекулы, обращенные гидрофильными концами к поверхности [67]

Сорбция в системах В-GO в смеси вода-метанол также сопровождается рядом интересных явлений. Если метанола в системе больше 70% по объему, в системе наблюдается скачкообразное изменение межплоскостного расстояния с изменением температуры [68]. При увеличении содержания воды температура скачкообразного изменения межплоскостного расстояния смещается в сторону низких темпе-

ратур, а его энтальпия уменьшается, см. рисунок 1.15. При содержании воды 40-45% по объему скачка межплоскостного расстояния уже не наблюдается.

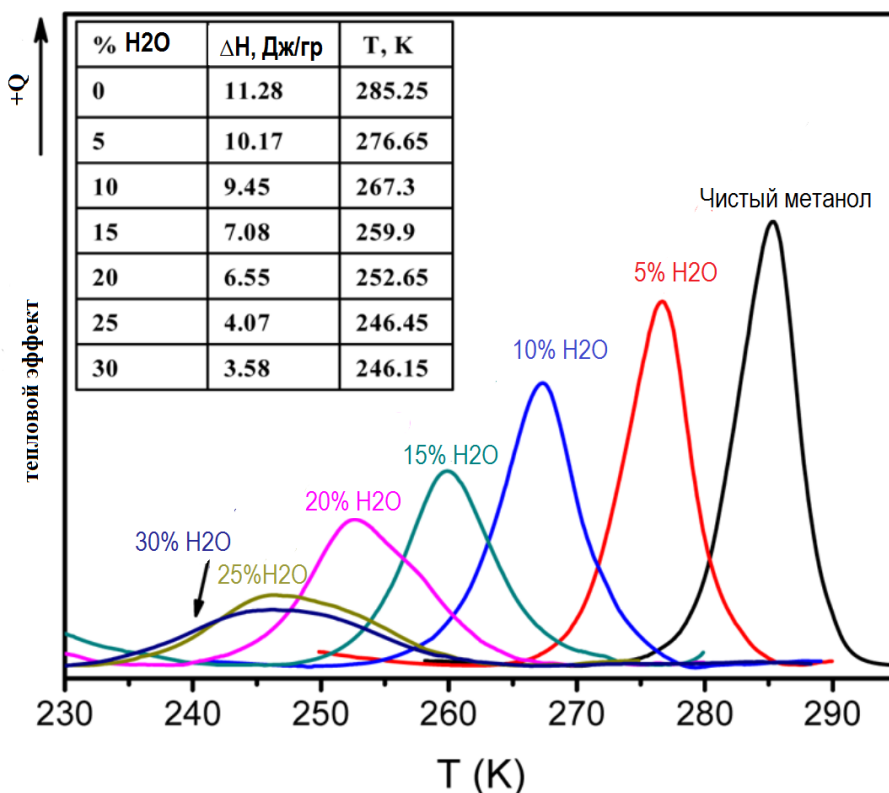


Рисунок 1.15. Пик на ДСК в системе В-GO-метанол-вода при различных соотношениях воды к метанолу. Видно, что при увеличении содержания воды в системе температура явления резкого изменения межплоскостного расстояния сдвигается, тепловой эффект превращения уменьшается [68]

Плавный сдвиг температуры скачкообразного перехода и постепенное уменьшение теплового эффекта наталкивают на мысль, что, вероятно, в системе наблюдается плавное изменение межплоскостного расстояния при изменении состава полярной жидкости, однако этого не происходит. Если содержание метанола в системе выше 20% по объему, то наблюдаемые межплоскостные расстояния соответствуют значению межплоскостного расстояния в системе с чистым метанолом – около 8,97 Å, см. рисунок 1.16. При содержании метанола в системе 0-20% по объему наблюдаемые межплоскостные расстояния оказываются близкими к расстоянию в системе ОГ-вода – 10,39 Å.

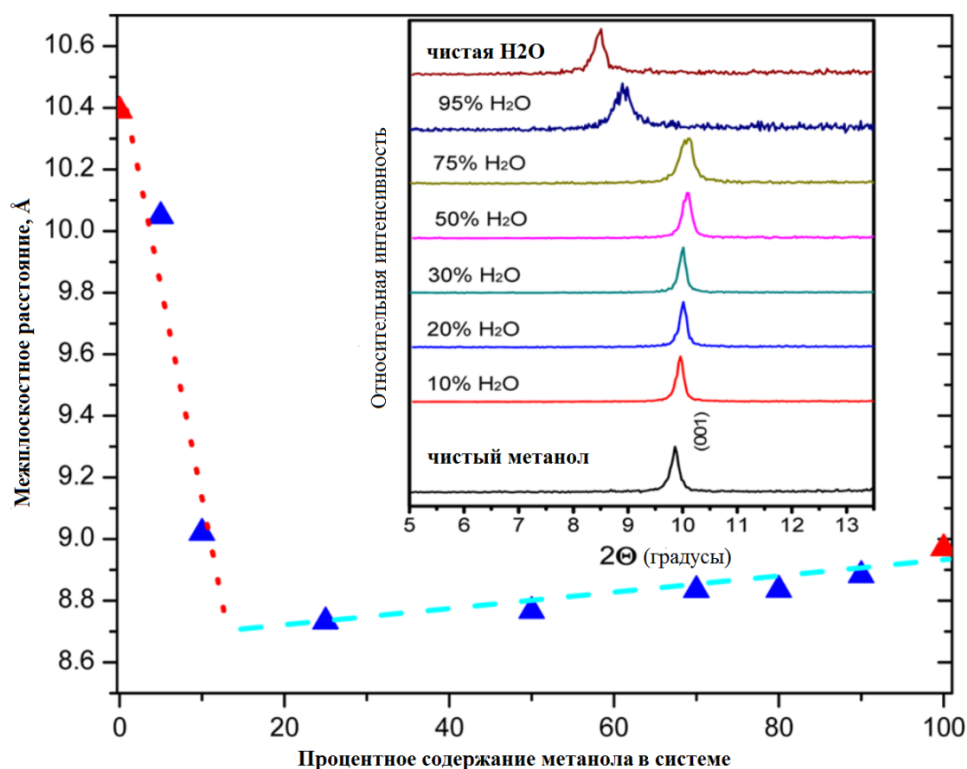


Рисунок 1.16. Зависимость межплоскостного расстояния в системе В-GO-метанол-вода от процентного содержания метанола при комнатной температуре [68]

Описанное выше поведение системы, в особенности закономерности изменения межплоскостного расстояния, указывают на то, что, по всей вероятности, метанол интеркалируется в межплоскостное пространство В-GO намного быстрее, чем вода, а продукт сорбции с метанолом несколько стабильнее. Вероятно, это связано с тем, что сродство поверхности В-GO к метанолу намного выше, чем воды [69].

Материалы на основе оксида графита, такие как, например, мембраны из ОГ, также сорбируют полярные жидкости в межплоскостное пространство. Однако при изменении термобарических условий в системах мембрана ОГ-полярный растворитель изменения межплоскостного расстояния не было зафиксировано. Это верно как для мембран, сделанных из Н-GO, так и для мембран, сделанных из В-GO, см. рисунок 1.17А и Б [69].

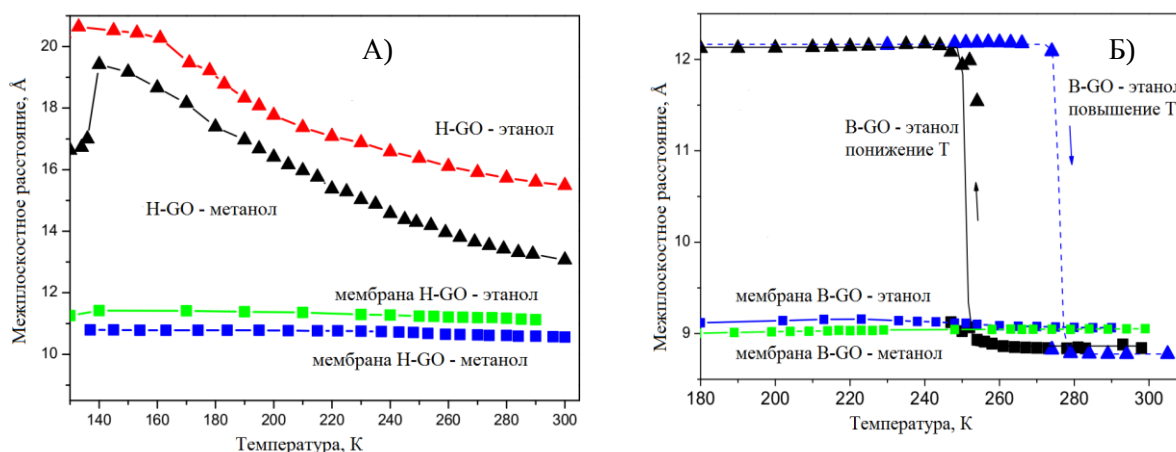


Рисунок 1.17. Зависимость межплоскостных расстояний от температуры для ряда систем ОГ-полярный растворитель. А) красным обозначена система порошок H-GO-этанол, черным – порошок H-GO-метанол, зеленым – мембрана H-GO – этанол, синим – мембрана H-GO-метанол; Б) синими и черными треугольниками обозначена система порошок B-GO-этанол при повышении и при понижении температуры соответственно, синими квадратами - мембрана B-GO-этанол, зелеными квадратами - мембрана B-GO-метанол [69]

В работе [69] было высказано предположение о том, что разница в поведении порошков и мембран в смеси с полярными жидкостями объясняется кинетическими причинами, однако каких-либо подтверждений этой гипотезы получено не было.

В литературе не уделяется должного внимания времени взаимодействия ОГ с полярными жидкостями, считается, что сорбция происходит практически мгновенно за время помещения смеси порошка с полярной жидкостью в анализирующий прибор. Отметим, что в описанных экспериментах используемые молекулы интеркалируемых жидкостей чаще всего малы и относительно мобильны, их молекулярная масса не превышает 144 г/моль. Существует единственная работа, посвященная сорбции высокомолекулярных соединений в ОГ [70]. По результатам экспериментов было обнаружено, что 15-краун-5 эфир (1,4,7,10,13-пентаоксациклопентадекан) с молекулярной массой 220 г/моль интеркалируется в ОГ в течении 15 часов, а 2-гидроксиметил-15-краун-5 (1,4,7,10,13-пентаоксациклопентадекан-2-метанол) с

молекулярной массой 250 г/моль интеркалируется намного медленнее – на протяжении 5 дней. Следовательно, можно предположить, что скорость интеркаляции полярных жидкостей в ОГ может существенно различаться и зависеть от размера и массы интеркалируемой молекулы.

Увеличение межплоскостного расстояния при контакте ОГ с полярной жидкостью является прямым доказательством сорбции. При этом измерение межплоскостных расстояний не дает информации о количестве сорбированной жидкости в межплоскостном пространстве ОГ. Количественная сорбция ОГ рядом жидкостей через газовую фазу представлена в работе [33]. Данные, полученные изопиестическим методом при комнатной температуре, приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Количественная сорбция ряда растворителей в В-ГО через газовую фазу [33]

Растворитель	Межплоскостное расстояние при контакте с растворителем, Å	Межплоскостное расстояние после десорбции, Å	$V_{p-ль}/m_{ог} \cdot 10^2$, мл/100гр	Дипольный момент растворителя, D
-	5,5	-	0	-
Вода	8,6	5,98	43	1,85
Метанол	7,5	6,23	17	1,7
Пропанол-1	8,9	<8,33	11	1,55
$CHCl_3$	8,4	6,88	9	1,04
Бензол	7,5	7,16	7	0
CCl_4	5,5	5,5	2	0

$V_{p-ль}$ – количество сорбированного растворителя, мл; $m_{ог}$ – масса сорбирующего ОГ, 100 г

Авторы работы [33] считают, что взаимодействие молекул воды, метанола и пропанола-1 с ОГ происходит за счет образования водородных связей с функциональными группами ОГ на поверхности. Это объясняет численно большую сорбцию малых спиртов, обладающих большим дипольным моментом (см. таблицу 1.4), по сравнению с остальными. В случае с хлороформом скорее всего реализует-

ся смешанный механизм образования связи – водородная и Ван-дер-Ваальсовая, поэтому количество сорбированного растворителя также относительно велико. Тетрахлорметан может участвовать только в образовании слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, поэтому значение сорбции низкое. На поверхности ОГ помимо функциональных групп находятся и гидрофобные области неокисленного графита, таким образом, взаимодействие с бензолом можно объяснить через образование π - π связей, что обеспечивает относительно высокое значение сорбции. Все вышеперечисленные типы связи можно отнести к слабым, значит, процесс их разрушения достаточно быстрый. И действительно, десорбция растворителей происходит без осложнений и занимает не больше 45 минут [33]. Интересным фактом является то, что при десорбции молекул не происходит возврата структуры ОГ к исходному межплоскостному расстоянию. Наблюдающиеся межплоскостные расстояния равны промежуточным значениям между расстояниями для сухих и набухших образцов. Следовательно, часть сорбированного растворителя прочно закреплена в межплоскостном пространстве ОГ и удалить ее представляется затруднительным. Авторы [33] утверждают, что остаточный сорбированный ОГ растворитель может влиять на свойства материала.

При нагревании набухших в органических жидкостях образцов ОГ до высоких температур происходит процесс эксфолиации, то есть разделения ОГ на единичные или двойные графитовые слои [17, 33]. Также разделение ОГ на единичные слои возможно и при помощи ультразвука [15, 16]. Именно благодаря способности ОГ к эксфолиации из него возможно получение дисперсий, мембран, тонких пленок и бумаг из ОГ.

Помимо простого прямого взаимодействия ОГ с полярными жидкостями интересным представляется образование стабильных дисперсий ОГ в полярных жидкостях. Такие дисперсии имеют широкую область применения. Они используются при производстве нанокомпозитов, биоматериалов, материалов для экологической регенерации [71–73], также применяются как среда для частично восстановленного ОГ и графена методом химического восстановления, для ковалентной и нековалентной функционализации ОГ, супрамолекулярной сборки ОГ [1, 74, 75]. Методика приготовления дисперсии ОГ проста: после перетирания сухого ОГ в ступке его растворяют в жидкости и обрабатывают смесь ультразвуком в течении часа [60,

76–78]. Концентрация дисперсии невелика – стандартная концентрация составляет 1 мг/мл, возможно получение дисперсий с концентрацией до 10 мг/мл. В ходе обработки ультразвуком ОГ претерпевает структурные изменения: ОГ частично или полностью превращается в оксид графена.

Считается, что дисперсии ОГ стабильны из-за гидрофильных свойств ОГ. Если рассматривать ОГ как материал, представляющий собой структуру, которую можно описать моделью Лерфа-Клиновски, считается, что большое количество гидроксильных и эпоксидных групп в слое, равномерно распределенных по поверхности, обеспечивает лучшую растворимость ОГ в полярных жидкостях, а также улучшает стабильность дисперсии, см. рисунок 1.18 [77].

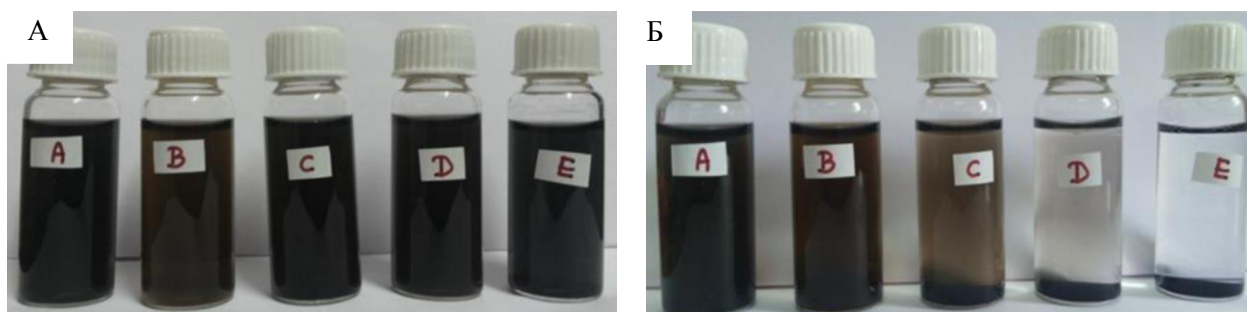


Рисунок 1.18. Водные дисперсии ОГ А) сразу после обработки ультразвуком, Б) спустя 24 часа. В образце ОГ-А высокое процентное содержание гидроксильных групп, в образце В – эпоксидных, в образце С – карбоксильных, образцы D и E имеют низкую степень окисленности ОГ [77]

Помимо водных дисперсий привлекают внимание и дисперсии ОГ в полярных органических жидкостях. Так, наиболее стабильные дисперсии образуются в *N*-метил-2-пирролидоне, *N,N*-диметилформамиде, этиленгликоле и тетрагидрофуране, см. рисунок 1.19 [60]. Замечено, что в этих растворителях и в воде процесс эксфолиации проходит наиболее успешно - 80% конечного оксида графена имеет однослойную структуру, остальные 20% состоят из 2-3 слоев. Наименее стабильными дисперсиями являются дисперсии ОГ в дихлорметане, гексане, метаноле, *орто*-ксилоле. Средними по стабильности дисперсиями можно назвать дисперсии в ацетоне, этаноле, пропаноле-1, диметилсульфоксиде, пиридине. Объяснение этому явлению не было предложено в публикации [60].

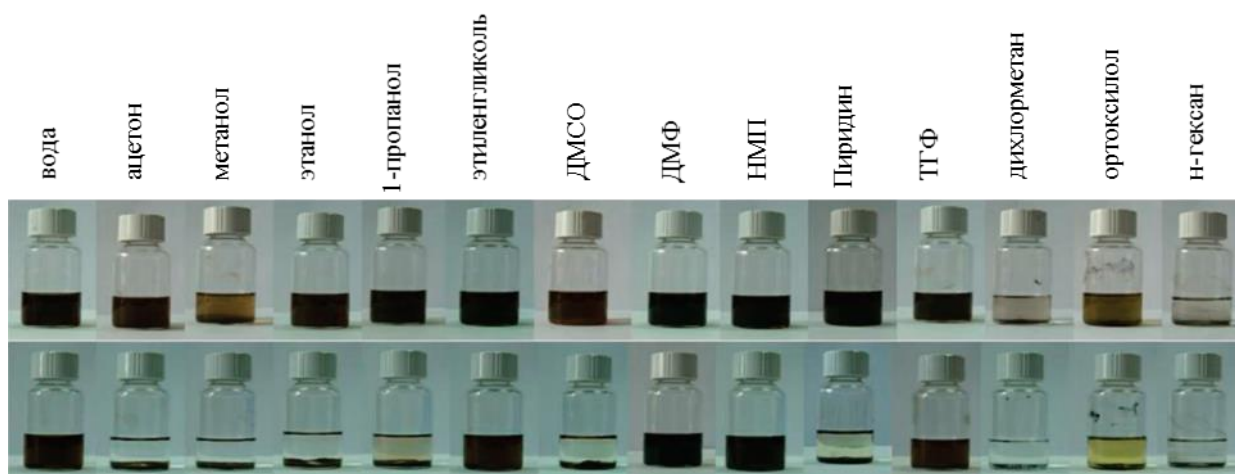


Рисунок 1.19. Устойчивость дисперсий Н-ГО в различных растворителях: в верхнем ряду фотографии только что приготовленных дисперсий, в нижнем – хранившихся в течении 3 недель [60]

Выводы из раздела 1.2. Сорбция полярных жидкостей ОГ приводит к его набуханию и интеркаляции молекул полярной жидкости в межплоскостное пространство, при этом увеличиваются межплоскостные расстояния. Существует два основных метода, характеризующих набухание ОГ – измерение массы сорбированной жидкости и изменение межплоскостного расстояния. В литературе чаще всего наблюдают за изменениями межплоскостного расстояния, измерению сорбции (массы) посвящено значительно меньше работ. В ходе исследований систем ОГ с полярными жидкостями были обнаружены и описаны закономерности изменения набухших структур при изменении термобарических условий. Интересным представляется систематическое исследование и рассмотрение подобных изменений с точки зрения термодинамики двухкомпонентных систем. В литературе существуют представления об образовании слоев сорбированной полярной жидкости в межплоскостном пространстве ОГ. Слои полярных жидкостей чаще всего характеризуются при помощи рентгенофазового анализа (увеличении межплоскостного расстояния в расчете на слой), а сорбционные характеристики остаются неизученными. Сравнительные исследования сорбционных свойств ОГ при различных температурах и давлениях, построение моделей сорбции представляют значительный интерес.

1.3. Свойства сорбированной жидкости

Ранее в разделе 1.2 подробно рассматривалось взаимодействие ОГ с полярными жидкостями. Известно, что полярные молекулы интеркалируются в межплоскостное пространство ОГ. Однако о свойствах интеркалированной жидкости известно мало и информация о ней противоречива. Чаще всего при изучении данных систем встает вопрос о фазовом состоянии сорбированной жидкости: к какому состоянию ее можно отнести – к жидкому или твердому? Поэтому в литературе особое внимание уделяется подвижности сорбированной жидкости в межплоскостном пространстве ОГ. Подвижность сорбированных молекул в межплоскостном пространстве ОГ изучалась различными методами, такими как квазиупругое рассеяние нейтронов [37, 79], нейтронная дифракция [65], широкополосная диэлектрическая [36] и импедансная [36] спектроскопии. Заметим, что в качестве интеркалируемой жидкости в экспериментах чаще всего выступает вода. Также отмечалось, что сорбированная жидкость не участвует в процессах плавления/кристаллизации (т. е. экспериментально не фиксируется ее плавление/кристаллизация ни при каких температурах) [36, 37]. На основании экспериментальных данных сформировались два противоположных мнения по поводу подвижности сорбированных молекул: одна сторона утверждает, что сорбированная ОГ жидкость прочно связана с поверхностью ОГ и лишена вращательной и поступательной подвижности [36], с другой стороны отмечается наличие определенной подвижности у сорбированных молекул [37, 65, 79, 80]. В некоторых работах были зафиксированы как подвижные, так и неподвижные интеркалированные молекулы жидкости [36, 37]. На основании экспериментальных данных были предложены модели интеркалированной жидкости. Согласно одной из них, в недосыщенных образцах присутствует два типа молекул: часть молекул прикреплена к поверхности ОГ достаточно прочно и их подвижность в таком случае минимальна, другая часть молекул полярной жидкости связана с уже прикрепленными к поверхности молекулами, поэтому они имеют большую подвижность, но такие молекулы сильно координированы. Интеркалированные молекулы связываются друг с другом и с поверхностью за счет образования водородных связей [79, 81]. Авторы [37] полагают, что интеркалированные молекулы не обладают поступательной подвижностью, а небольшое движение молекул обу-

славливается хаотичными «перескоками» молекул в межплоскостном пространстве (см. рисунок 1.20):

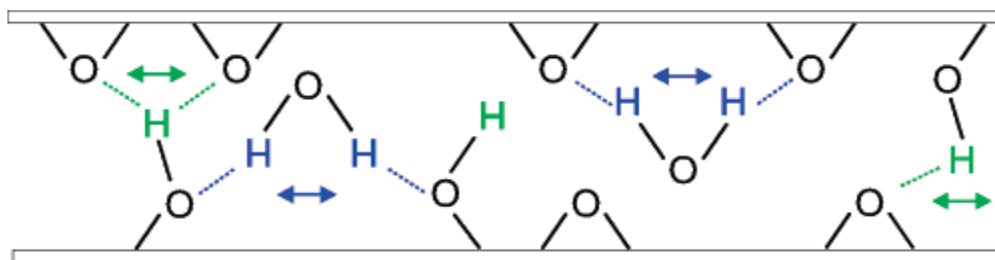


Рисунок 1.20. Динамическая модель молекул сорбированной воды в межплоскостном пространстве ОГ. Для простоты углеродные поверхности представлены прямыми линиями. Возможные направления движения молекул воды обозначены стрелками [37]

На высокую подвижность молекул воды в межплоскостном пространстве мембраны из ОГ также указывает быстрый транспорт молекул воды через эту мембрану [82]. Авторы [82] объясняют свои экспериментальные данные быстрым транспортом воды через неокисленные участки ОГ, однако это противоречит теории, представленной на рисунке 1.20, описывающей транспорт «перескоками» захватом полярных функциональных групп. Некоторые авторы также полагают, что роль неокисленных областей ОГ в транспорте полярных жидкостей преувеличена [51, 83, 84]. На основании экспериментальных данных с использованием расчетных методов была предложена другая модель сорбции мембран ОГ [85]. Данная модель предполагает, что сорбированные на воздухе мембраной ОГ молекулы воды прикреплены к поверхности ОГ посредством связывания с функциональными группами. Помимо вышеприведенных моделей построено большое число различных моделей системы ОГ – вода на основании расчетных и экспериментальных данных. Так, например, предполагается наличие упорядоченных двух- или трехслойных структур воды [86], образование гексагонального льда [81], а также слоистых кластерных структур [87], а при помощи сканирующей туннельной микроскопии было зафиксировано образование фазы твердого льда [88]. Однако, отсутствие дополнительных отражений в рентгеновском дифракционном спектре набухших структур ОГ указывает на хаотичность расположения молекул сорбированной полярной жидкости в межплоскостном пространстве [89].

Выводы из раздела 1.3. Изучение состояния сорбированной жидкости представляется важной задачей для исследователей, данная информация необходима для описания диффузии жидкостей и газов сквозь мембраны из ОГ и возможной селективной работы подобных мембран. В литературе сведения о физико-химических свойствах сорбированной жидкости противоречивы, в основном работы, посвященные этому вопросу, относятся к интеркаляции воды. Другие жидкости практически не исследованы. Важной задачей является поиск и разработка новых методик, позволяющих следить за поведением жидкостей в межплоскостном пространстве ОГ. С этой точки зрения большой интерес представляют методики ЭПР с радикалами-зондами, которые рассматриваются в следующем разделе.

1.4. Метод электронного парамагнитного резонанса

Как было упомянуто в предыдущих разделах, наиболее часто используемыми физико-химическими методами изучения ОГ и материалов на его основе являются рентгенофазовый анализ, ЯМР, а также колебательная спектроскопия. Известно, что атом углерода и его производные обладают неспаренными электронами, следовательно, имеют собственный сигнал ЭПР. Таким образом, существует возможность исследовать углеродные структуры при помощи метода электронного парамагнитного резонанса. ЭПР – резонансное поглощение электромагнитного излучения частицами, включающими неспаренные электроны, помещенными в магнитное поле [90]. Магнитные свойства электрона обусловлены спиновым и орбитальным моментами количества движения. Отношение магнитного момента элементарной частицы (или системы элементарных частиц) к её механическому моменту называется гиромангнитным отношением или g-фактором. Для свободного электрона величина g-фактора составляет 2,0023 [91]. При помещении парамагнитной частицы во внешнее магнитное поле благодаря слабому орбитальному движению и спин-орбитальной связи происходит отклонение g-фактора от чисто спинового значения [90].

В углеродных материалах присутствуют два типа электронов: электроны, делокализованные на sp^2 -гибридных кластерах углерода, а также электроны, локализованные на терминальных атомах углерода и дефектах углеродной поверхности [92, 93, 102–104, 94–101]. Известно, что собственный сигнал углеродных мате-

риалов представляет собой синглет, при этом g -фактор варьируется в интервале от 2,0030 [92], например, для гидрогенизированного аморфного углерода, до 2,0012 для нанотрубок [96]. На рисунке 1.21 представлены спектры ЭПР чистого графита – это обычный уширенный синглет:

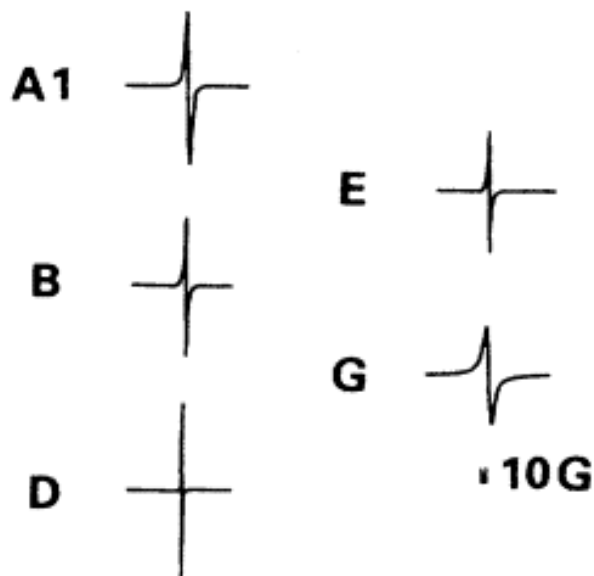


Рисунок 1.21. Спектры ЭПР нескольких образцов графита [103]

ЭПР в ОГ посвящено относительно мало работ. Как и для всех графитовых материалов спектр ЭПР ОГ представляет собой синглет, как показано на рисунке 1.22. Известно, что сигнал ЭПР ОГ несимметричен. Он состоит из двух сигналов с g -факторами 2,0030 и 2,0056, которые могут быть разделены насыщением [105]. По результатам анализа спектров ЭПР был сделан вывод, что ОГ представляет собой чередующиеся области локализованных парамагнитных центров и электронов проводимости, которые связаны обменом [106, 107], что неплохо соотносится с предложенными в разделе 1.1 структурами. Величина g -фактора в ОГ варьируется от 2,004 [108] до 2,018 [107], в публикации [107] было высказано предположение, что существенные различия в значениях g -фактора обусловлены нестехиометричностью состава, что также отражается на магнитных свойствах материала.

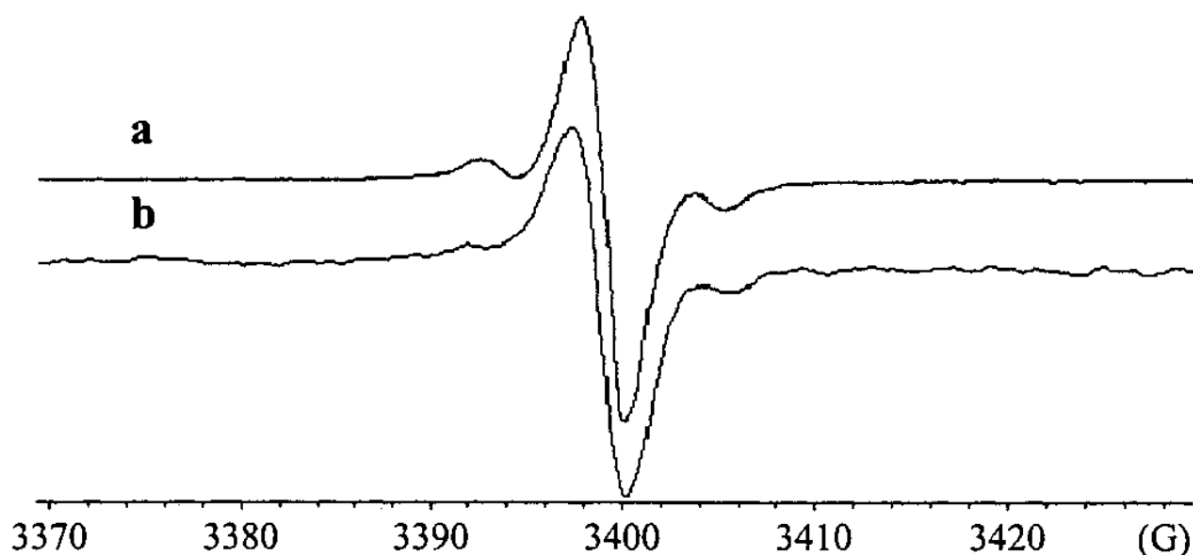


Рисунок 1.22. Спектр ЭПР порошка а) В-GO; б) Н-GO [107]

Как видно из рисунка 1.22, помимо основного синглета в спектре ЭПР ОГ присутствуют дополнительные сигналы, которые называют сателлитами. В литературе высказано предположение, что расщепление происходит по причине взаимодействия неспаренного электрона с магнитными ядрами водорода ^1H ближайших групп $-\text{CH}$ или $-\text{OH}$ [107, 108]. Однако не во всех работах было отмечено наличие данного дополнительного сигнала. На основании изученной литературы можно сделать вывод, что собственный сигнал ОГ может использоваться для определения числа неспаренных электронов в образце ОГ [109, 110].

Наиболее распространенными методиками исследования веществ и материалов, в том числе непарамагнитных, являются методы спинового зонда и спиновой метки [111]. Обе методики предполагают введение в систему стабильных радикалов, спектры ЭПР которых очень чувствительны к их вращательной подвижности и ориентационной упорядоченности. Спиновые метки представляют собой парамагнитные фрагменты, пришитые к молекулам изучаемой матрицы химическими связями. Спиновый зонд представляет собой парамагнитное вещество, которое вводится в изучаемую систему в небольшом количестве, не влияющем на свойства материала [111]. Методика спинового зонда достаточно популярна и успешно используется для решения широкого круга задач в различных системах, например, для определения мобильности среды [112–116], для расчета размеров пор, для опреде-

ления ориентационной упорядоченности молекулярных структур [117–124]. Так, форма спектров стабильных нитроксильных радикалов, внедренных в матрицу жидких кристаллов, позволяет установить ориентационную функцию распределения молекул [117]. Также из анализа спектров нитроксильных радикалов в ориентированных жидких кристаллах можно сделать вывод о том, каким образом парамагнитные молекулы взаимодействуют с молекулами матрицы. Существует единственная работа, в которой свойства сухих пленок ОГ изучались с использованием методики спинового зонда [108]. В качестве спиновых зондов использовались радикалы РЮ (4-фенил-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-1-оксил), РСА (3-карбокси-2,2,5,5-тетраметил-пирролидин-1-оксил) и ТЕМРО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил). Анализ данных показал, что спиновые зонды изолированы внутри ОГ или образуют магнитноконцентрированную фазу. Наличие фенильных заместителей в спиновом зонде обеспечивает большую чувствительность зонда к ориентации графитовых слоев. Гетероциклическое кольцо в составе зонда ориентируется преимущественно параллельно графитовой плоскости, что потенциально может быть использовано для определения параметров порядка в материалах на основе ОГ [108].

Выводы из раздела 1.4. ОГ имеет собственный спектр ЭПР, представляющий собой неструктурированный синглет. Величина g-фактора этого сигнала может служить физико-химической характеристикой образцов ОГ. Метод ЭПР в варианте методики спинового зонда зарекомендовал себя как один из наиболее точных и чувствительных методов, с помощью которых можно определять параметры порядка слоевых структур. Можно предположить, что подобная методика может быть использована для определения качества мембран из ОГ, в частности, она может дать количественную характеристику параллельности слоев в мембране. Возможно использование методики зондов для изучения подвижности сорбированных жидкостей в ОГ. Однако, в литературе сведений о применении метода ЭПР для изучения систем на основе ОГ не достаточно для понимания ограничений и преимуществ такого подхода в подобных системах.

2. Экспериментальная часть

2.1. Исследуемые образцы и реактивы

В работе были исследованы два типа образцов оксида графита – В-GO и Н-GO. Часть образцов синтезированы автором работы, другие - получены от коллег из разных лабораторий (см. таблицу 2.1). Все образцы В-GO были синтезированы по методу Штауденмайера, но с учетом опыта работы группы доктора Т. Забо. Подобные образцы подробно описаны в работах [9, 31]. Образец Н-GO1 был произведен компанией ACS, его синтез проводился по модифицированному методу Хаммерса, соотношение углерода, перманганата калия KMnO_4 и нитрата натрия NaNO_3 составляет 2:12:1 по массе [25]. Образцы Н-GO2 и Н-GO3 были синтезированы по методу Хаммерса, предложенном в 1957 году, соотношение углерода, перманганата калия и нитрата натрия в реакционной смеси составляет 2:6:1 по массе [18]. Образец Н-GO4 был получен по методу Тура, или улучшенному методу Хаммерса, соотношение углерода и перманганата калия KMnO_4 составляет 1:6 по массе, нитрат натрия NaNO_3 не используется; помимо серной кислоты H_2SO_4 в реакционную смесь добавляется ортофосфорная кислота в соотношении $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4 = 9:1$ [25]. Образец Н-GO5 был синтезирован по методу Хаммерса, соотношение углерода, перманганата калия и нитрата натрия составляет 1:3:1 по массе. В ходе синтеза никаких отклонений от описанных в литературе методик не производилось. Характеристики всех образцов ОГ собраны в таблице 2.1. Данные получены методами РФА и РФЭС.

Таблица 2.1. Характеристика используемых образцов Н-GO и В-GO

Образец	Где получен	Количество окислений	C:O*	Межплоскостное расстояние, Å
Н-GO1	ACS Materials	1	2,5	7,3
Н-GO2	ИПФ РАН, Смирнов В. А.	1	2,2	7,8
Н-GO3	МГУ, асп. Володина М.	1	3,0	7,0
Н-GO4	МГУ, Еремина Е.А.	1	2,1	8
Н-GO5	Самостоятельный синтез	1	2,3	7,7
В-GO1	Физический факультет университета Умео, Клечиков А.	1	2,9	6,4
В-GO2	Физический факультет университета Умео, Клечиков А.	1	3,4	6,6
В-GO3	Физический факультет университета Умео, Клечиков А.	2	2,6	6,7
В-GO4	Самостоятельный синтез	1	2,8	6,5
В-GO5	Самостоятельный синтез	2	2,6	6,8

* Отношение углерода к кислороду были получены при помощи метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в университете Умео, Швеция. Примеры подробного анализа приведены в приложении А.

При исследовании взаимодействия образцов В-GO и Н-GO с полярными жидкостями разницы между образцами, полученными при однократном окислении, замечено не было. Трехкратно и более окисленные образцы в работе не исследовались.

Синтезированные образцы тщательно высушивались перед измерениями. Сушка проводилась в эксикаторе в присутствии оксида фосфора(V) P_4O_{10} в течение 2-7 дней. В обоих случаях наблюдалась потеря массы до ($\sim 10-15\%$). Нагрев образцов не проводился из-за предполагаемой в этом случае деградации материала.

Помимо изучения свойств порошков ОГ, в работе исследовались свойства мембран из ОГ. Мембраны для экспериментов ЭПР были приготовлены из порош-

ков оксида графита H-GO5 по следующей методике [69]: порошок H-GO 50 мг заливали 45 мл дистиллированной воды, обрабатывали ультразвуком в течение 1-2 часов. Полученную дисперсию фильтровали под вакуумом на фильтре на основе алюминиевого композита, размер пор в фильтре 0,2 мкм. Характеристики используемых мембран приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Характеристики используемых в экспериментах мембран ЭПР

Образец	Материал синтеза	$d, \text{\AA}$	Толщина, μm
mGO1	H-GO-5	7,2	5
mGO2	H-GO5	7,3	5
mGO3	H-GO4	7,7	2

Для изучения процессов деградации, происходящих в мембранах ОГ со временем, использовались две другие мембраны, которые были изготовлены по той же методике. Характеристики используемых мембран приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Характеристики мембран, используемых в экспериментах по изучению деградации материала со временем

Образец	Материал синтеза	$d, \text{\AA}$	Толщина, μm
M1	H-GO1	7,20	5
M2	H-GO5	7,42	4

В системах ОГ-полярная жидкость в качестве полярной жидкости были использованы следующие вещества: вода бидистиллированная (Milli-Q); ацетонитрил (ос.ч.); ряд нормальных спиртов: метанол-1 (х.ч.), этанол-1 (х.ч.), пропанол-1 (х.ч.), бутанол-1 (х.ч.), пентанол-1 (х.ч.), гексанол-1 (х.ч.), гептанол-1 (х.ч.), октанол-1 (х.ч.), нонанол-1 (х.ч.); *N,N*-диметилформамид (ДМФА) (х.ч.); *N*-метил-2-пирролидон (НМП) (х.ч.); тетрагидрофуран (ТГФ) (х.ч.); диметилсульфоксид (ДМСО) (х.ч.), и многоатомные спирты пентан-1,2,3,4,5,6-пентол или ксилит (х.ч.) и гексан-1,2,3,4,5,6-гексол или сорбит (х.ч.), а также пропионитрил (х.ч.) и 2,2,2-трифторэтанол (х.ч.). Все растворители приобретены в Sigma Aldrich. Спирты перед проведением эксперимента сушились ситами $4 \text{\AA}$ для удаления следов воды. Термодинамические характеристики использованных растворителей приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Термодинамические характеристики используемых полярных жидкостей [125]

Растворитель	Формула	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль
Вода	H_2O	273,16	6,01
Ацетонитрил	CH_3CN	229,3	8,17
Метанол	CH_3OH	175,3	3,18
Этанол	C_2H_5OH	158,8	4,64
Пропанол-1	C_3H_7OH	148,7	5,4
Бутанол-1	C_4H_9OH	183,9	9,37
Пентанол-1	$C_5H_{11}OH$	195,6	10,51
Гексанол-1	$C_6H_{13}OH$	225,8	15,48
Гептанол-1	$C_7H_{15}OH$	239,9	18,35
Октанол-1	$C_8H_{17}OH$	258,4	25,24
Нонанол-1	$C_9H_{19}OH$	267	23,15
ДМФА	C_3H_7NO	212,85	8,95
НМП	C_5H_9NO	248,4	18,1 (11,4)*
ТГФ	C_4H_8O	164,6	8,54
ДМСО	C_2H_6OS	291,7	14,37
Ксилит	$C_5H_{12}O_5$	365,7	37,4
Сорбит	$C_6H_{14}O_6$	366,5	30,2
2,2,2-Трифторэтанол	CF_3CH_2OH	229,65	-
Пропионитрил	CH_3CH_2CN	180,4	5,03

* В скобках – использованное в наших расчетах значение

2.1.1. Воспроизводимые физико-химические характеристики оксидов графита

Поскольку ОГ является материалом, химический состав которого не определен точно, встает вопрос о воспроизводимости и даже целесообразности определения физико-химических характеристик данного объекта. В литературе принято характеризовать ОГ методом синтеза (главным образом, В-GO или Н-GO), межплоскостным расстоянием и элементным составом (C:O:H), получаемым из данных РФЭС (см. раздел 1.1). Попытки использовать и другие методы (например, колебательную спектроскопию) также предпринимались. В данной работе используемые образцы ОГ были охарактеризованы методами РФА и РФЭС, и также были привлечены данные по сорбции. В качестве сорбента использовался октанол-1. Для всех образцов были получены величины сорбции при комнатной температуре изопиестическим методом и при температуре плавления сорбируемого октанола-1 методом ДСК. Октанол-1 был выбран в качестве сорбента поскольку имеет температуру плавления, удобную для измерений методом ДСК. Результаты измерений собраны в таблице 2.5. Дополнительная информация, характеризующая свойства материалов, по данным спектроскопии индуктивно связанной плазмы и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии приведена в приложениях А и Б.

Таблица 2.5. Экспериментальные характеристики используемых образцов ОГ

Образец	Количество окислений	C:O	Межплоскостное расстояние, Å ($\pm 0,2$) ^{**}	Количество спинов на грамм ОГ, $\pm 10\%$	Сорбция, г/г ОГ, T=298K, (0,05) ^{**}	Сорбция, г/г ОГ, T=257K ($\pm 0,06$)
H-GO1	1	2,5	7,3	$4,6 \cdot 10^{17}$	0,91	1,25
H-GO2	1	2,2	7,8	$6,1 \cdot 10^{17}$	0,86	1,09
H-GO3	1	3,0	7,0	$1,5 \cdot 10^{18}$	0,87	1,22
H-GO4	1	2,1	8,0	$2,8 \cdot 10^{17}$	0,24	0,96
H-GO5	1	2,3	7,7	$4,2 \cdot 10^{17}$	1,22	$1,26 \pm 0,11^*$
B-GO1	1	2,9	6,4	$8,5 \cdot 10^{16}$	0,88	$1,10 \pm 0,04^*$
B-GO2	1	3,4	6,6	$3,9 \cdot 10^{17}$	1,08	0,9
B-GO3	2	2,6	6,7	$3,1 \cdot 10^{16}$	1,04	$0,91 \pm 0,09^*$
B-GO4	1	2,8	6,5	$6,5 \cdot 10^{17}$	1,07	$1,29 \pm 0,16^*$
B-GO5	2	2,6	6,8	$1,2 \cdot 10^{17}$	1,07	1,0

*Приводимые погрешности – среднеквадратичные отклонения от среднего арифметического (5-10 измерений); ** - Оценка погрешности

Как видно из таблицы 2.5, межплоскостные расстояния являются воспроизводимыми характеристиками H-GO и B-GO, причем расстояние в H-GO зачастую выше. Эти параметры легко определяются экспериментально. Наши данные согласуются с результатами, приводимыми в литературе: 7,18 и 6,35 Å для H-GO и B-GO, соответственно [31]. Отношение C:O – это величина, определяемая менее точно. Для наших образцов B-GO она несколько выше, чем для H-GO, что согласуется с литературными данными [31]. Видно, что при увеличении количества окислений материала соотношение C:O падает, что представляется логичным, так как при последующем окислении количество кислорода в образце должно увеличиваться. Представленный в таблице 2.5 образец B-GO2 является прекурсором для образца

В-GO3, а образец В-GO4 является прекурсором для В-GO5. Видно, что количество кислорода в исходных образцах меньше, чем в окисленных на второй стадии.

Особое внимание было уделено сорбционным измерениям. В данной работе образцы Н-GO имеют различное происхождение: они получены в разных лабораториях и с использованием различных сортов графита. Единственное, что объединяет образцы – метод синтеза по Хаммерсу (Н-GO). Как видно из таблицы 2.5, сорбционные данные хорошо воспроизводятся. Исключение составляет образец Н-GO4, полученный по методу Тура [25]. Этот образец не использовался в дальнейших исследованиях. Воспроизводимые результаты получены и для образцов В-GO, но в этом случае все синтезы велись по методике, описанной доктором Т. Забо [9, 31]. Необходимо отметить, что, по всей вероятности, для спиртов с длинной цепочкой Н-GO не обязательно сорбирует больше В-GO. Это может быть связано с образованием слоевых структур в В-GO (см. раздел 3.1.3). Из данных таблицы 2.5 можно заключить, что сорбция является воспроизводимой количественной характеристикой образцов ОГ.

Наблюдается определенная корреляция между данными РФЭС, РФА и сорбционными данными. Более высокая степень окисления в Н-GO приводит к большему межплоскостному расстоянию и большей, по сравнению с В-GO, сорбции. Для других полярных растворителей эта закономерность подтверждается (см. раздел 3.1). В дальнейшем будет показано, что сорбция в В-GO, по сравнению с Н-GO, является более упорядоченной (см. раздел 3.1.3).

В настоящей работе были предприняты попытки найти другие воспроизводимые характеристики материала ОГ. Так, при помощи метода ЭПР определяли количество парамагнитных центров в расчете на единицу массы ОГ. Количество спинов на грамм в каждом образце было измерено при помощи методики, описанной в разделе 2.6.6. Регистрация спектров проводилась в условиях предельно допустимого насыщения сигнала. Видно, что количество спинов на грамм в ОГ варьируется от $3,1 \cdot 10^{16}$ спинов на грамм до $1,5 \cdot 10^{18}$, при этом прямой корреляции между количеством парамагнитных центров в образце, количеством кислорода в системе и межплоскостным расстоянием не наблюдается. Однако можно заметить, что при увеличении количества окислений материала количество парамагнитных центров в

материале падает. Вероятно, это связано с уменьшением площади углеродной поверхности материала, увеличением числа дефектов и дроблением плоскостей материала в ходе окисления. Таким образом, количество парамагнитных центров на единицу массы ОГ не является особой специфической величиной, характеризующей материал.

2.2. Методы исследования и пробоподготовка

2.2.1. Удаление воды из ОГ

Известно, что ОГ способен поглощать воду из воздуха, сорбируя около 13-15% по массе [85]. Поэтому для проведения экспериментов в системах ОГ-полярный растворитель необходимо предварительно высушить образцы. Удаление воды из образцов можно проводить несколькими способами: осушение в эксикаторе оксидом фосфора(V) P_4O_{10} , осушение в вакууме (давление 10^{-4} мм рт. ст.), осушение при повышенной температуре. Эксперименты, проведенные в нашей лаборатории в 2014-2015 годах, показали, что все три метода применимы для осушения ОГ. В нашей работе был использован только один способ – осушение в присутствии оксида фосфора(V) P_4O_{10} . Этот метод сушки является самым простым в исполнении. Для этого предварительно взвешенный образец ОГ в алюминиевом тигле с отверстием в крышке помещали в эксикатор с оксидом фосфора(V) P_4O_{10} , образец взвешивали каждые 4-7 дней, пока изменение массы не прекращалось. Осушение проводили при комнатной температуре или при $T = 298K$ в сушильном шкафу. По разнице масс до и после начала сушки определяли количество десорбированной воды. Для образца массой 10 мг постоянство массы достигалось через 7-10 дней. С увеличением (уменьшением) массы время осушения соответственно увеличивали (уменьшали).

2.2.2. Изопиестический метод

Для определения величин сорбции полярных жидкостей ОГ при комнатной температуре использовался изопиестический метод. Методика эксперимента проста: образец ОГ массой от 7 до 10 мг предварительно высушивали по методике, описанной в пункте 2.2.1, далее образец помещали в высушенный оксидом фосфо-

ра(V) P_4O_{10} эксикатор с полярной жидкостью и выдерживали длительное время. Повторное осушение эксикаторов во время проведения опытов не проводилось. Длительность эксперимента для каждого растворителя была разная – от месяца до 11 месяцев для растворителей, обладающих низкими значениями давления пара. Взвешивание осуществляли каждые 7-10 дней. После достижения постоянства массы взвешивание позволяло определить равновесное количество сорбированной полярной жидкости. Определение массы проводилось на весах Ohaus Analytical Plus с точностью до 0,05 мг.

2.2.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

В настоящей работе метод ДСК использовали для определения сорбции различных жидкостей, а также составов набухших структур ОГ и термодинамических величин тепловых эффектов. Соотношение масс материала ОГ к полярной жидкости варьировали от 1:0,3 до 1:4. Образцы для опытов ДСК подготавливали добавлением к высушенному образцу ОГ необходимого количества жидкости при комнатной температуре, либо образец снимали на ДСК после проведения изопиестического эксперимента. Эксперименты методом ДСК проводили на низкотемпературном калориметре «Mettler DSC – 30». Установка «Mettler DSC – 30» предназначена для измерения тепловых эффектов фазовых превращений в интервале температур 110-870 К. В качестве датчика теплового потока используется блок из Ni – Au термопар. Измерительная ячейка охлаждается парами азота, поступающими из баллона Дьюара. Во избежание конденсации и кристаллизации влаги в рабочем пространстве калориметра ячейка продувается инертным газом (азот N_2). Калибровка температурной шкалы прибора проводится по температурам плавления чистых металлов: индия, свинца и цинка. Регистрируемым параметром служит разность температур исследуемого образца и образца сравнения, которая непрерывно измеряется при нагревании или охлаждении с постоянной скоростью и фиксируется как функция времени или температуры нагревателя. Калибровка теплового потока осуществляется по энтальпии плавления индия In. В качестве образца сравнения (эталона) использовали пустой алюминиевый тигель. Точная температура образца рассчитывается на основе измеряемой разницы температур и температуры эталона. В процессе сканирования температура эталонного образца отличается от измеряе-

мой температуры нагревателя на некоторый постоянный коэффициент, пропорциональный скорости сканирования и времени температурного запаздывания прибора. Этот коэффициент зависит от конструктивных особенностей установки и определяется автоматически [126].

Методика ДСК для определения сорбции ОГ

Метод ДСК использовался в двух случаях:

- 1) Для измерения энтальпии фазовых превращений в системах ОГ-органическая жидкость;
- 2) Для определения сорбции органической жидкости ОГ при температуре плавления растворителя.

Все определяемые характеристики системы были рассчитаны из экспериментов при повышении температуры.

Подробнее остановимся на методике 2), которая не является традиционной.

Типичный эксперимент ДСК проводили по следующей схеме. В предварительно взвешенный алюминиевый тигель (массой около 50 мг, диаметром 5 мм) помещали некоторое количество порошка (1-10 мг) ОГ, повторно взвешивали, по разности масс находили массу ОГ. Затем в этот же тигель добавляли небольшое количество жидкости, завальцовывали, взвешивали и по разности находили массу жидкости. Отношение массы растворителя к массе ОГ варьировали в интервале от 0,3 до 4. Так был известен брутто-состав смеси, а также масса всего образца. Исходный образец состоял из набухшего образца ОГ и избытка органической жидкости. Предполагалось, что при непосредственном контакте ОГ с органической жидкостью сорбционное равновесие достигается до начала съемки образца на ДСК. Время от приготовления образца до начала измерений варьировали от 10 минут до нескольких суток. Чаще всего сканирование на охлаждение проводилось до температуры, которая на 40-60 градусов ниже температуры плавления жидкости (например, до $T = 220$ К для воды). Скорость охлаждения варьировалась и могла составлять 2, 5 или 10 град/мин. После проводили сканирование при повышении температуры до $T = 313-400$ К при скорости нагревания 5, реже 10 град/мин, и измеряли пик плавления органической жидкости. По площади пика определяли количество свободной, несорбированной жидкости. Количество сорбированной жидкости

определяли разностью между исходным количеством жидкости и количеством свободной жидкости. При необходимости часть жидкости удаляли из образца через отверстие в крышке тигля непосредственно в приборе ДСК при нагревании, взвешиванием определяли новую массу образца. Затем повторяли всю процедуру (охлаждение, сканирование вверх по температуре, удаление части жидкости). Эксперимент вели до полного исчезновения эффектов на кривой ДСК, т.е. до полного удаления свободной (несорбированной) жидкости из образца.

Расчет величины сорбции

Расчет величин сорбции основывается на предположении, что органическая жидкость, сорбированная ОГ, не участвует в процессах плавления/замерзания, таким образом массу свободной, несорбированной жидкости можно рассчитать из площади пика плавления. Разница между массой органической жидкости в системе, $m_{\text{общ}}$, и массой свободной, плавящейся жидкости, $m_{\text{пл}}$, представляет собой массу жидкости, сорбированной ОГ:

$$m_{\text{общ}} = m_{\text{сорб}} + m_{\text{пл}} = m_{\text{сорб}} + \frac{Q_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл}}} \quad (2.1)$$

Полученная величина сорбции относится к температуре плавления растворителя.

На рисунке 2.1 представлена кривая ДСК (кривая нагревания) для системы В-ГО - ацетонитрил. Эндотермический пик при 229 К соответствует плавлению несорбированного ацетонитрила, пик при 295 К соответствует разложению образовавшейся структуры ОГ - CH_3CN , в процессе часть ацетонитрила вытесняется из ОГ [63]. Теплоты плавления и превращения равны площадям соответствующих пиков на кривой ДСК, их определение проводили по стандартной методике.

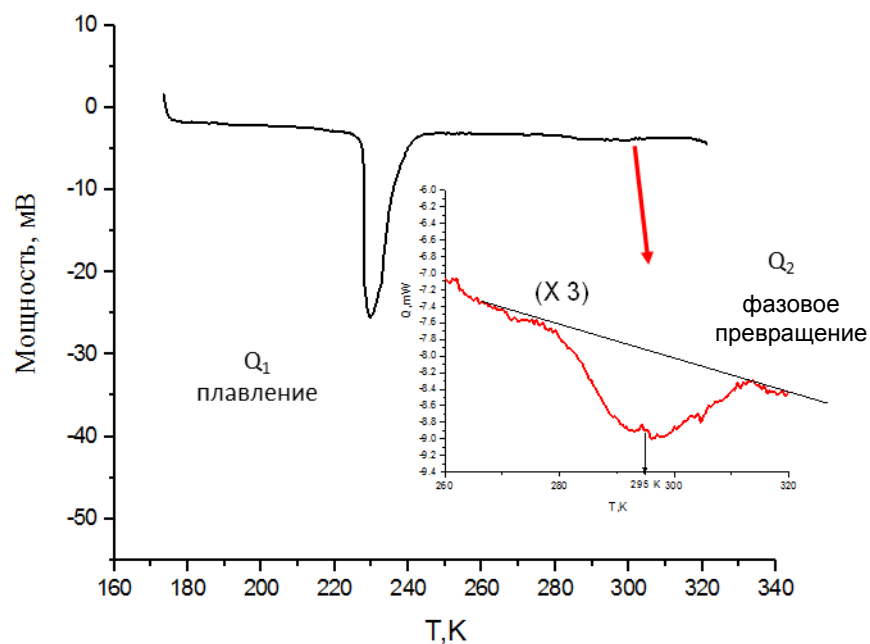


Рисунок 2.1. Типичная кривая ДСК системы B-GO-CH₃CN. Выделившаяся теплота Q₁ соответствует плавлению свободного ацетонитрила в системе, теплота Q₂ выделяется в ходе фазового превращения

Для того, чтобы удостовериться в том, что сорбция не зависит от соотношения масс ОГ и полярной жидкости, была построена зависимость теплоты плавления гексанола-1 от его массы для системы с B-GO (рисунок 2.2). Видно, что зависимость линейна, а значит количество сорбированной жидкости во всех экспериментах постоянно:

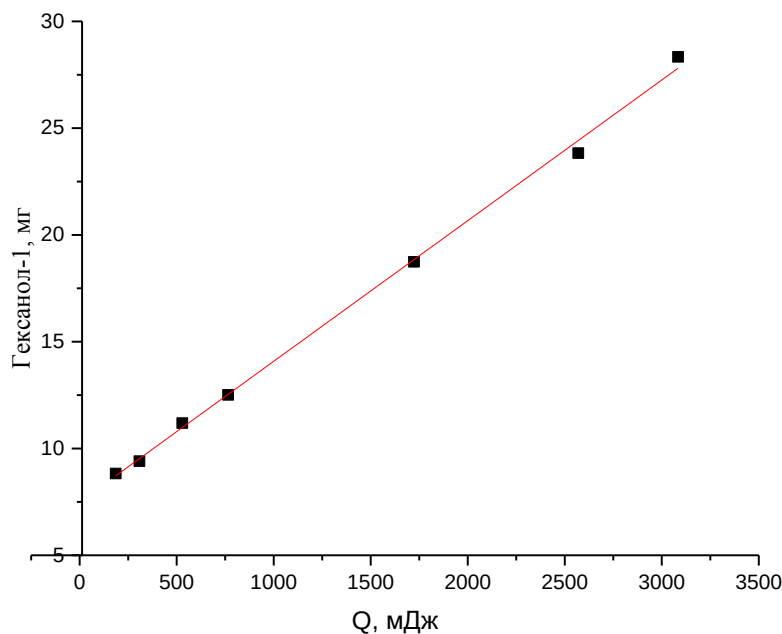


Рисунок 2.2. Определение сорбции гептанола-1 в В-ГО по формуле (2.1).

Все полученные экспериментальные кривые обрабатывали при помощи программного обеспечения фирмы Mettler. Так были рассчитаны площади пиков и температуры наблюдаемых эффектов.

Определение энтальпий фазовых превращений. Определение состава сольватов

Набухшие структуры ОГ в некоторых системах с полярными органическими жидкостями могут быть представлены как сольваты определенного состава (подробнее см. главу 3.1). Разложение или образование набухших структур ОГ происходит с выделением или поглощением тепла, поэтому данное фазовое превращение фиксируют при помощи метода ДСК. Для расчетов состава сольватов и параметров фазового превращения введём следующие обозначения: Q_1 и Q_2 – площади пиков плавления и превращения соответственно [Дж], см. рисунок 2.1, $n_{\text{сольв}}$ – количество вещества сорбированного растворителя [моль], $m_{\text{общ}}$ – общая масса растворителя; $m_{\text{ог}}$ – масса ОГ [г], $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления растворителя [Дж/г], $M_{\text{р-ля}}$ – молярная масса растворителя [г/моль]. Таким образом, для систем ОГ с полярными

растворителями, где наблюдается образование высокотемпературного и низкотемпературного сольватов, определялись следующие параметры:

1. T_n – температура перехода низкотемпературного сольвата в высокотемпературный;
2. ΔH_n – энтальпия перехода низкотемпературного сольвата в высокотемпературный, отнесенная к массе ОГ:

$$\Delta H_n = \frac{Q_2}{m_{\text{ОГ}}} \quad (2.2);$$

3. Состав низкотемпературного сольвата. Масса растворителя, участвующего в образовании сольвата, рассчитывается по формуле:

$$n_{\text{сольв, L}} = \frac{m_{\text{общ}} - Q_1 / \Delta H_{\text{пл}}}{M_{\text{р-ля}}} \quad (2.3)$$

В основе расчета лежит предположение, что свободный растворитель, не сорбированный ОГ, участвует в процессах плавления/замерзания, таким образом, массу свободного растворителя можно рассчитать из площади пика плавления. Разница между массой растворителя в системе $m_{\text{общ}}$ и массой свободного растворителя представляет собой массу жидкости, сорбированной ОГ, не участвующей в процессах плавления.

4. Состав высокотемпературного сольвата. Состав высокотемпературного сольвата можно определить двумя способами: при помощи ДСК и в изопиестическом эксперименте. Состав высокотемпературного сольвата отражает количество растворителя, сорбированного ОГ при комнатной температуре, что можно получить в результате проведения изопиестического эксперимента. Для определения состава высокотемпературного сольвата методом ДСК необходимо провести ряд экспериментов. Так, в тигель закладывали порошок ОГ массой 7-10 мг и смешивали с полярной жидкостью. Состав смеси контролировали по массе. После проводили последовательное испарение полярной жидкости из образца. Площадь пика плавления свободного растворителя уменьшалась пропорционально уменьшению количества жидкости в смеси (см. рисунок 2.3). Состав высокотемпературного сольвата определялся по исчезновению пика плавления свободного растворителя – в этот момент в системе отсутствовал свободный растворитель, вся жидкость была

сорбирована. Для наглядности обозначим состав исходного образца n (масса растворителя на массу ОГ). Схематично все происходящие при испарении процессы проиллюстрированы на рисунке 2.3.

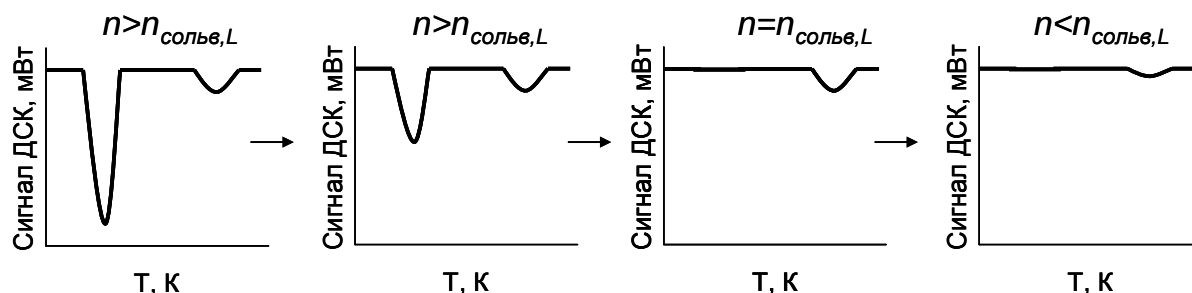


Рисунок 2.3. Схематичные кривые ДСК образцов с разными соотношениями ОГ-полярная жидкость

В системах, в которых не наблюдали образование высокотемпературного сольвата, по формуле (2.3) определяли только величину сорбции.

2.2.4. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрические измерения проводили на низкотемпературном калориметре TG 50 Mettler Termobalances. Термогравиметрические эксперименты проводили в режиме «изотермической сушки», то есть испарение жидкости проходило при постоянной температуре. Методика эксперимента заключалась в следующем: образец ОГ-органическая жидкость помещали в ячейку из оксида алюминия Al_2O_3 , закрытую притертой крышкой. Испарение жидкости происходило через небольшое отверстие в крышке, поскольку из предварительных экспериментов было установлено, что при увеличении значения площади испарения образца к отверстию испарения скорость испарения становится пропорциональна давлению пара в системе в данный момент. В ходе обычной ТГ изотермическое испарение жидкости проходило со сравнительно большой площади поверхности образца, поэтому было затруднительно зафиксировать изменение скорости испарения жидкости из системы при удалении каждого последующего слоя. В эксперименте ТГ с минимальной площадью выходного отверстия, см. рисунок 2.4, устанавливается состояние, близкое к динамическому равновесию, то есть давление паров над образцом близко к давлению насыщенного пара в этой системе. Это позволяет нам отследить незначитель-

ные изменения в скорости испарения и зафиксировать удаление слоев в отдельности, поскольку, в отличие от РФА экспериментов с вакуумной откачкой, система находится в динамическом равновесии.

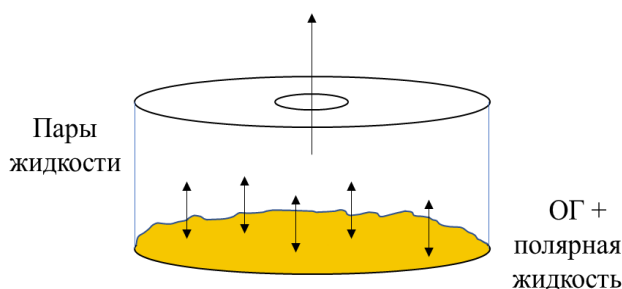


Рисунок 2.4. Схематичное изображение образца В-GO, исследуемого при помощи метода термогравиметрии

Отношение площади отверстия к площади внутреннему диаметру ячейки было приблизительно равно 100. Данным методом были исследованы системы В-GO-нормальные спирты: бутанол-1, пентанол-1, гексанол-1, гептанол-1. Температура для каждой системы выбиралась исходя из давления паров растворителя и приемлемой продолжительности термогравиметрического анализа. Соотношение масс ОГ к полярной жидкости в системе не превышало 3. Продолжительность термогравиметрических экспериментов не превышала 6,5 часов, температура экспериментов выбиралась в диапазоне от 60 до 95 °С. Изменение массы регистрировалась при помощи термовесов. Образцы выдерживались при постоянной температуре до того момента, когда испарение растворителя становилось затруднительно зафиксировать. Из данных анализа определяли скорость испарения, а также отношение потерянной массы ко времени (см. рисунок 2.5):

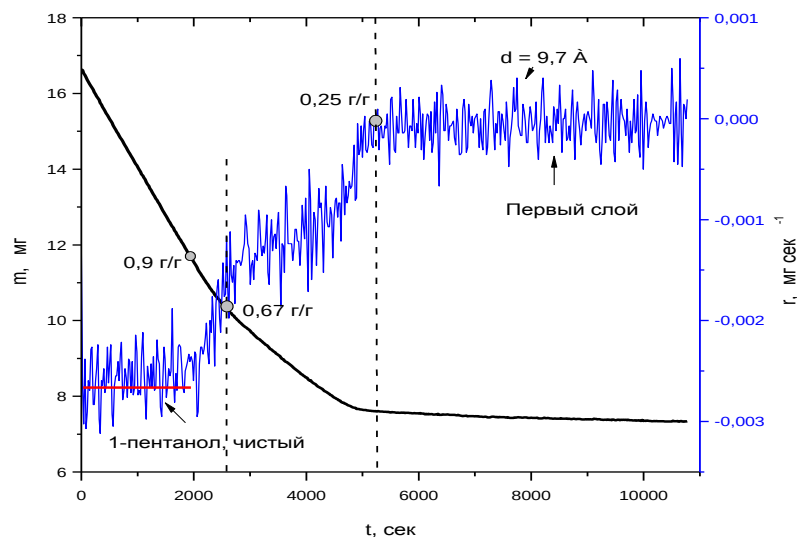


Рисунок 2.5. Термогравиметрические данные системы В-ГО –пентанол-1. Температура изотермической сушки – 343 К. Черная линия – потеря массы, синяя линия – скорость потери массы с обратным знаком. Красный отрезок – скорость потери массы чистого пентанола-1

На начальном участке изотермы наблюдали постоянную скорость потери массы свободного растворителя, сопоставимую со скоростью испарения жидкости в отсутствии ОГ. Дальнейшее испарение жидкости из ОГ в вышеуказанных системах проходило немонотонно, и мы связываем эти данные с образованием слоевых структур растворителя в ОГ (см. раздел 3.1). На конечном этапе термогравиметрического анализа испарение жидкости либо не происходило, либо происходило с минимальной скоростью, пренебрежимо малой по сравнению со скоростями испарения, упомянутыми ранее (см. рисунок 2.5), при этом в образце оставалось еще значительное количество органической жидкости.

2.2.5. Метод рентгенофазового анализа (РФА)

РФА образцов ОГ и мембран из ОГ проводился на трех различных установках. Основная часть работы была выполнена на дифрактометре PANanalytical X'pert с CuK_α излучением в режиме отражения. Для экспериментов с набуханием порошок или мембрану заливали полярной жидкостью и покрывали пластиковой

пленкой для предотвращения испарения органической жидкости. Дифрактограммы регистрировали для образцов при охлаждении/нагревании в температурном диапазоне от 380 К до 150 К сразу же после приготовления. На данной установке также проводили эксперименты с вакуумным удалением органической жидкости из образцов ОГ в отсутствии защитной пластиковой пленки. Продолжительность откачивания и температура, при которой шел процесс, варьировалась для достижения разумного времени эксперимента. Данные эксперименты проводились для установления структуры ОГ в условии недостатка органической жидкости.

Часть дифрактограмм была получена при помощи пучка синхротронного излучения на экспериментальных станциях источника синхротронного излучения ID22 и ID11 в Гренобле, Франция. На станции ID22 используемая длина волны была $\lambda=0,46794094 \text{ \AA}$, а для ID11 $\lambda=0,30996 \text{ \AA}$. Длину волны излучения калибровали с использованием LaB_6 в качестве стандарта. Для регистрации дифрактограмм образцы ОГ и мембран из ОГ помещали в стеклянный капилляр диаметром 0,7 мм, заливали органической жидкостью и запаивали для предотвращения испарения. Дифрактограммы образцов регистрировали в температурном диапазоне от 100 до 373 К. Время, проведенное с приготовления образца и до регистрации дифрактограммы, составляло около 20-30 минут.

Мы склонны утверждать, что исследованные методом РФА образцы были идентичны соответствующим им образцам, исследуемым другими методами, несмотря на отсутствие возможности измерять массу в ходе подготовки.

Полученные дифрактограммы обрабатывались при помощи программного обеспечения PeakFit и Checkcell для получения значений межплоскостных расстояний.

2.2.6. Метод ЭПР

В данной работе метод ЭПР в варианте методики спинового зонда был использован для решения следующих задач: 1) регистрации фазовых превращений в набухших порошках ОГ; 2) изучения подвижности жидкости, интеркалированной в межплоскостное пространство ОГ; 3) определения степени упорядоченности слоев в мембранах из ОГ.

Спиновые зонды

В работе были использованы два спиновых зонда: (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) (TEMPO) и 4-гидрокси-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) (TEMPOH). Их структуры представлены на рисунке 2.6. Радикалы были приобретены в компании Sigma Aldrich и использованы без дополнительной очистки.

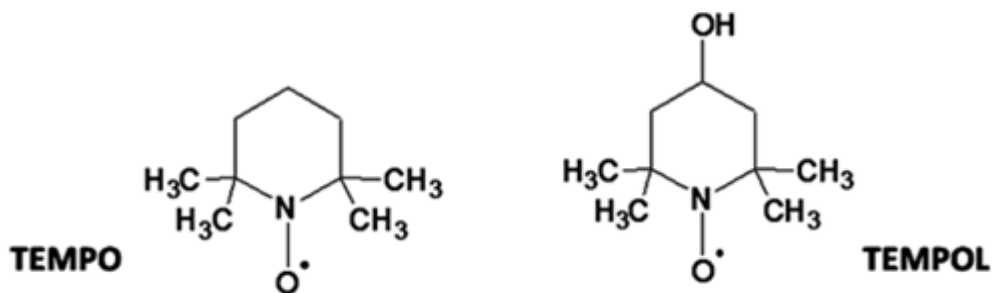


Рисунок 2.6. Используемые в работе стабильные нитроксильные радикалы

Приготовление образцов

Для введения спиновых зондов в межплоскостное пространство ОГ предварительно готовили раствор зонда в полярной жидкости с концентрацией 10^{-3} - 10^{-4} моль л⁻¹. Концентрацию раствора определяли путем двойного интегрирования спектра ЭПР. Приготовленный раствор прикапывали к 2-5 мг порошка ОГ в ампуле для ЭПР измерений (внутренний диаметр 3 мм). При необходимости количество жидкости в образце уменьшали путем обдува образца струей воздуха. Количество полярной жидкости в образце для ЭПР спектроскопии ограничена возможностями настройки спектрометра ЭПР.

В ходе экспериментов было установлено, что все порошки ОГ содержат следовые количества окислителей, вероятно, сохранившихся в материале ОГ после его окислительного синтеза из графита, в частности, в спектрах, зарегистрированных после добавления раствора нитроксильного радикала к материалу, сигнал зонда оказывался значительно меньше рассчитанного либо отсутствовал. Мы предположили, что причиной уменьшения количества радикалов в системе является окисление нитроксильного фрагмента до непарамагнитного иона нитрозония. Для преодоления данной сложности было предложено удалять окислитель из межплоскостного пространства ОГ при помощи избыточного количества ацетонитрила по следующей методике:

- ОГ обрабатывали избыточным количеством ацетонитрила, смесь выдерживали от 1 часа до суток с периодическим перемешиванием;
- Смесь центрифугировали и материал декантировали;
- Маточный раствор проверяли на наличие окислителей, которые потенциально могут прореагировать с нитроксильным радикалом, при помощи раствора *N,N*-дифенил-*N*-пикрилгидразил-радикала (ДФПГ, структура представлена на рисунке 2.7). Наличие окислителя регистрировали по изменению окраски раствора ДФПГ с фиолетовой на зеленую. Если цвет раствора не менялся, это свидетельствовало об отсутствии в межплоскостном пространстве ОГ окислителя в количестве, сравнимом с количеством спинового зонда;
- Отмытый материал сушили и хранили при комнатной температуре и атмосферном давлении на воздухе.

Необходимо отметить, что в некоторых экспериментах часть радикала окислялась, несмотря на использование отмытого материала. Предполагается, что это происходило из-за неполного удаления окислителя из материала.

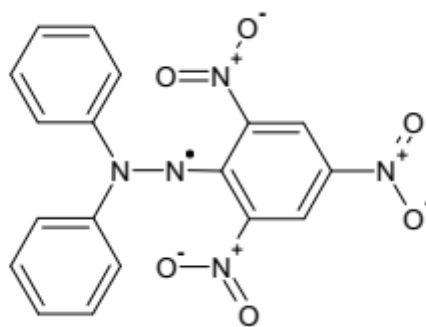


Рисунок 2.7. *N,N*-Дифенил-*N*-пикрилгидразильный радикал (ДФПГ)

Внедрение зондов в мембраны из ОГ проводилось по следующей методике: образцы мембран размером 4 мм×12 мм выдерживали в растворе спинового зонда в течении 1-4 часов. После этого мембрану сушили при температуре 35-40 °С или под вакуумом до постоянного веса для удаления полярной жидкости, после чего помещали в ампулу для регистрации спектров ЭПР. Было экспериментально установлено, что мембраны ОГ содержат меньшее количество примесных окислителей по сравнению с порошком ОГ. Поэтому дополнительную обработку мембран избытком ацетонитрила не выполняли. Отсутствие фазы свободной жидкости в образце контролировалось при помощи спектроскопии ЭПР. Масса мембраны в ампуле не превышала 1-2 мг.

Для изучения свойств жидкости, интеркалированной в межплоскостное пространство ОГ, образцы материала, содержащие спиновый зонд, насыщали жидкостью через газовую фазу. Схематическое изображение использованного устройства представлено на рисунке 2.8.



Рисунок 2.8. Схематическое представление образца ОГ, насыщаемого полярной жидкостью через газовую фазу

Для приготовления образцов, в которых количество полярного растворителя было бы меньше равновесного количества жидкости, сорбированной через газовую фазу (по результатам данных изопиестических экспериментов), использовалась следующая методика: образец ОГ насыщался парами жидкости через газовую фазу под вакуумом, при этом между резервуаром с жидкостью и образцом существовала разница температур ($T_2 - T_1$), которая обеспечивала значительное недосыщение материала растворителем. Таким образом, была исключена возможность конденсации полярной жидкости в поры, размеры которых превышают межплоскостные расстояния. В этом случае растворитель гарантированно находился в межплоскостном пространстве ОГ, свободного растворителя в системе не было.

Степень недосыщения пара DS (degree of saturation) полярной жидкости в месте нахождения образца (по аналогии с относительной влажностью) можно рассматривать как отношение давления пара при двух температурах (2.4):

$$DS = \frac{p_{pl}(T_1)}{p_{pl}(T_2)} \quad (2.4)$$

где p_{pl} - давление насыщенных паров при температурах T_1 и T_2 соответственно (см. рисунок 2.8) [125]. Значения DS позволили рассчитать характерные размеры пор r , в которые возможна конденсация жидкости. Расчеты производились по формуле Гиббса-Томсона для цилиндрических пор:

$$r = - \frac{2V_{pl}\sigma_{pl}}{RT \ln\left(\frac{DS}{100}\right)} \quad (2.5)$$

где σ_{pl} – поверхностное натяжение на границе раздела газ-жидкость, и V_{pl} – молярный объем соответствующей полярной жидкости [127]. Если представить, что $r=d$, то данную формулу легко использовать для описания пустот в межплоскостном пространстве ОГ. Рассчитанные данные представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6. Размеры межслоевых пустот в ОГ, рассчитанных по уравнению Гиббса-Томпсона (7).

Полярная жидкость	T_1 , К	DS, %	$r = d$, nm
H ₂ O	311	47	1,3
CH ₃ OH	311	47	1,0
CH ₃ OH	311	56	1,9
CH ₃ CN	333	24	0,7

Регистрация спектров ЭПР

Спектры ЭПР были зарегистрированы при помощи спектрометра Bruker EMX-500 с применением высокочувствительного резонатора Bruker ER 4119 HS в диапазоне температур от 100 до 333К. Температура контролировалась с точностью ± 1 К. Амплитуда модуляции находилась в диапазоне 0,3-1 Г и выбиралась таким образом, чтобы линии спектра не искажались. В экспериментах использовалась мощность СВЧ-излучения в интервале от 0,3 до 1 МВт. С помощью дополнительных экспериментов было установлено, что такие значения мощности не вызывают насыщения сигналов ЭПР в изучаемых системах.

Чтобы наблюдать за ориентационной упорядоченностью радикалов в мембране ОГ, серия спектров (10-15) была зарегистрирована при различной ориентации образца в магнитном поле. Образец мембраны поворачивался в магнитном поле вокруг оси, лежащей в плоскости мембраны. Таким образом, варьировался угол

между силовыми линиями магнитного поля и нормали к мембране. Поворот осуществлялся при помощи автоматического гониометра с точностью поворота $0,5^\circ$.

Спектры ЭПР спиновых зондов в системе ОГ-полярная жидкость

Как было упомянуто в разделе 1.4, чистый ОГ обладает собственным сигналом ЭПР. На рисунке 2.9 представлен спектр ЭПР образца материала Н-GO. Видно, что собственный сигнал ОГ представляет собой неструктурированный синглет. Для образца В-GO спектр ЭПР выглядит таким же образом.

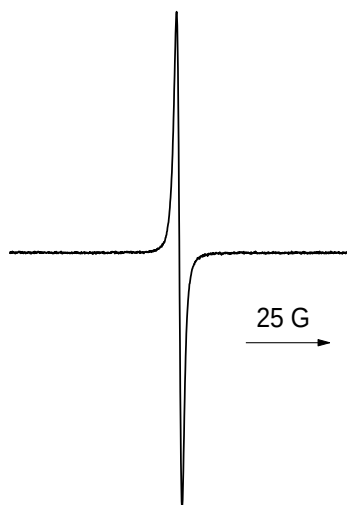


Рисунок 2.9. Собственный сигнал ЭПР порошка Н-GO

На рисунок 2.10Б показан экспериментальный спектр системы В-GO- CH_3CN -TEMPO. Этот спектр является суперпозицией трех индивидуальных сигналов: собственного сигнала ОГ (на рисунок 2.10Б отмечен синим), узкого триплета (отмечен красным), и широкого триплета (отмечен зеленым).

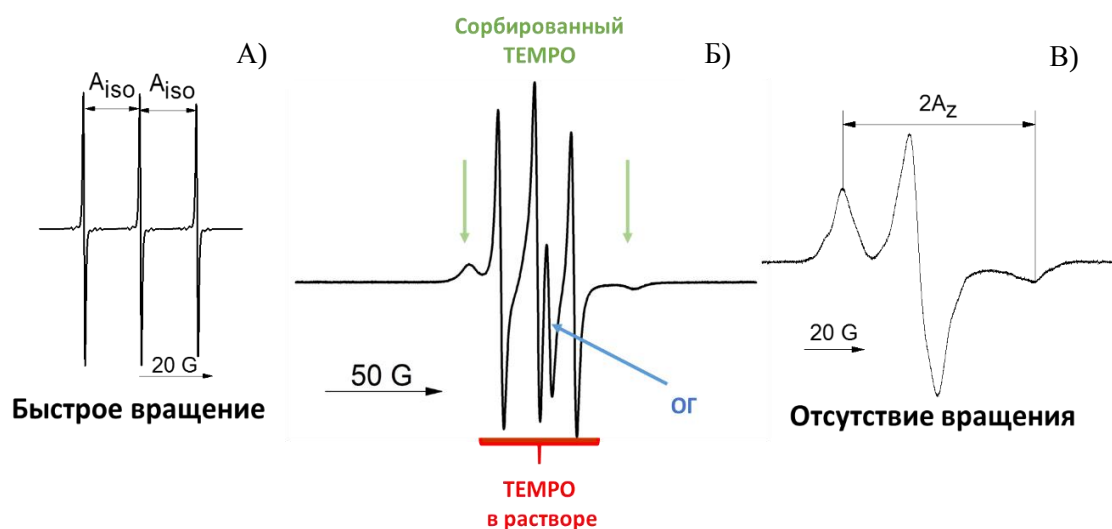


Рисунок 2.10. Экспериментальный спектр ЭПР системы H-GO-CH₃CN-TEMPO: А) Спектр радикала TEMPO в ацетонитриле при 298 К, быстрое вращение; Б) спектр ЭПР системы H-GO-CH₃CN-TEMPO при 298 К, синим отмечен вклад собственного сигнала ОГ, красным - вклад радикалов, свободно вращающихся в жидкости, зеленым – вклад медленно вращающихся радикалов, сорбированных на внутренней поверхности ОГ; В) спектр системы H-GO-CH₃CN-TEMPO при 90 К, «жесткий предел»

Форма узкого триплета совпадает с формой спектра радикала TEMPO в жидком ацетонитриле (см. рисунок 2.10А). Форма широкого триплета близка к форме спектра радикалов, характеризующихся временами вращательной корреляции более 10^{-6} сек (спектр «жесткого предела», см. рисунок 2.10В). Мы полагаем, что данный спектр относится к нитроксильным радикалам, сорбированным на поверхности ОГ. При варьировании температуры было зафиксировано изменение соотношения числа радикалов, сорбированных на поверхности и находящихся в жидкости. При понижении температуры количество радикалов, сорбированных на поверхности, растет. При температуре 100 К все молекулы зонда садятся на внутреннюю поверхность ОГ, в связи с этим сигнал свободно вращающихся радикалов отсутствует. На рисунке 2.10В представлен спектр ЭПР системы H-GO-CH₃CN-TEMPO, зарегистрированный при 90 К, который и является спектром жесткого предела.

Моделирование спектров ЭПР

Для моделирования спектров ЭПР были использованы программы, разработанные профессором Воробьевым А.Х. (Химический факультет МГУ): программа ODF3 (<http://www.chem.msu.ru/eng/lab/chemkin/ODF3/>) – для спектров жесткого предела, ODFR (<https://sourceforge.net/projects/odfr/>) – для спектров подвижных радикалов. Моделирование спектров ЭПР систем ОГ-полярная жидкость-нитроксильный радикал, зарегистрированных при 90 К, проводилось в соответствии с методикой, описанной в источнике [119]. Спектр «жесткого предела» был представлен как сумма двух сигналов – природного сигнала ОГ и неподвижных сорбированных молекул радикала. Результат моделирования системы В-ГО-CH₃CN-TEMPO_L представлен на рисунке 2.11А. Видно, что модельный спектр совпадает с экспериментальным в пределах погрешности определения.

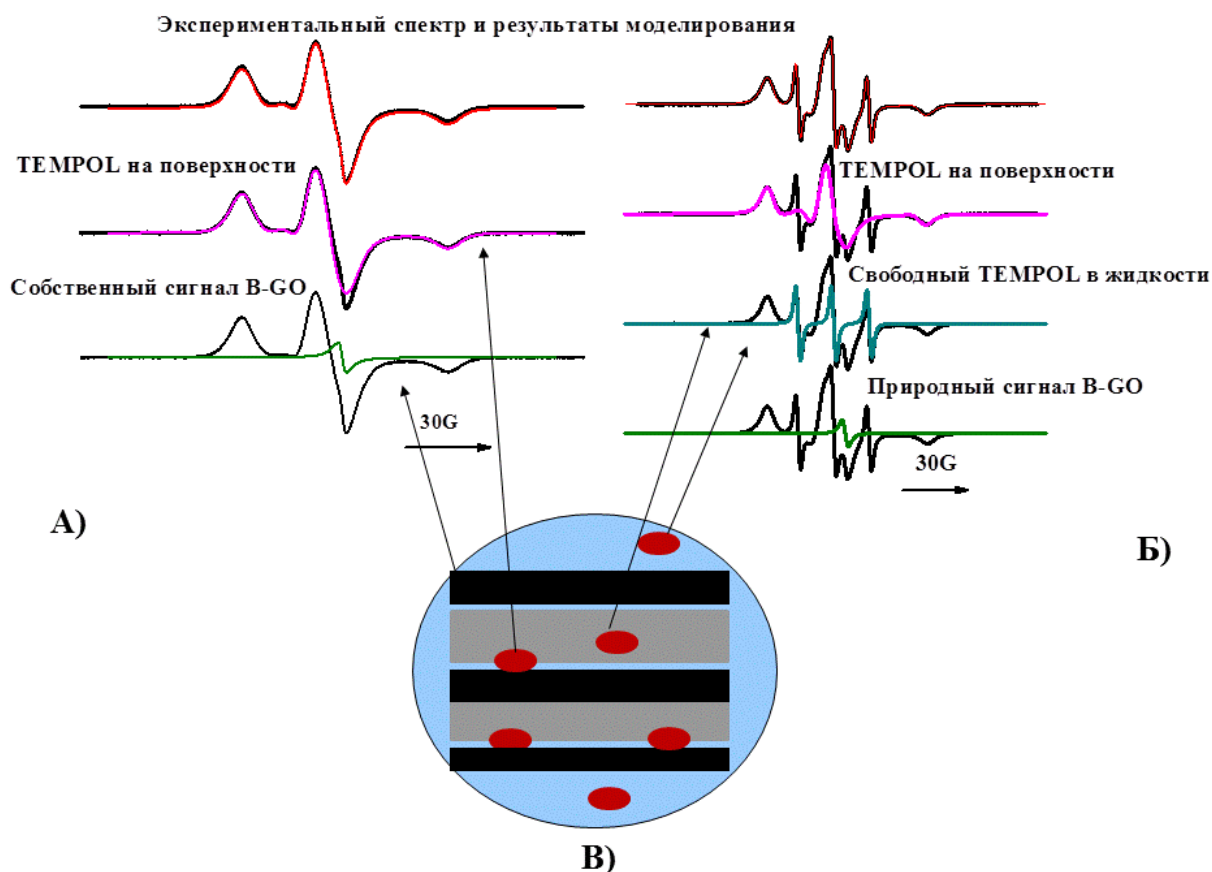


Рисунок 2.11. Сравнение экспериментального и модельного спектров ЭПР системы B-GO-CH₃CN-TEMPO. Черным цветом обозначен экспериментальный спектр, красным – суммарный модельный спектр, зеленым – природный сигнал B-GO, лиловым – спектры радикалов на поверхности, изумрудным – спектр радикалов в жидкости. А) T = 100 K, «жесткий предел»; Б) T = 235 K, выше температуры плавления ацетонитрила (T_{пл} = 229 K); В) схематическое представление исследуемого образца: черные линии обозначают плоскости ОГ, серым обозначен сорбированный растворитель, голубым – свободный растворитель, красным обозначены нитроксильные радикалы.

В результате моделирования спектров ЭПР замороженных образцов были определены магнитные параметры радикалов в изучаемых системах. Полученные величины приведены в таблице 2.7. Для примера в этой таблице также приведены справочные параметры радикалов, растворенных в нескольких органических жидкостях: полярном метаноле и неполярном толуоле. Известно, что параметры g_{xx} и A_{zz} наиболее чувствительны к полярности локального окружения парамагнитных молекул [128]. Полученные параметры радикалов для в системах ОГ – полярная

жидкость близки по значению к параметрам в свободном метаноле, что указывает на полярное окружение данных радикалов на поверхности ОГ. Параметры A_{xx} и A_{yy} были получены с меньшей точностью, в том числе из-за наложения центральной компоненты спектра радикала на собственный сигнал ОГ.

Таблица 2.7. Параметры спин-гамильтониана радикалов в системах ОГ – полярный растворитель и в объемных органических растворителях.

Система	g_{xx} ± 0.0002	g_{yy} ± 0.0002	g_{zz} ± 0.0002	A_{xx} ± 0.5	A_{yy} ± 0.5	A_{zz} ± 0.05
B-GO-CH ₃ CN-TEMPOL	2,0093	2,0060	2,0022	6,1	7,1	36,80
TEMPOL-толуол [129]	2,0099	2,0063	2,0022	6,2	7,0	34,3
TEMPOL-метанол [129]	2,0090	2,0061	2,0022	-	7,3	37,0
B-GO-CH ₃ CN-TEMPO	2,0093	2,0061	2,0024	6,6	5,4	37,43
H-GO-CH ₃ CN-TEMPO	2,0093	2,0061	2,0020	5,5	8,9	37,61
H-GO-H ₂ O-TEMPO	2,0093	2,0059	2,0022	6,1	7,1	38,75
TEMPO-толуол [129]	2,0098	2,0062	2,0022	6,0	7,3	34,2
TEMPO-метанол [129]	2,0091	2,0062	2,0022	-	7,2	36,4

Спектры ЭПР при температурах выше температуры плавления органической жидкости моделировались с учетом вращательной диффузии радикалов. Методика моделирования базируется на стохастическом решении уравнения Лиувилля [122–124]. В этом случае сигнал рассматривается как сумма трех сигналов: сигнал материала, сигнал малоподвижных частиц, сорбированных на поверхности ОГ, сигнал нитроксильных радикалов, свободно вращающихся в жидкости, собственный сигнал, см. рисунок 2.11Б. Варьирование параметров было выполнено с использованием процедуры адаптивного нелинейного алгоритма наименьших квадратов [130]. В результате моделирования были определены соотношения количества адсорбиро-

ванных радикалов и радикалов в жидкости, а также коэффициенты вращательной диффузии радикалов на поверхности.

Отдельно остановимся на моделировании угловой зависимости спектров ЭПР радикалов, адсорбированных на внутренней поверхности мембран. На рисунке 2.12 показана угловая зависимость спектров ЭПР TEMPOL в мембране из Н-GO5 и результат ее компьютерного моделирования.

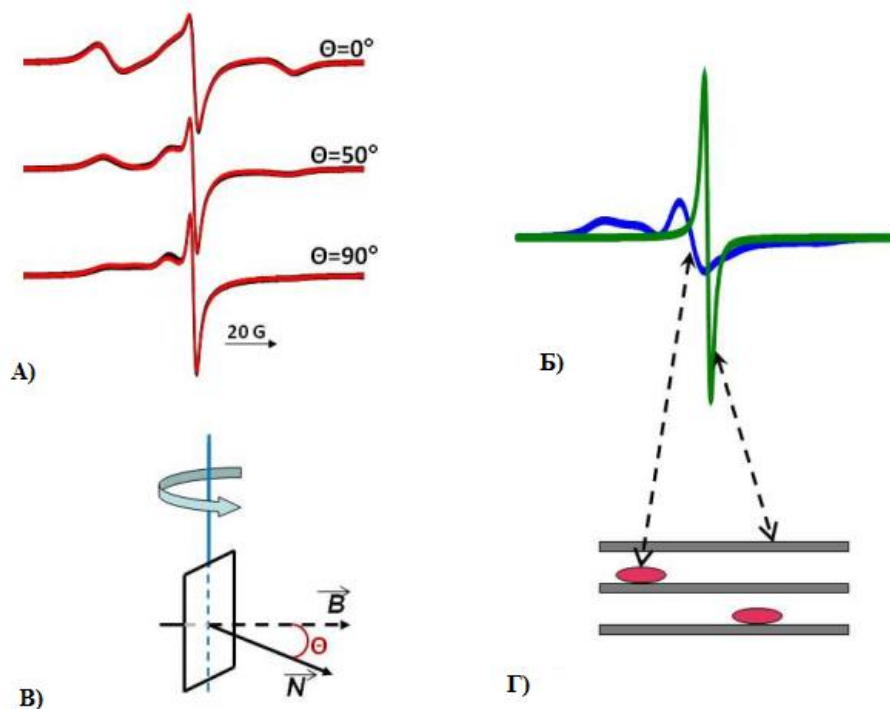


Рисунок 2.12. А) Угловая зависимость спектров ЭПР мембраны из Н-GO5, допированной радикалом TEMPOL, зарегистрированная при температуре 100 К и результат ее компьютерного моделирования. Черные линии - экспериментальные спектры, красные линии – результат моделирования. Для каждого спектра указан угол между направлением нормали к мембране и направлением магнитного поля; Б) Разложение расчетного спектра на две компоненты – радикала TEMPOL на поверхности ОГ (синяя линия), и собственного сигнала ОГ (зеленая линия) при температуре 100 К и угле поворота 90°; В) Вращение образца в магнитном поле спектрометра, $\vec{N}$ - нормаль к поверхности мембраны ОГ, $\vec{B}$ – направление магнитного поля; Г) схематическое изображение мембраны Н-GO, допированной спиновым зондом. Красными овалами отмечены радикалы TEMPOL, линиями показаны графитовые плоскости ОГ.

Ориентационная функция распределения радикалов была представлена в виде ряда сферических гармоник:

$$\rho(\beta, \gamma) = \sum_{j=0}^{\infty} [\frac{1}{2} a_{j0} P_j(\cos \beta) + \sum_{k=1}^j P_j^k(\cos \beta) (a_{jk} \cos(k\gamma) + b_{jk} \sin(k\gamma))] \quad (2.6)$$

где $P_j(\cos \beta)$ полином Лежандра, $P_j^k(\cos \beta)$ связанные функции Лежандра, углы β и γ показывают ориентацию оси симметрии образца (вектора нормали к поверхности) в магнитной системе координат нитроксильного радикала. Поскольку магнитные характеристики нитроксильного радикала обладают орторомбической симметрией, только коэффициент a_{jk} имеют ненулевые значения.

При моделировании спектров, полученных при комнатной температуре, локальная ориентация радикалов TEMPO на внутренней поверхности мембраны ОГ была описана с использованием подхода потенциала среднего поля [122–124], а ориентационное распределение локальных директоров было представлено серией гармоник. Данный подход был подробно описан в [131]. В ходе моделирования коэффициенты вращательной диффузии радикалов на поверхности варьировались совместно с коэффициентами уравнения 2.6. Значения параметров спин-гамильтониана (магнитных параметров) радикалов принимались равными аналогичным параметрам в системах с порошками ОГ.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Сорбция и набухание оксидов графита В-ГО и Н-ГО в полярных жидкостях при различных температурах и давлениях

В рамках данной работы были исследованы системы ОГ с рядом типичных полярных жидкостей, полученные результаты собраны в таблицах 3.1 (для малых молекул) и 3.2 (для ряда нормальных спиртов). Представленные в таблице 3.1 величины сорбции опубликованы в работах [132, 133], данные по октанолу-1 из таблицы 3.2 опубликованы в работе [134]. В качестве полярных жидкостей были использованы: вода, метанол, ацетонитрил, ДМФА, НМП, ДМСО, ТГФ, 2,2,2-трифторэтанол и пропионитрил. В каждой из систем сорбцию определяли при двух температурах – при 298 К измерения производились изопиестическим методом, методом ДСК сорбцию определяли при температуре плавления полярной жидкости. В данных сорбционных экспериментах, описанных в разделе 3, были использованы порошки Н-ГО1 и В-ГО3, если это не было оговорено особо; характеристики используемых мембран представлены в таблице 2.3.

Изопиестический эксперимент в каждой системе проводился до полного насыщения порошка ОГ полярной жидкостью, показателем полноты сорбции считали постоянство массы в течении нескольких недель проведения эксперимента. Полное насыщение для разных растворителей наступает за разные промежутки времени и зависит от давления пара жидкости. Так, насыщение для ТГФ наступает через 2 дня, а для жидкостей с низким давлением пара, таких как НМП и ДМСО – до 4 месяцев.

При помощи метода ДСК определяли сорбцию при температуре плавления полярной жидкости. Методика определения состава продукта сорбции приводится в разделе 2.3.3. Методика определения межплоскостных расстояний в системе описана в разделе 2.3.5.

Для удобства обсуждения в таблицах 3.1 и 3.2 приводятся также экспериментальные и литературные данные по межплоскостным расстояниям, измеренным методом РФА.

Таблица 3.1. Сорбция ОГ различных полярных жидкостей, рассчитанная на грамм материала, при двух температурах – 298 К и температуре плавления растворителя, и межплоскостные расстояния в набухших структурах

Полярная жидкость	Н-GO							
	ДСК, (Т _{пл})			d, (Т _{пл})	Изопиестический, 298 К			d, 298 К
	г/г	моль/г	см ³ /г	Å±0,1	г/г	моль/г	см ³ /г	Å ± 0,1
H ₂ O (Т _{пл} = 273 К)	0,79 ± 0,04	0,044	0,79	12,5 [31]	0,75 ± 0,02	0,042	0,75	12,4 [31]
CH ₃ OH (Т _{пл} = 175,3 К)	0,95 ± 0,05	0,030	1,23	19,4 [35]	0,48 ± 0,02	0,015	0,61	13,0
CH ₃ CN (Т _{пл} = 229,3 К)	0,48 ± 0,03	0,012	0,62	16,6	0,34 ± 0,01	0,008	0,44	14,1
ДМФА (Т _{пл} = 212,8 К)	0,93 ± 0,03	0,013	0,93	-	0,63 ± 0,01	0,009	0,67	-
НМП (Т _{пл} = 248,4 К)	1,18 ± 0,12	0,012	1,14	-	0,55 ± 0,01	0,006	0,53	-
ДМСО (Т _{пл} = 291,7 К)	0,83 ± 0,03	0,011	0,76	-	0,78 ± 0,01	0,010	0,71	-
ТГФ (Т _{пл} = 164,6 К)	1,06 ± 0,04	0,015	1,23	-	0,78 ± 0,01	0,011	0,88	-
Полярная жидкость	В-GO							
	ДСК, (Т _{пл})			d, (Т _{пл})	Изопиестический, 298 К			d, 298 К
	г/г	моль/г	см ³ /г	Å±0,01	г/г	моль/г	см ³ /г	Å ± 0,01
H ₂ O (Т _{пл} = 273 К)	0,33 ± 0,04	0,018	0,33	10,4 [35]	0,33 ± 0,02	0,018	0,33	10,4 [68]
CH ₃ OH (Т _{пл} = 175,3 К)	0,55 ± 0,04	0,017	0,69	12,2 [35]	0,31 ± 0,07	0,010	0,40	9,0 [35]
CH ₃ CN (Т _{пл} = 229,3 К)	0,53 ± 0,04	0,013	0,68	12,3	0,25 ± 0,02	0,006	0,32	9,2
CF ₃ CH ₂ OH (Т _{пл} = 229,6 К)	0,54 ± 0,05	0,005	0,39	-	0,52 ± 0,06	0,005	0,38	9,8
CH ₃ CH ₂ CN (Т _{пл} = 180 К)	0,34 ± 0,04	0,0061	0,43	9,1-	0,34 ^a	0,006 ^a	0,43 ^a	9,3-
ДМФА (Т _{пл} = 212,8 К)	0,74 ± 0,03	0,010	0,78	14,7	0,41 ± 0,05	0,006	0,43	10,3

НМП ($T_{пл} = 248,4 \text{ K}$)	$0,90 \pm 0,12$	0,009	0,87	-	$0,44 \pm 0,01$	0,004	0,43	-
ДМСО ($T_{пл} = 291,7 \text{ K}$)	$0,49 \pm 0,08$	0,006	0,45	-	$0,42 \pm 0,01$	0,005	0,38	-
ТГФ ($T_{пл} = 164,6 \text{ K}$)	$0,64 \pm 0,05$	0,009	0,72	-	$0,35 \pm 0,01$	0,005	0,40	-

^a Оценка, сделанная на основании данных РФА, указывающих на отсутствие зависимости набухания от температуры для В-GO–CH₃CH₂CN

Приведенные температуры плавления были взяты из базы данных национального института стандартов и технологий (NIST) [127], плотности при температуре плавления были пересчитаны из данных зависимости плотности от температуры [127].

Данные, приведенные в таблице 3.1, указывают на некоторые особенности систем ОГ: в первую очередь следует отметить, что Н-GO и В-GO имеют существенные различия в сорбционных свойствах: так, сорбция Н-GO при комнатной температуре выше для всех исследуемых полярных жидкостей. Также прослеживается тенденция к увеличению сорбции при переходе от комнатной температуры к температуре плавления полярных жидкостей, причем как для Н-GO, так и для В-GO. Единственным исключением является сорбция в системе Н-GO–ацетонитрил. Вероятно, это может быть связано с деламинацией набухшей структуры Н-GO, которая наблюдалась при температурах ниже комнатной (см. раздел 3.1.1). Необходимо отметить, что в случае, когда температура плавления полярной жидкости находится близко к температуре проведения изопиестического эксперимента 298 К (вода и ДМСО), сорбция, измеренная при помощи ДСК и изопиестического эксперимента, практически одинакова. То есть насыщение через пар и насыщение посредством контакта с жидкостью дает одинаковый результат.

Представленные в таблице 3.1 данные относятся к сорбции относительно малых по размерам молекул, поэтому для сравнения было принято решение проследить сорбцию в В-GO в ряду нормальных спиртов от метанола до нонанола-1. Сорбцию нормальных спиртов также измеряли при двух температурах – комнатной 298 К и температуре плавления растворителя – при помощи изопиестического ме-

тода и ДСК. Отметим, что с увеличением молекулярной массы спирта длина молекул увеличивается на одну гомологическую группу, падает давление паров жидкости и повышается температура плавления спирта. Данные по сорбции отражены в таблице 3.2. В таблице также приведены результаты измерения межплоскостных расстояний.

Таблица 3.2. Сорбция В-GO нормальных спиртов, рассчитанная на грамм материала, при двух температурах – 298 К и температуре плавления спирта, и межплоскостные расстояния в набухших структурах

Полярная жидкость	В-GO							
	ДСК, (Т _{пл})			d, (Т _{пл})	Изопиестический, 298 К			d, 298 К
	г/г	моль/г	см ³ /г	Å ± 0,01	г/г	моль/г	см ³ /г	Å ± 0,1
СН ₃ ОН (Т _{пл} = 176 К)	0,55 ± 0,04	0,017	0,69	12,2	0,31 ± 0,07	0,010	0,40	9,0
С ₂ Н ₅ ОН (Т _{пл} = 158,8 К)	-	-	-	13,3	-	-	-	9,3
С ₃ Н ₇ ОН (Т _{пл} = 147,2 К)	-	-	-	14,1	0,37 [33]	0,0063	0,47	8,9
С ₄ Н ₉ ОН (Т _{пл} = 183 К)	0,59 ± 0,07	0,008	0,73	17,1	0,64 ± 0,02	0,009	0,79	17,0
С ₅ Н ₁₁ ОН (Т _{пл} = 195 К)	0,95 ± 0,07	0,011	1,16	18,7	0,66 ± 0,02	0,008	0,80	17,6
С ₆ Н ₁₃ ОН (Т _{пл} = 226 К)	1,04 ± 0,10	0,010	1,27	19,7	0,84 ± 0,01	0,008	1,03	18,3
С ₇ Н ₁₅ ОН (Т _{пл} = 238 К)	1,28 ± 0,04	0,011	1,56	26,0	0,75 ± 0,02	0,006	0,91	22,0
С ₈ Н ₁₇ ОН (Т _{пл} = 257 К)	1,13 ± 0,02	0,009	1,37	27,7	0,88 ± 0,01	0,007	1,07	23,7
С ₉ Н ₁₉ ОН (Т _{пл} = 268 К)	1,69 ± 0,05	0,012	2,04	31,5	1,16 ^a	0,006 ^a	1,4 ^a	26,2

^a Оценка на основании данных ДСК

Изопиестический эксперимент для системы с нонанолом-1 закончился неудачей из-за низкого давления паров спирта – увеличения массы образца ОГ не наблюдалось в течении 5 месяцев проведения эксперимента. Сорбция этанола и

пропанола не была определена при температурах плавления в связи с трудностями затвердевания спиртов в эксперименте ДСК.

3.1.1. Закономерности изменения сорбции и межплоскостных расстояний с температурой и давлением в набухших структурах Н-GO – полярный растворитель

Как видно из таблицы 3.1, сорбция полярных жидкостей Н-GO уменьшается с увеличением температуры. Одновременно с этим наблюдается изменение (уменьшение) межплоскостного расстояния в системах с Н-GO с H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и CH_3CN , а также для В-GO в H_2O [35, 135]. В данных системах межплоскостные расстояния монотонно меняются с температурой и достигают максимума в точке плавления полярной жидкости (см. рисунок 3.1). Описываемое явление опубликовано в работе [132].

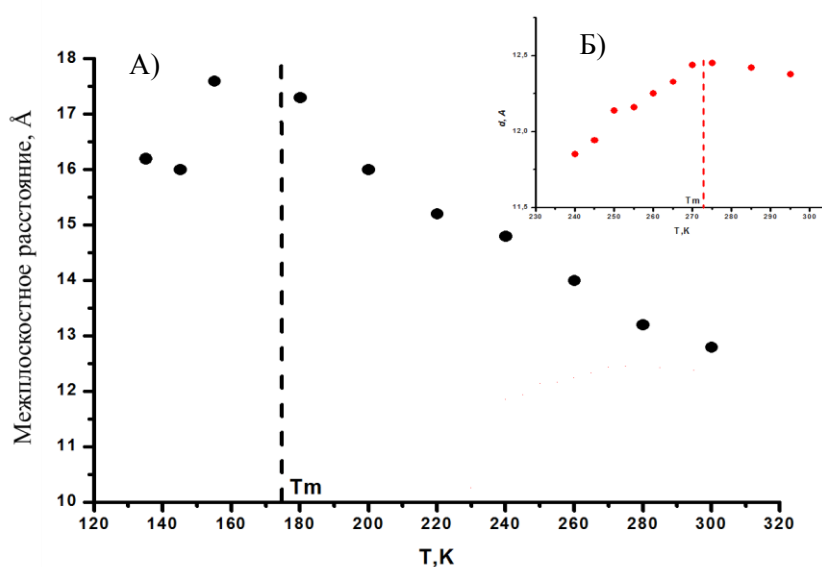


Рисунок 3.1. А) Температурная зависимость межплоскостного расстояния $d(001)$ в системе Н-GO– CH_3OH при нагревании [135]; Б) Температурная зависимость межплоскостного расстояния в системе Н-GO – H_2O [35].

При этом на кривых ДСК не было зафиксировано дополнительных тепловых эффектов во всех изученных системах с Н-GO, например, см. рисунок 3.2.

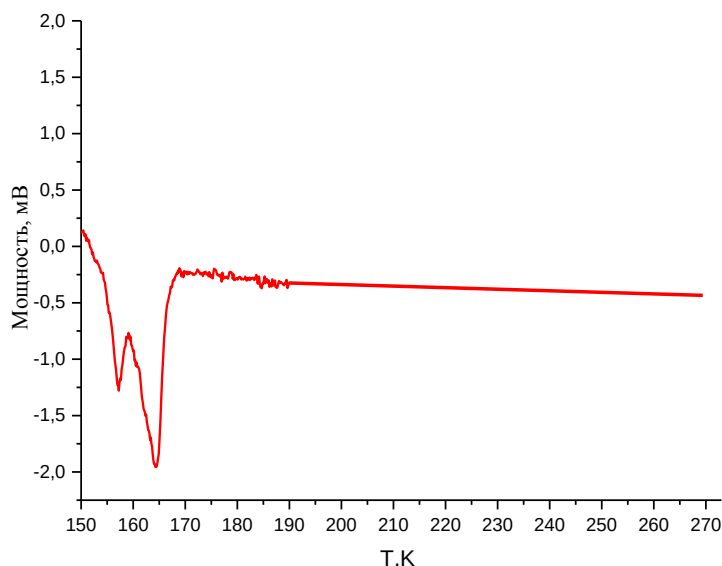


Рисунок 3.2. Кривая ДСК плавления системы Н-GO-CH₃ОН. Видны пики фазового перехода тв.-тв. и пик плавления метанола. Других тепловых эффектов в системе не обнаружено. Выше температуры плавления пиков на кривых ДСК нет.

Природа экстремума межплоскостных расстояний в точке плавления полярной жидкости не ясна. Нами предложена простая термодинамическая модель, которая в некотором приближении объясняет полученные экспериментальные результаты. Данная модель впервые была опубликована в работе [132]. Мы предполагаем, что набухшая структура Н-GO (и В-GO с H₂O) находится в экспериментах РФА и ДСК в равновесии с объемной фазой – чистым жидким растворителем, а именно представляет собой насыщенный твердый раствор растворителя в ОГ. Для того, чтобы записать термодинамические уравнения, описывающие температурную зависимость сорбции жидкости оксидом графита, сделаем следующие предположения:

- 1) Сорбированный растворитель равномерно распределен по всему объему ОГ, образуя набухшую фазу, а именно твердый раствор растворителя в ОГ;
- 2) Растворитель сорбируется в межплоскостное пространство ОГ, вызывая набухание, то есть не существует сорбции без набухания и наоборот.

Для построения некоторой приближенной термодинамической модели данных систем введем некоторые обозначения: x – массовая доля растворителя S в набухшем ОГ, d – межплоскостное расстояние в ОГ. Тогда используя

предположение (2) можно считать, что производные $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial d}{\partial T}\right)_p$ должны

либо иметь один знак, либо быть равными нулю. Исходя из предположения (1), сорбционное равновесие рассматривается как фазовое равновесие между набухшим ОГ и чистым жидким или твердым полярным растворителем. Считаем, что ОГ практически не растворяется в полярной жидкости (имеется в виду истинная, равновесная растворимость). Химические потенциалы чистой полярной жидкости S в чистом растворителе и S в твердом растворе в ОГ должны быть равны. Ниже температуры плавления S получаем:

$$\begin{aligned}
 \mu_s^{GO}(T, x) &= \mu_s^0(T), \quad p = \text{const} \\
 d\mu_s^{GO}(T, x) &= \left(\frac{\partial \mu_s^{GO}}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial \mu_s^{GO}}{\partial x}\right)_T dx = d\mu_s^0(T) = \left(\frac{d\mu_s^0}{dT}\right) dT \\
 \left\{ \left(\frac{\partial \mu_s^{GO}}{\partial T}\right)_x - \left(\frac{d\mu_s^0}{dT}\right) \right\} dT &= - \left(\frac{\partial \mu_s^{GO}}{\partial x}\right)_T dx \\
 (S_s^{GO}(x, T) - S_s^0(T)) dT &= \left(\frac{\partial \mu_s^{GO}}{\partial x}\right)_T dx \\
 \frac{(H_s^{GO}(x, T) - H_s^0(T))}{T} dT &= \left(\frac{\partial \mu_s^{GO}}{\partial x}\right)_T dx \\
 \frac{(H_s^{GO}(x, T) - H_s^0(T))}{T \left(\frac{\partial \mu_s^{GO}}{\partial x}\right)_T} &= \left(\frac{dx}{dT}\right)
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Приведенные выше уравнения справедливы для любых температур ниже температуры плавления полярной жидкости. Здесь

$H_s^{GO}(T, x)$, $H_s^0(T)$, $(S_s^{GO}(T, x), S_s^0(T))$ – парциальные мольные энтальпии и парциальные мольные энтропии полярной жидкости, сорбированной в ОГ, и чистой твердой жидкости при соответствующей температуре T и давлении $p = 1$ бар, x – равновесная сорбция при фиксированных T и p . Производная в

правой части определяет температурную зависимость сорбции при насыщении, то есть x , и, согласно предположению 2, зависимость межплоскостного расстояния d от температуры. Знак производной определяется знаком парциальной энтальпии сорбции в числителе в левой части уравнения, при этом знаменатель всегда

$$\left(\frac{\partial \mu_s^{GO}}{\partial x} \right)_T > 0$$

положительный. Неравенство является условием устойчивости набухшего ОГ, и следовательно, выполняется всегда. Производная может менять знак в особой точке, а именно в точке плавления полярной жидкости за счет изменения фазового состояния этой жидкости, находящейся в равновесии с набухшим ОГ. В левой части уравнения (3.1) парциальная энтальпия сорбции полярной жидкости, находящейся в твердом состоянии, переходит в парциальную энтальпию сорбции S в жидком состоянии. При температуре $T > T_m$ (T_m – температура плавления) S , находящаяся в равновесии с набухшим ОГ, претерпевает переход в жидкую фазу. Тогда $\mu_s^0(T)$, $H_s^0(T)$ можно заменить на $\mu_s^{0,l}(T)$, $H_s^{0,l}(T)$ и т. д. Разница между двумя энтальпиями сорбции равна энтальпии плавления растворителя $\Delta H_{m,S}^0$. Энтальпия сорбции в ОГ отрицательна для жидкого состояния (по экспериментальным данным сорбция уменьшается при повышении температуры, см. таблицу 3.1), в таком случае энтальпия сорбции «затвердевшей» жидкости будет положительной, если выполняется условие

$$|H_s^{GO} - H_s^{0,l}| < \Delta H_{m,S}^0. \quad (3.2)$$

т. е. отрицательная энтальпия сорбции из жидкости по модулю меньше энтальпии плавления.

При выполнении этого условия в точке плавления растворителя будет наблюдаться максимум межплоскостного расстояния и величины сорбции. Кроме того, полезно хотя бы приблизительно оценить энтальпии сорбции различных растворителей в Н-ГО. Для оценки было использовано уравнение Вант-Гоффа, в которое подставляли два известных нам значения сорбции:

$$\ln \frac{x_{T_m}}{x_{298}} = -\frac{\Delta H_{Sorb}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{298} \right) \quad (3.3)$$

Сорбционные данные представлены в таблице 3.1. Уравнение (3.3) получается из уравнения (3.2) в предположении, что

$$\mu_s^{GO} = \mu_s^{GO} + RT \ln x; \left(\frac{\partial \mu_s^{GO}}{\partial x} \right)_p = RT \frac{1}{x}$$

Несмотря на то, что рассчитанные из уравнения (3.3) энтальпии сорбции, представленные в таблице 3.3, получены с большой погрешностью, разумно предположить, что условие (2)

$$|\Delta H_{Sorb}^l| = |H_S^{GO} - H_S^{0,l}| < \Delta H_m$$

выполняется для всех исследуемых жидкостей при температуре вблизи точки плавления. Таким образом, максимум сорбции и межплоскостного расстояния в системе должен наблюдаться в точке плавления полярной жидкости.

Таблица 3.3. Оценка энтальпий сорбции (на моль полярной жидкости) для Н-GO

Растворитель	$-\Delta H_{sorb},^a$ Дж $\times$ моль $^{-1}$	$\Delta H_m,^e$ Дж $\times$ моль $^{-1}$	$T_m, ^dK$
CH ₃ CN	2400 ^b , 5900 ^c	8170	229,3
ТГФ	800 ^b	8540	164,6
CH ₃ OH	1800 ^b , 2100 ^c	3180	175,3
ДМФА	1800 ^b	8950	212,8
НМП	8200 ^b	11400	248,4

^a Все представленные значения рассчитаны для Н-GO на 1 моль органической жидкости; ^b Оценка произведена с использованием данных сорбции с использованием уравнения Вант-Гоффа (см. Таблицу 3.1, величины пересчитаны на весовые доли). ^c Оценка произведена с использованием уравнения Вант-Гоффа и

температурной зависимости межплоскостного расстояния, данные частично взяты из [35]; ^d Температуры плавления органических жидкостей взяты из [127]

Оценка значений энтальпий сорбции, приведенная в таблице 3.3, указывает на корректность выдвинутых предположений. Так, уравнения (3.1) и (3.2) разумно объясняют изменение набухания для Н-GO, находящегося в равновесии с полярной жидкостью, и для В-GO, набухшего в воде [135]. «Максимумы» (фактически, особые точки) межплоскостного расстояния d (001) во всех этих системах зафиксированы в точках плавления органических жидкостей, т. е. в точках, где происходит переход твердой фазы в жидкую. Уравнение (3.1) является стандартным термодинамическим уравнением. Своеобразная зависимость набухания от температуры (характеризующаяся наличием максимума) в системах Н-GO-полярная жидкость связана с тем, что абсолютные значения энтальпий сорбции меньше соответствующих энтальпий плавления (см. неравенство (3.2)), что представляется нам логичным.

Альтернативным объяснением возникновения максимума межплоскостного расстояния может быть резкое уменьшение скорости сорбции при температурах ниже температуры плавления. В экспериментах РФА, однако, мы не наблюдали увеличения межплоскостных расстояний при длительном выдерживании образцов при $T < T_m$.

В случае постоянства температуры и варьирования давления можно получить выражения, аналогичные уравнениям (3.1) и (3.2). Предполагая, что сорбированным растворителем является, например, вода, получаем:

$$\begin{aligned}
d\mu_{H_2O}^{GO}(p, x) &= \left(\frac{\partial \mu_{H_2O}^{GO}}{\partial p} \right)_{x,T} dp + \left(\frac{\partial \mu_{H_2O}^{GO}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = d\mu_{H_2O}^{0,l}(p) = \left(\frac{d\mu_{H_2O}^{0,l}}{dp} \right)_T dp \\
\left\{ \left(\frac{\partial \mu_{H_2O}^{GO}}{\partial p} \right)_{x,T} - \left(\frac{d\mu_{H_2O}^{0,l}}{dp} \right)_T \right\} dp &= - \left(\frac{\partial \mu_{H_2O}^{GO}}{\partial x} \right)_T dx \\
(V_{H_2O}^{GO}(x, p) - V_{H_2O}^{0,l}(p)) dp &= - \left(\frac{\partial \mu_{H_2O}^{GO}}{\partial x} \right)_T dx \\
\frac{(V_S^{GO}(x, p) - V_{H_2O}^{0,l}(p))}{\left(\frac{\partial \mu_{H_2O}^{GO}}{\partial x} \right)_T} &= - \left(\frac{dx}{dp} \right) \\
\frac{(V_{H_2O}^{GO}(p, x) - V_{H_2O,l}(p))}{\left(\frac{\partial \mu_{H_2O}^{GO}}{\partial x} \right)_p} &= - \left(\frac{dx}{dp} \right) \tag{3.4}
\end{aligned}$$

где $V_{H_2O}^{GO}(p, x), V_{H_2O,l}(p, x)$ - парциальные молярные объемы воды при давлении p в ОГ (x – массовая доля воды H_2O при насыщении) и в чистой жидкой воде соответственно. Максимум межплоскостного расстояния при изменении давления был зарегистрирован в системах B-GO- H_2O и H-GO- H_2O . Уравнение (3.4) объясняет появление данного максимума межплоскостного расстояния для набухшего ОГ при температуре $T = 298$ К и давлении $p = 1,2$ ГПа [89]. Данный максимум возникает в точке фазового перехода «жидкая вода-лед VI» в набухшем ОГ Производная в правой части меняет знак с отрицательного на положительный, если

$$V_{iceVI}(p) < V_{H_2O}^{GO}(p, x) < V_{H_2O,l}(p) \tag{3.5}$$

Исходя из данных, представленных в источниках [136, 137], парциальные молярные объемы льда VI и жидкой воды при 1,2 ГПа и комнатной температуре

составляют 13,7 и 14,4 см³/моль соответственно, что делает возможным выполнение неравенства (3.5).

В системе Н-GO-ацетонитрил при понижении температуры наблюдалось аномальное явление, которое фиксировалось методом РФА. При температуре около $T \approx 260$ К рефлекс РФА, соответствующий межплоскостному расстоянию в набухшем оксиде графита, исчезает (см. рисунки 3.3 и 3.4). Набухшая структура самопроизвольно превращается в рентгено-аморфную фазу, т.е. происходит явление деламинации. Рефлекс $d(001)$ вновь появляется при температуре ниже 196 К. При повышении температуры от 140 К до комнатной появление рентгено-аморфной фазы наблюдается в том же температурном интервале. В момент деламинации межплоскостное расстояние в набухшей структуре равно приблизительно 16,6 Å. Данное явление было опубликовано в работе [133].

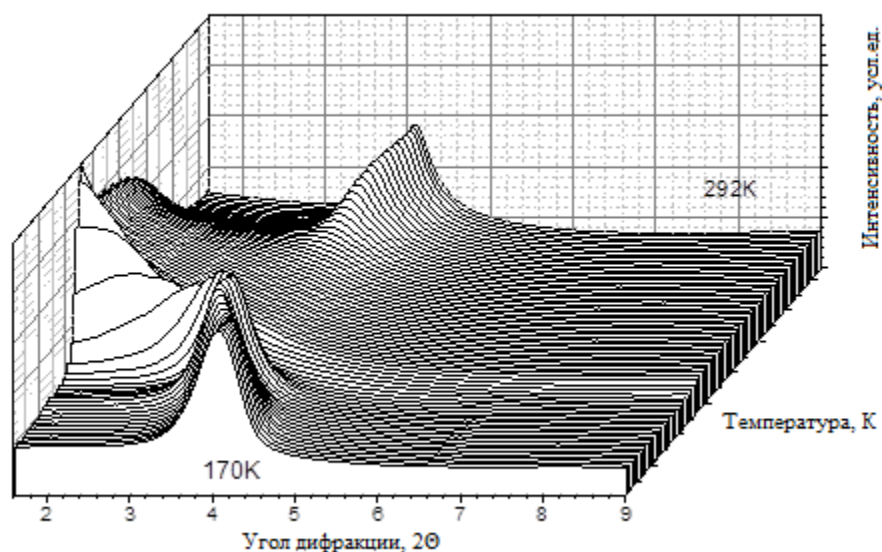


Рисунок 3.3. Результаты измерений методом РФА в системе Н-GO-CH₃CN. Показана зависимость интенсивности от дифракционного угла при изменении температуры

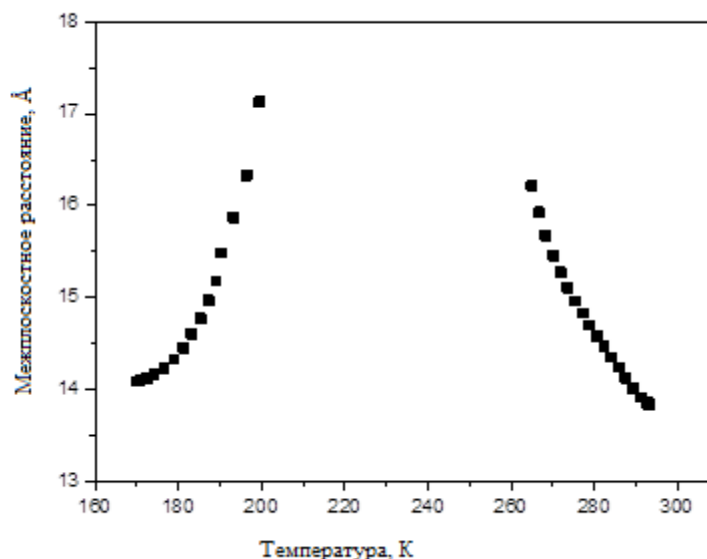


Рисунок 3.4. Зависимость межплоскостного расстояния от температуры для системы H-GO-CH₃CN

Отметим некоторые факты, наблюдавшиеся для данной системы: так, межплоскостные расстояния растут ниже и падают выше температуры плавления; энтальпия сорбции ацетонитрила, рассчитанная по зависимости $\ln(x)$ от $1/T$, в 2,5 раза меньше энтальпии, рассчитанной по зависимости $\ln(d-d_0)$ от $1/T$, см. таблицу 3.3. Заметим, что в системе H-GO – метанол две эти величины практически совпадают. Рост величины сорбции ацетонитрила в H-GO при понижении температуры существенно меньше ожидаемого, что может говорить о частичном разрушении набухающей структуры. Методами ДСК и ЭПР никаких особенностей системы в указанном интервале зарегистрировано не было.

3.1.2. Фазовые превращения набухших структур в системах В-GO-полярный растворитель

Для некоторых систем В-GO с полярными жидкостями (CH₃CN, CH₃OH, ДМФА и в ряде других систем) зависимость межплоскостных расстояний и сорбции от температуры носит немонотонный характер. Наблюдаются широкие температурные интервалы, где сорбция и межплоскостные расстояния не зависят от температуры, а затем в точке (точнее в узком температурном интервале)

наблюдается скачкообразное изменение этих параметров. На рисунке 3.5 представлена ДСК-кривая системы В-GO-CH₃CN, соотношение ацетонитрила к ОГ составляет 1,13:1 по массе. Согласно данным таблицы 3.1, в системе присутствует свободный растворитель. Черный пик соответствует плавлению свободного растворителя, красный – переходу от низкотемпературной набухшей структуры к высокотемпературной.

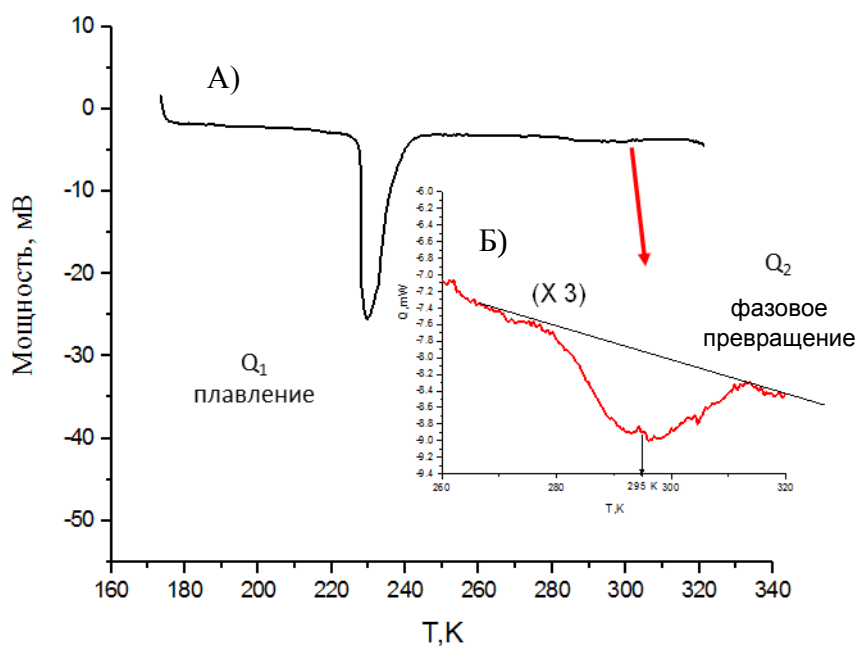


Рисунок 3.5. Кривая ДСК для системы В-GO – CH₃CN ($m(\text{В-GO}) = 11,11$ мг, $m(\text{CH}_3\text{CN}) = 12,57$ мг, скорость съемки 5°/мин); врезанный график - область кривой ($T=260\text{-}320\text{K}$) при более высокой чувствительности (увеличение в 3 раза)

Данное обратимое явление также было зафиксировано при помощи метода РФА – при повышении температуры мы видим резкое изменение межплоскостного расстояния в системе. Рентгенограмма системы В-GO-CH₃CN представлена на рисунке 3.6.

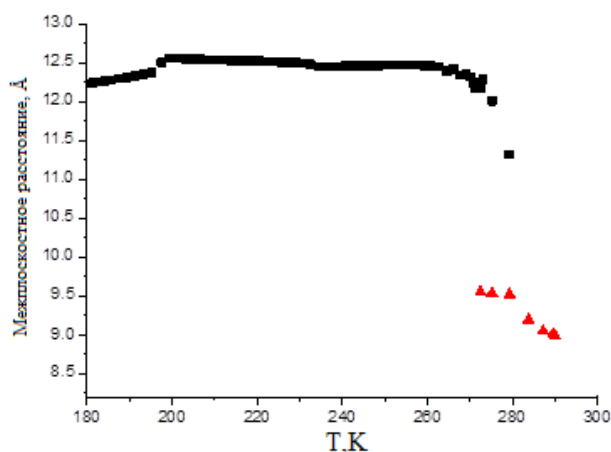


Рисунок 3.6. Зависимость межплоскостного расстояния при повышении температуры в системе В-GO – CH_3CN в условиях избытка ацетонитрила. Опубликовано в работе [133].

Аналогичная зависимость межплоскостного расстояния от температуры была получена для системы В-GO – ДМФА, а система с метанолом была опубликована в работе [35].

Аналогичные температурные зависимости межплоскостного расстояния в набухших структурах В-GO в равновесии с избытком полярной жидкости были получены и в системах с нормальными спиртами. В системах от бутанола-1 до гептанола-1 (см. приложение В) межплоскостные расстояния при изменении температуры меняются постепенно, не скачкообразно, например, рисунке 3.7 представлена температурная зависимость межплоскостного расстояния в системе В-GO-гептанол-1.

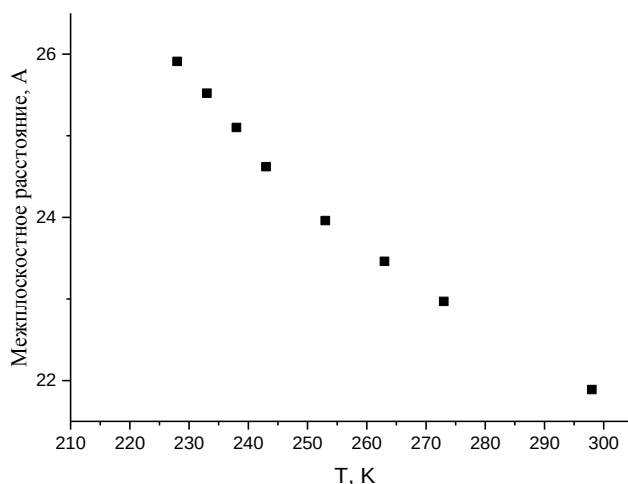


Рисунок 3.7. Температурная зависимость межплоскостного расстояния в системе В-GO – гептанол-1

В системах В-GO-октанол-1 и нонанол-1 при понижении температуры наблюдается скачкообразное изменение межплоскостного расстояния от 23,3 до 27,8 Å для октанола-1 (опубликовано в работе [134]) и с 26,2 до 30,6 Å для нонанола-1 (см. рисунок 3.8), аналогичное изменению межплоскостного расстояния в системе с ацетонитрилом. Данное явление носит обратимый характер, то есть при понижении температуры межплоскостное расстояние в системе увеличивается.

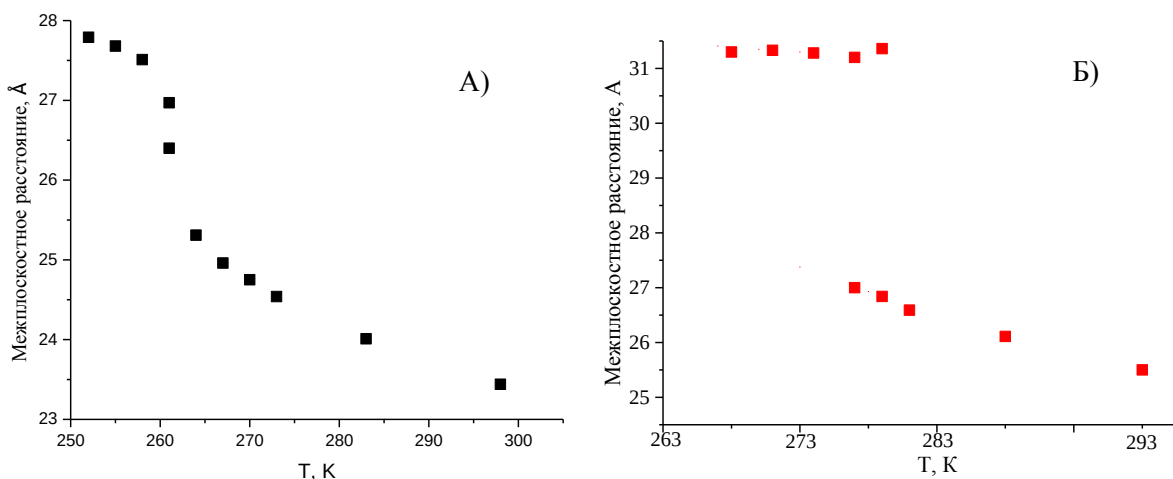


Рисунок 3.8. А) Температурная зависимость межплоскостного расстояния в системе В-GO-октанол-1; Б) Температурная зависимость межплоскостного расстояния в системе В-GO-нонанол-1. Данные получены при повышении температуры

При воздействии на систему повышенного давления наблюдается более структурированное и скачкообразное изменение межплоскостного расстояния в системе В-GO-октанол-1, при этом изменение межплоскостного расстояния составляет примерно те же 4-4,5 Å, см. рисунок 3.9. Результат опубликован в [134].

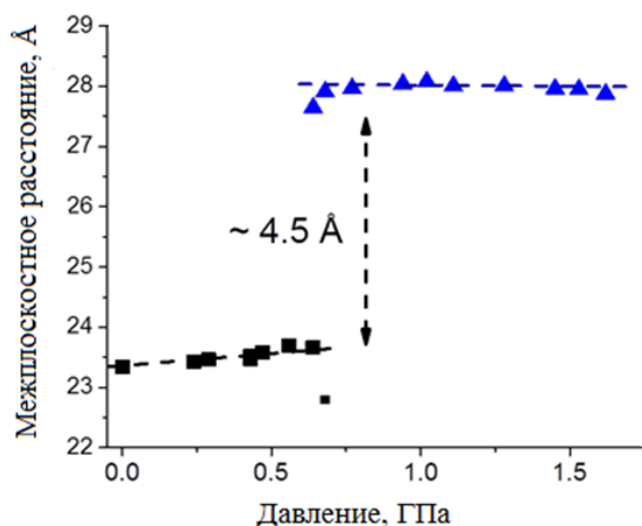


Рисунок 3.9. Зависимость межплоскостного расстояния от давления в системе В-GO-октанол-1 в избытке полярной жидкости и температуре 298 К

Данное изменение межплоскостного расстояния в системах со спиртами также сопровождается тепловым эффектом, который был зарегистрирован методом ДСК (см. рисунок 3.10).

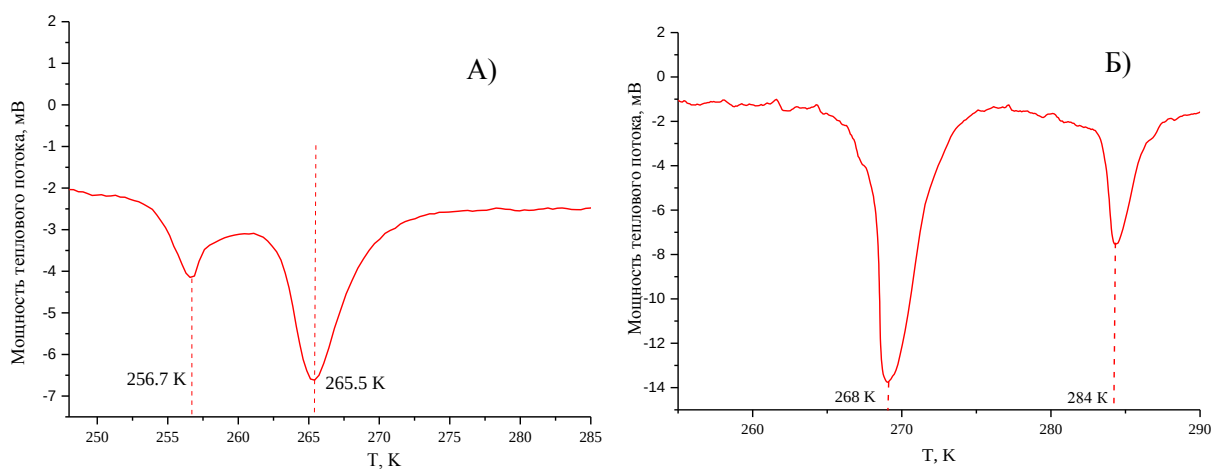


Рисунок 3.10. А) ДСК-кривая системы В-GO-октанол-1 в избытке полярной жидкости, при ($m_{\text{октанол-1}}/m_{\text{В-GO}} = 1,23$). Левый пик соответствует плавлению свободного октанола-1, пик при 265,5 К – скачкообразному изменению межплоскостного расстояния на 4,5 Å; Б) ДСК-кривая системы В-GO-нонанол-1 при избытке полярной жидкости при ($m_{\text{нонанол-1}}/m_{\text{В-GO}} = 2,5$). Левый пик соответствует плавлению свободного нананола-1, пик при 284 К – разложению высокотемпературного сольвата.

При анализе экспериментальных данных сорбции и межплоскостных расстояний видно, что в некоторых системах с В-ГО межплоскостные расстояния не меняются в широком интервале температур, то есть сорбция постоянна. Набухшие структуры с фиксированной сорбцией можно в некотором приближении рассматривать как «сольваты» ОГ определенного состава. Скачкообразное изменение межплоскостного расстояния и поглощение тепла при уменьшении количества сорбированной полярной жидкости соответствует трансформации набухшей структуры в «сольват» другого состава, то есть, происходит инконгруэнтное плавление. Анализируя данные рисунков 3.5-3.10 можно отметить, что температура скачка межплоскостных расстояний и поглощение тепла приблизительно совпадают. Следовательно, данные явления можно рассматривать в определенном приближении как переходы первого рода в двухкомпонентной системе. Приближение состоит в том, что мы рассматриваем набухшие структуры как фазы, т. е. допускаем их полную однородность (гомогенность) хотя они, строго говоря, не обладают таким свойством. На отсутствие однородности указывают уширение пиков РФА и ДСК, а также температурные зависимости спектров ЭПР (см. раздел 3.2.1). Наиболее точная оценка температуры перехода получается при обработке кривых нагревания ДСК, поскольку такое оборудование специально приспособлено для фиксации переходов подобного типа.

Инконгруэнтное плавление должно наблюдаться при фиксированных давлении или температуре (см. рисунок 3.8, а также при изменении давления, в условиях $T = \text{const}$, см. рисунок 3.9). Оба этих варианта инконгруэнтного плавления наблюдались в эксперименте. Если в системах Н-ГО-полярный растворитель моделью набухших структур был твердый раствор в двухкомпонентной системе, то некоторые набухшие структуры В-ГО разумно представлять себе как сольваты В-ГО, устойчивые при различных температурах. Причем, в ряде случаев можно говорить даже о построении фрагментов диаграммы состояния двухкомпонентных систем В-ГО - полярный растворитель. Как было упомянуто ранее, для систем В-ГО в CH_3CN , CH_3OH и ДМФА скачок межплоскостного расстояния зафиксирован между температурой плавления полярной органической жидкости и комнатной температурой. В таком случае набухший В-ГО может рассматриваться «как твердый сольват с постоянным

составом», а не «твердый раствор с переменным составом», как в случае H-GO. Разница между «плавной» и «скачкообразной» температурной зависимостью очевидна. Однако стоит отметить, что эти два типа зависимости можно рассматривать как два крайних случая одного и того же явления, а именно - инконгруэнтного плавления твердых сольватов ОГ с узким или широким областям гомогенности соответственно. Пики ДСК, соответствующие инконгруэнтному плавлению сольватов В-GO, несколько шире, чем пики плавления свободной жидкости [63]. Дальнейшее увеличение области гомогенности системы приводит к исчезновению пиков ДСК и постепенному изменению рефлекса $d(001)$ с температурой, т. е. к случаю «твердого раствора переменного состава», однако интегральные сорбционные свойства ОГ существенно не меняются. Так, для твердого сольвата В-GO - CH_3CN и твердого раствора В-GO - ТГФ при повышении температуры десорбируется одинаковое количество полярной жидкости – $0,36 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ и $0,33 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ соответственно.

Таким образом, систему В-GO - CH_3CN удобно представить как двухкомпонентную систему, в которой образуется два сольвата постоянного состава: однослойный высокотемпературный и двуслойный низкотемпературный (см. раздел 3.1.3), фрагмент фазовой диаграммы данной системы представлен на рисунке 3.11. Впервые данная гипотеза была выдвинута в работе [132].

перехода в системе в равновесии существуют жидкий растворитель и однослойный сольват состава $X_{\text{CH}_3\text{CN}} = 0,11$.

Представленный на рисунке 3.11 фрагмент фазовой диаграммы также указывает на нестехиометричность нашей системы. Посмотрим на состав продукта сорбции, который находится в равновесии с чистым растворителем в интервале $\Delta T = (298 \text{ K} - T_m)$. По данным РФА видно, что во всех системах происходит непрерывное изменение сорбции с температурой, однако скорость изменения может сильно отличаться. Рассмотрим производную dT/dx : если $dT/dx \rightarrow 0$, т.е. изменение равновесного состава происходит в малом температурном интервале dT , в пределе наблюдается равновесное инконгруэнтное плавление, если же температурный интервал чуть шире, чем предполагается при классическом фазовом превращении, то наблюдаются «размытые», более широкие пики. Наоборот, увеличение значения dT/dx ведет к плавной линии на кривой $T - X$. Так, изменение состава происходит во всем интервале ΔT , при этом пик выделяемого тепла на кривой ДСК уширяется до такой степени, что его не удастся зафиксировать.

Такие же диаграммы можно построить для систем В-ГО с ДМФА и метанолом. Подобные диаграммы полностью описывают изменение фазового состава систем при изменении состава и температуры.

Подобные явления наблюдаются при рассмотрении систем В-ГО с октанолом-1 и нонанолом-1. Здесь также наблюдается превращение низкотемпературной набухшей структуры в высокотемпературную (см. рисунки 3.8-3.10). Определенно можно говорить об инконгруэнтном плавлении структуры с «пятью слоями» растворителя в межплоскостном пространстве и образовании в результате структуры с «четырьмя слоями» (см. раздел 3.1.3) Фрагмент фазовой диаграммы, описывающий данный переход в системе В-ГО-октанол-1 приводится на рисунке 3.12.

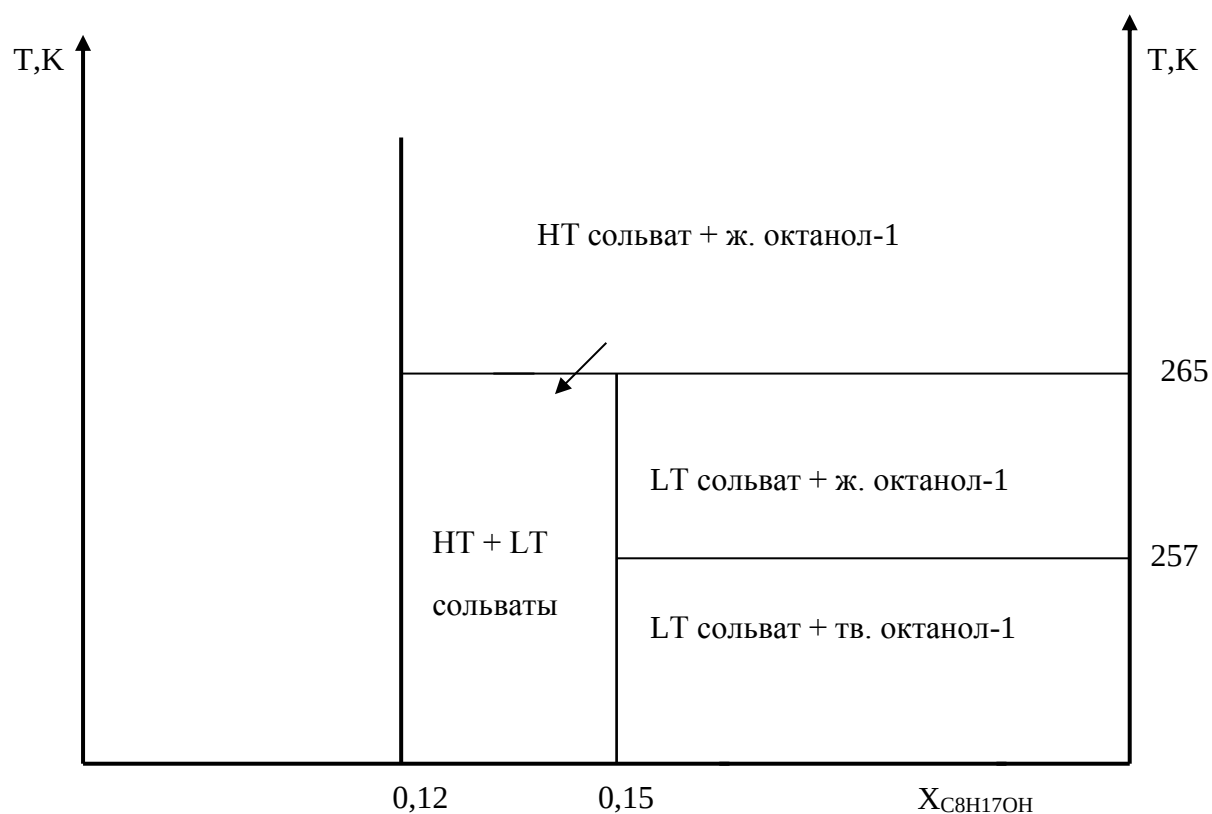


Рисунок 3.12. Фрагмент фазовой диаграммы В-ГО-октанол-1. HT и LT – высокотемпературный и низкотемпературный сольваты, соответственно

Термодинамические параметры всех наблюдавшихся в настоящей работе переходов типа инконгруэнтное плавление собраны в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Данные по инконгруэнтному плавлению набухших структур в системах В-ГО-полярная жидкость. Результаты опубликованы в работе [134].

Фазовое превращение	T, K	ΔH , Дж/г В-ГО, ± 6	ΔS , Дж/г $\times$ K В-ГО	Δd , Å, $\pm 0,1$	ΔV , мл/г В-ГО, $\pm 0,1$
В-ГО (CH ₃ CN) _{0,23} → В-ГО (CH ₃ CN) _{0,11} + 0,12(CH ₃ CN)	294	12	0,04	3,5	0,35
В-ГО (CH ₃ OH) _{0,30} → В-ГО (CH ₃ OH) _{0,17} + 0,13(CH ₃ OH)	285	9	0,03	3,3	0,30
В-ГО (ДМФА) _{0,18} → В-ГО (ДМФА) _{0,10} + 0,08(ДМФА)	280, 266 [63]	7	0,03	4,4	0,35
В-ГО (C ₈ H ₁₇ OH) _{0,15} → В-ГО (C ₈ H ₁₇ OH) _{0,12} + 0,03(C ₈ H ₁₇ OH)	266	25	0,09	3,5 (4,5)	0,27
В-ГО (C ₉ H ₁₉ OH) _{0,21} → В-ГО (C ₉ H ₁₉ OH) _{0,14} + 0,07(C ₉ H ₁₉ OH)	284	70	0,24	4,0	0,64

Из приведенных в таблице 3.4 параметров фазовых превращений можно увидеть, что фазовый переход в системах с октанолом-1 и нонанолом-1 происходит с выделением большего количества тепла и с большим изменением межплоскостного расстояния. Вероятно, это связано с перестроением структуры с большим количеством слоев, а значит, требует большей энергии.

Помимо регистрации фазового превращения при помощи методов РФА и ДСК нами было косвенно зарегистрировано фазовое превращение в системе В-ГО-CH₃CN при помощи стабильного нитроксильного радикала TEMPOL (см. раздел 3.2).

В системе В-ГО-октанол-1 существует возможность сравнить термодинамические параметры инконгруэнтного плавления, полученные при изменении давления и изменении температуры. Согласно данным таблицы 3.4, энергия Гиббса инконгруэнтного плавления при комнатной температуре $\Delta G_{298} = -1,82 \text{ Дж г}^{-1} \text{ В-ГО}$. При повышении давления переход происходит при $p=0,75 \text{ ГПа}$. Это означает, что изменение объема при инконгруэнтном плавлении составляет $1,82/0,75/10^9 = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3 \text{ г}^{-1} \text{ В-ГО}$. Эта величина существенно меньше объема октанола-1, выделившегося при инконгруэнтном плавлении из расчета изменения сорбции, $V=2,9 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \text{ г}^{-1} \text{ В-ГО}$, см. таблицу 3.4. Увеличение объема за счет десорбции жидкости должно полностью компенсироваться уменьшением объема при превращении низкотемпературной набухшей структуры LT в высокотемпературную HT. Оценку подобного уменьшения можно сделать с помощью следующей простой геометрической модели. Допустим, что уменьшение объема равно площади графеновой плоскости ($1300 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) умноженной на уменьшение межплоскостного расстояния, измеренное методом РФА. Тогда $\Delta V = -1300 \cdot 4 \cdot 10^{-10} = -5,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$. Видно, что по порядку величины V и ΔV совпадают. Это объясняет высокое значение давления, необходимое для осуществления процесса, обратного инконгруэнтному плавлению при комнатной температуре.

3.1.3. Слои растворителя в межплоскостном пространстве набухших структур ОГ

В литературе при описании набухших структур ОГ активно используется представление об образовании слоев полярных жидкостей в межплоскостном пространстве ОГ. Слои характеризуются межплоскостным расстоянием в набухшем ОГ, полученным из данных РФА. Так, увеличение расстояния на $\sim 2,5\text{--}3,5 \text{ \AA}$ свидетельствует о внедрении нового дополнительного слоя. Понятие «слой» не имеет точного геометрического смысла, а характеристика слоя по данным РФА является полуколичественной. Для набухших структур В-ГО, где межплоскостные расстоя-

ния остаются постоянными в широком интервале температур (см. раздел 3.1.2), использование понятия «слой» более целесообразно. В настоящей работе была предпринята попытка описать слои при помощи сорбционных данных. Как видно из таблицы 3.1, для В-ГО сорбция, выраженная в единицах объема интеркалированной жидкости в см^3 на массу в граммах ОГ (объемная сорбция), имеет для полярных жидкостей с малыми молекулами практически одинаковое значение при температуре 298 К. Опираясь на сорбционные данные и данные РФА можно утверждать, что в этом случае образуются набухшие структуры с одним слоем полярной жидкости в межплоскостном пространстве. Средний объем слоя равен примерно $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$. Ранее величина $0,45 \text{ см}^3/\text{г}$ была предложена в качестве геометрического предела устойчивости В-ГО к интеркаляции [33]. Однако, при понижении температуры до температуры плавления полярной жидкости, объемная сорбция увеличивается практически в два раза и составляет в среднем $0,75 \pm 0,08 \text{ см}^3/\text{г}$ (кроме ДМСО и воды, у которых температура плавления близка к 298 К), что может указывать на формирование двух слоев жидкости в межплоскостном пространстве В-ГО и отсутствии предела устойчивости. Двухслойная структура неустойчива и либо не образуется ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$), либо разлагается при нагревании ниже комнатной температуры постепенно (ТГФ, ДМФА, НМП) или при инконгруэнтном плавлении (CH_3OH , CH_3CN).

Проанализировав таблицу 3.2, можно отметить, что при сорбции серии нормальных спиртов В-ГО межплоскостное расстояние растет по ряду от метанола до нонанола-1, как при комнатной температуре, так и при температуре плавления растворителя. Рост межплоскостного расстояния при комнатной температуре отмечался в литературе ранее. Он объяснялся удлинением цепочки в молекулах нормальных спиртов ($\sim 1,5 \text{ \AA}$ при добавлении группы CH_2 , и предполагавшейся вертикальной ориентации молекул спирта, β -структуры). Межплоскостные расстояния при $T = 298 \text{ К}$, измеренные методом РФА, находятся в разумном согласии с литературными данными [67]. Межплоскостные расстояния при температурах ниже комнатной и величины сорбции измерены в настоящей работе впервые. Существенный результат наших измерений состоит в том, что не было зафиксировано β -набухших структур в ряду В-ГО-нормальные спирты. Не представляется возможным объяснить увеличение межплоскостных расстояний для одного и того же спирта при пе-

переходе от комнатной температуры к температуре плавления полярной жидкости, если не предполагать дополнительной сорбции (см. таблицу 3.2). Если молекулы дополнительно сорбируемой жидкости имеют вертикальную ориентацию, то наблюдаемое увеличение межплоскостного расстояния слишком мало.

Для определения количества слоев в набухшей структуре В-ГО с нормальными спиртами при комнатной температуре были дополнительно проведены эксперименты с вакуумной откачкой. Для этого растворитель постепенно удаляли из системы при помощи вакуумного насоса. Поскольку давление паров октанола-1 и нонанола-1 является низкими, активного удаления полярной жидкости при комнатной температуре не наблюдалось, вследствие чего систему постепенно нагревали до 100 °С для повышения давления паров и более интенсивного удаления растворителя из системы. На рисунке 3.13 представлены полученные значения межплоскостных расстояний в набухших структурах В-ГО с октанолом-1 и нонанолом-1. Звездочками отмечены межплоскостные расстояния, полученные при низких температурах. На рисунке 3.14 представлены межплоскостные расстояния в системе В-ГО-гептанол-1, полученные при вакуумной откачке гептанола-1 из системы при нагревании от комнатной температуры до 323 К. Аналогичные картинки были получены для всех спиртов (см. приложение Г). Во всех случаях в набухших структурах фиксируется несколько межплоскостных расстояний. Плавного изменения межплоскостных расстояний не наблюдалось. Здесь наблюдаются неравновесные набухшие структуры, однако экспериментальные данные подтверждают их стабильность в течение времени проведения экспериментов. Результаты, приведенные на рисунках 3.13 и 3.14 и т. д. подтверждают, что в набухших структурах В-ГО образуется несколько слоев растворителя, и эти слои ориентированы параллельно графеновым плоскостям. Отметим, что отсутствие промежуточных межплоскостных расстояний указывает на образование именно слоевых структур в системах В-ГО-нормальный спирт, каждый слой соответствует определенному межплоскостному расстоянию.

Для октанола-1 и нонанола-1 при комнатной температуре в равновесии со свободными полярными жидкостями сосуществует четырехслойная структура. При откачке постепенно одна за другой проявляются структуры от трех- до однослой-

ной. Мы предполагаем, что при понижении температуры в равновесии со сводной жидкостью образуется пятислойная структура.

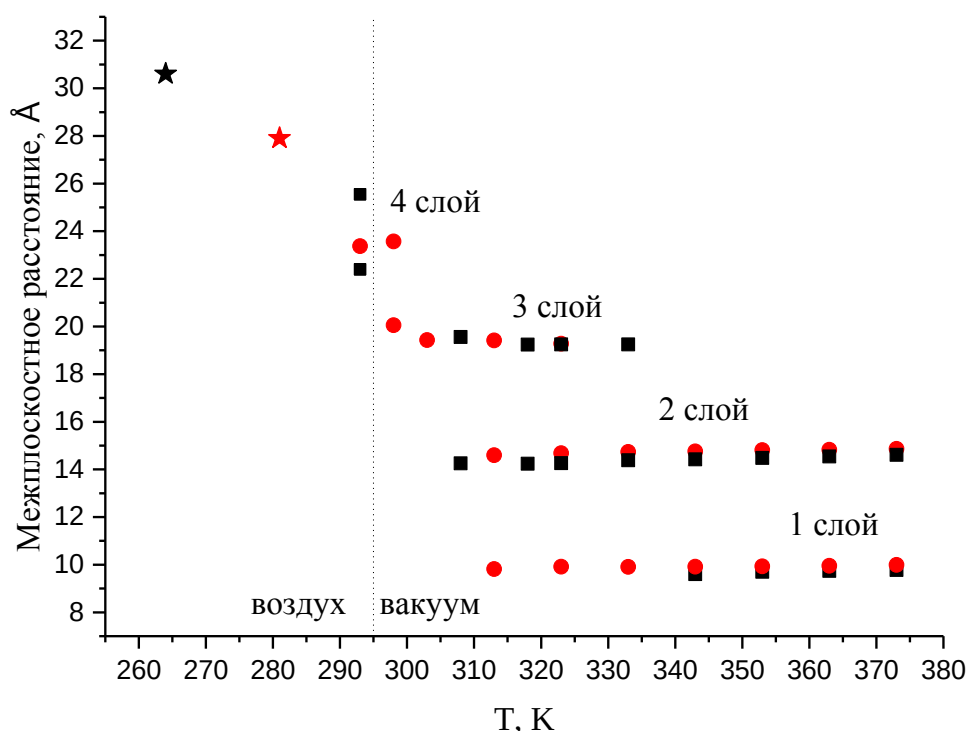


Рисунок 3.13. Межплоскостные расстояния в системах В-ГО-октанол-1 (красные точки) и В-ГО-нонанол-1 (черные точки) при вакуумной откачке и варьировании температур. Видно, что промежуточных межплоскостных расстояний практически не наблюдается. Данные по октанолу-1 опубликованы в работе [134]

В системах В-ГО со спиртами от бутанола-1 до гептанола-1 в равновесии со свободными жидкостями зарегистрированы только трехслойные структуры при комнатной температуре, а при откачке наблюдались дополнительно структуры с двумя слоями и одним слоем. В этих системах инконгруэнтное плавление не наблюдалось. Из рисунка 3.14 видно, что без применения вакуума в системе со свободным гептанолом-1 присутствует только трехслойная структура, соответствующая 18,5 Å, при включении вакуума обнажается двухслойная структура на 14,2 Å, через непродолжительное время проявляется однослойная, соответствующая 9,6 Å. В конце эксперимента рефлекс от трехслойной структуры исчезает.

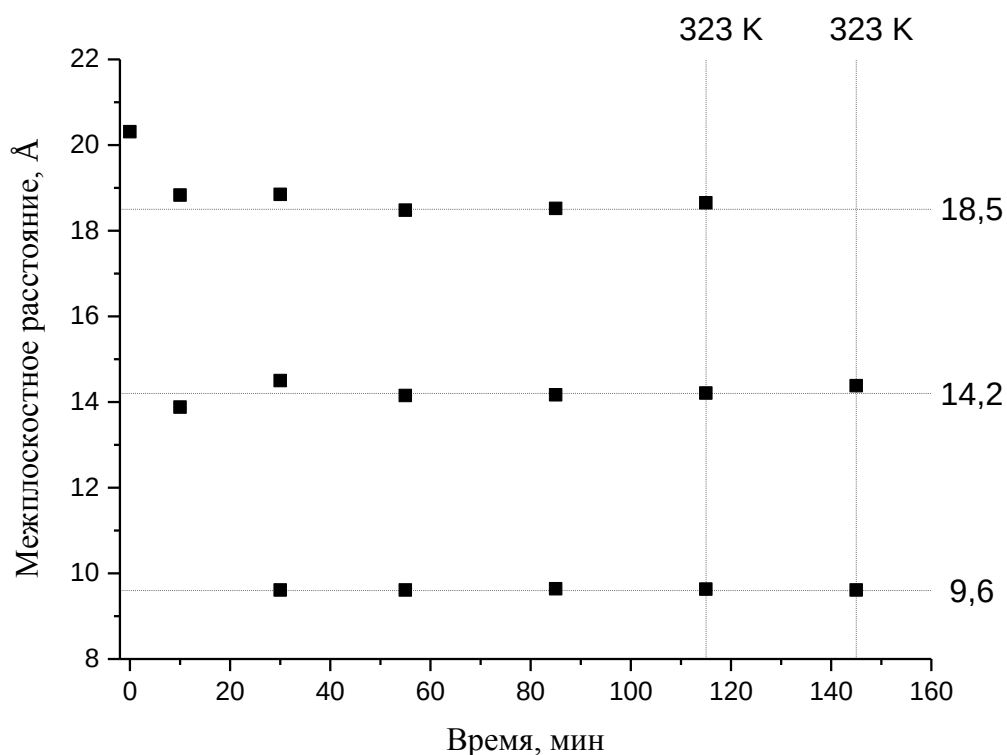


Рисунок 3.14. Межплоскостные расстояния в системе В-GO-гептанол-1 при вакуумной откачке системы и последующем нагревании

Как видно из рисунка 3.15, вакуумная откачка позволяет постепенно снимать слои растворителя и удалять их из системы, однако образование данных набухших структур происходит в неравновесных условиях, поэтому одновременно может существовать несколько структур разной слоевой наполненностью. Отметим, что отсутствие промежуточных межплоскостных расстояний указывает на образование именно слоевых структур в системах В-GO-нормальный спирт, где каждый слой занимает определенное межплоскостное расстояние.

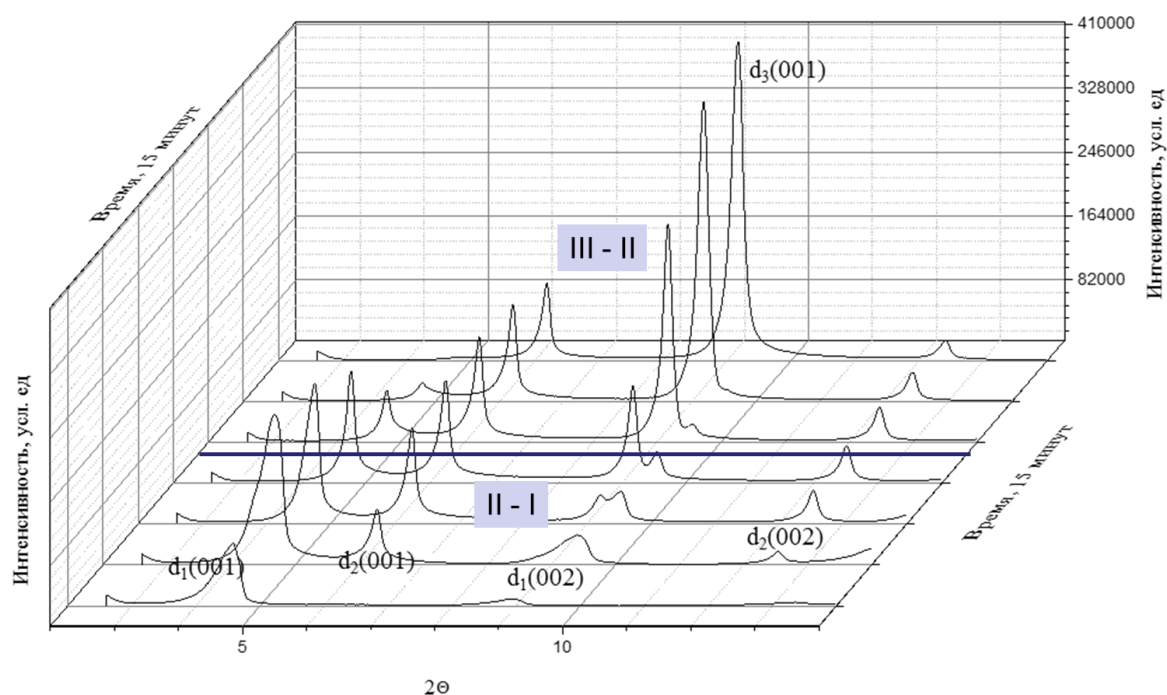


Рисунок 3.15. Дифрактограмма системы В-ГО-гептанол-1 с применением вакуумной откачки. Чем меньше угол 2Θ , тем больше межплоскостное расстояние в системе. d_{1-3} обозначают рефлексы от индивидуальных слоев начиная с наиболее заполненного, 002, 003 – отражения второго и третьего порядка от графитовых плоскостей

Таким образом, для систем В-ГО с рядом нормальных спиртов было обнаружено послойное заполнение ОГ полярной жидкостью. Необходимо отметить, что первые два слоя сорбированных нормальных спиртов увеличивают межплоскостное расстояние ОГ на относительно одинаковое значение, тогда как следующий за ними третий слой занимает неодинаковое и несколько большее место в межплоскостном пространстве, что коррелирует с увеличением длины молекулы спирта, см. рисунок 3.16.

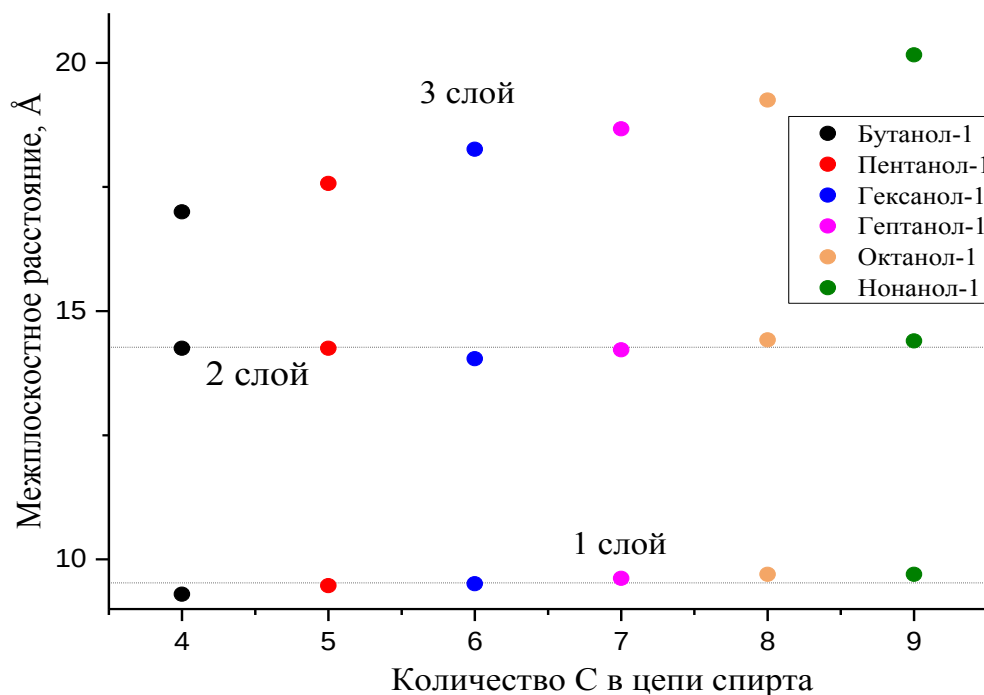


Рисунок 3.16. Межплоскостные расстояния в системах В-ГО-нормальный спирт, относящиеся к одно-, двух- и трехслойным структурам ОГ.

Сорбционные данные в системах В-ГО-нормальные спирты были получены в изопиестическом и ДСК экспериментах (см. таблицу 3.2), а также методом термогравиметрии (ТГ). В ходе термогравиметрического эксперимента испарение полярной жидкости велось из ячеек с малым выходным отверстием (аналог ячейки Кнудсена) в изотермическом режиме. В ходе обычной ТГ изотермическое испарение жидкости проходило со сравнительно большой площади поверхности образца, поэтому было затруднительно зафиксировать изменение скорости испарения жидкости из системы при удалении каждого последующего слоя. В эксперименте ТГ с минимальной площадью выходного отверстия устанавливается состояние, близкое к динамическому равновесию, то есть давление паров над образцом близко к давлению насыщенного пара в этой системе. Это позволяет нам отследить незначительные изменения в скорости испарения и зафиксировать удаление слоев в отдельности, поскольку, в отличие от экспериментов РФА с вакуумной откачкой, система находится в близком к равновесному состоянию.

Термогравиметрическая кривая изотермической десорбции для системы В-ГО-гептанол-1 представлена на рисунке 3.17. Из рисунка видно, что производная массы по времени (т.е. скорость десорбции) меняется скачками, что указывает на послойную десорбцию полярной жидкости. Скорость испарения каждого последующего слоя меньше, чем предыдущего. На конечном этапе эксперимента скорость испарения резко снижается практически до нуля. Межплоскостное расстояние в набухшей структуре, измеренное по окончании ТГ эксперимента, составляет 9,7 Å, что совпадает с межплоскостным расстоянием, соответствующим первому слою. Кривые на рисунке 3.17 можно интерпретировать с помощью диаграммы состояния двухкомпонентной системы В-ГО-гептанол-1. Участки кривой, параллельные оси времени, относятся к гетерогенным областям диаграммы состояния, состоящей, соответственно, из жидкого гептанола-1 и «сольвата» с тремя слоями, «сольватов» с тремя и двумя слоями, «сольватов» с двумя и одним слоем. Вертикальные участки отвечают переходам из одной гетерогенной области в другую. Результаты ТГ позволяют оценить сорбционную емкость отдельных слоев.

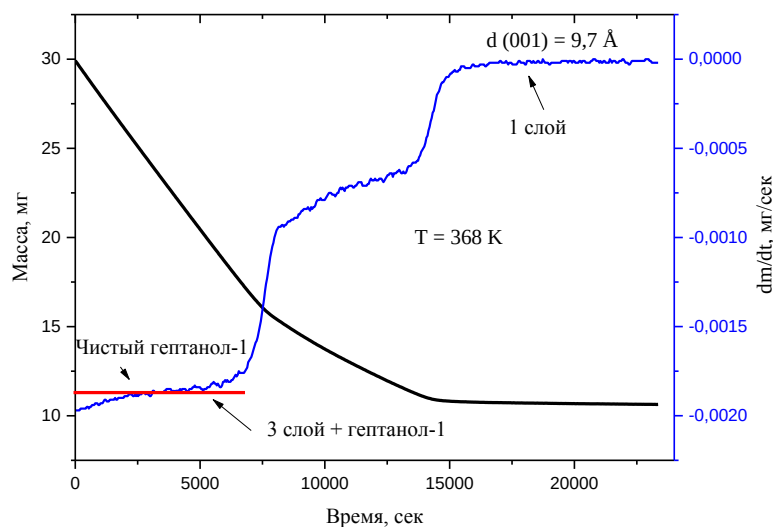


Рисунок 3.17. Термогравиметрическая кривая системы В-ГО-гептанол-1, полученная при изотермическом испарении при температуре 368К. Красный отрезок – скорость испарения чистого гептанола-1, определенная в отдельном эксперименте.

Данные, полученные термогравиметрическим методом, методом ДСК и в ходе изопиестического эксперимента, позволяют упорядочить представления о

сорбции нормальных спиртов в В-ГО и получить количественные характеристики отдельных слоев полярной жидкости, сорбированной в межплоскостное пространство ОГ. В таблице 3.5 представлены сорбционные данные одного слоя, полученные вышеперечисленными методами. Данные по сорбции одного слоя представлены в молях и объемах в см³ сорбированной полярной жидкости на грамм В-ГО. В таблице 3.6 собраны усредненные данные для сорбционных емкостей одного слоя.

Таблица 3.5. Экспериментальные данные сорбции в системах В-ГО-полярная жидкость

Органиче- ская жид- кость	ТГ			Изопиестический			ДСК, фазовое превращение		
	моль/ г·10 ³ , ±0,2	см ³ /г, ±0,02	м ² /г, ±40	моль/ г·10 ³ , ±0,2	см ³ /г, ±0,02	м ² /г, ±40	моль/г ·10 ³ , ±0,2	см ³ /г, ±0,02	м ² /г, ±40
CH ₃ CN	-	-	-	6,1	0,32	790	6,4	0,34	840
Метанол	-	-	-	9,7	0,39	1050	8,6	0,35	930
Бутанол-1	3,4	0,31	790	2,9	0,26	670	-	-	-
Пентанол-1	2,5	0,27	520	2,5	0,27	530	-	-	-
Гексанол-1	2,5	0,31	570	2,7	0,34	630	-	-	-
Гептанол-1	1,9	0,27	470	2,2	0,30	540	-	-	-
Октанол-1	-	-	-	1,7	0,27	450	1,7	0,27	460
Нонанол-1	-	-	-	-	-	-	2,0	0,35	580

Таблица 3.6. Сорбция полярных жидкостей В-ГО, соответствующая одному слою, T = 298-380 K

Полярная жидкость	Число слоев ¹	см ³ жидкости/ г В-ГО	моль*10 ³ / г В-ГО
H ₂ O	1	0,33	18
CH ₃ CN	1,2	0,32	6,1
ТГФ	1	0,39	4,8
ДМФА	1,2	0,43	5,6
НМП	1	0,43	4,4
ДМСО	1	0,38	5,4
CH ₃ CH ₂ CN	1	0,43	6,2
CF ₃ CH ₂ OH	1	0,38	5,1
Метанол	1,2	0,39	9,7
Пропанол-1 [33]	1	0,46	6,3
Бутанол-1	3	0,26	2,9
Пентанол-1	3	0,27	2,5
Гексанол-1	3	0,34	2,7
Гептанол-1	3	0,30	2,2
Октанол-1	4,5	0,27	1,7
Нонанол-1	4,5	0,35	2,0
Бензол [33]	1	0,35	3,8
CHCl ₃ [33]	1	0,40	5,2
Средние значения	1	0,36±0,06	5,4±3,8

¹ Количество слоев в набухших структурах, находящихся в равновесии с сорбируемой полярной жидкостью

Значения сорбции для одного слоя были рассчитаны исходя из данных РФА о количестве слоев в набухших структурах, представленных на рисунках 3.13-3.16. Величины сорбции для каждой системы были получены с использованием всех трех методов, однако, в ряде случаев проведение экспериментов представляется затруднительной задачей, поэтому в некоторых клетках таблицы 3.5 стоят прочерки. Так, термогравиметрия при комнатной температуре в случае однослойной набухшей структуры с метанолом и ацетонитрилом не имеет смысла, октанол-1 и нонанол-1 имеют очень низкие давления паров, поэтому при проведении экспериментов ТГ заметной десорбции не было зафиксировано; при проведении изопиестического эксперимента с нонанолом-1 сорбции нонанола-1 В-GO не было зафиксировано в течении 4 месяцев проведения эксперимента, что, скорее всего, связано с низким давлением паров нонанола-1; проведение ДСК-экспериментов в системах, в которых не зафиксировано скачкообразное изменение межплоскостного расстояния дает только суммарную сорбцию при температуре плавления нормального спирта.

Анализируя данные таблицы 3.6, можно заметить, что значение сорбции для одного слоя, выраженное в единицах объема сорбированной полярной жидкости на 1 г В-GO, составляет для различных полярных жидкостей практически одинаковую величину. Можно предположить, что сорбция в один слой ограничена геометрическим объемом внутри структуры В-GO. Объем в $0,36 \text{ см}^3 \times \text{г}^{-1}$ В-GO находится в качественном согласии с геометрической величиной, рассчитанной при толщине слоя в $\sim 3 \text{ \AA}$ и площадь поверхности $870 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ В-GO, что дает $0,30 \text{ см}^3 \times \text{г}^{-1}$ В-GO. Авторы [82] предлагают для толщины слоя величину $5 \text{ \AA}$, что, по-видимому, является оценкой сверху. В этом случае геометрический объем доступный для сорбции составляет $0,44 \text{ см}^3 \times \text{г}^{-1}$ В-GO. Таким образом, объем жидкости сорбированной в один слой равен 80% максимального доступного геометрического объема. Молярная сорбция для различных жидкостей имеет больший разброс. Она не коррелирует с молекулярной массой или количеством кислородосодержащих групп на поверхности. В таблице 3.5 представлены также площади, занимаемые одним сорбированным слоем на плоской поверхности. Эти площади составляют 50-70% от максимальной площади графенового листа в В-GO. При расчете использованы экспери-

ментальные площади сечений молекул полярных жидкостей, взятые из работ [138, 139].

Можно предположить, что размер сорбированного слоя ограничен геометрическими факторами, а стехиометрия сорбции не играет заметной роли. Наиболее точные значения сорбции получены для первого сорбированного слоя полярной жидкости в изопиестических экспериментах (где это было возможно) и из данных ДСК по инконгруэнтному плавлению, где из набухшей структуры десорбирован один слой. Значения сорбции, полученные для метанола, несколько выше по сравнению с другими полярными жидкостями, вероятно потому, что метанол образует большее количество водородных связей с двумя поверхностями ОГ, чем остальные полярные жидкости.

Таким образом, мы предполагаем, что при комнатной температуре метанол и ацетонитрил образуют один слой жидкости в межплоскостном пространстве ОГ, а с понижением температуры образуется двухслойная структура. Нормальные спирты от бутанола-1 до гептанола-1 содержат три слоя при комнатной температуре, и скачков межплоскостного расстояния и пиков на кривых ДСК с понижением температуры не наблюдается, длинные молекулы октанола-1 и нонанола-1 образуют четырехслойную структуру при комнатной температуре с превращением в пятислойную при понижении температуры. При этом необходимо отметить, что каждый слой, вероятно, отличается индивидуальными сорбционными свойствами: он занимает в системе с нормальными спиртами не строго одинаковое межплоскостное пространство. Схематично строение каждого слоя представлено на рисунке 3.18. Сорбция самого первого слоя отличается меньшим изменением межплоскостного расстояния, предполагается, что данный слой несколько «сжат» из-за образования прочных водородных связей с двумя поверхностями, при этом изменение межплоскостного происходит от примерно 7 Å до 9,5-10 Å. Сорбция второго слоя в систему происходит с увеличением межплоскостного расстояния до 14 Å. Можно предположить, что каждый слой растворителя держится за одну графитовую плоскость. Увеличение межплоскостного расстояния при сорбции третьего слоя варьируется в зависимости от длины сорбируемой молекулы: чем длиннее молекула, тем больше изменение межплоскостного расстояния. Третий слой жидкости уже не связан с графитовыми плоскостями, по всей вероятности, он связан с соседними

молекулами полярной жидкости. Данный слой не должен отличаться по своим объемным свойствам от свободной жидкости.

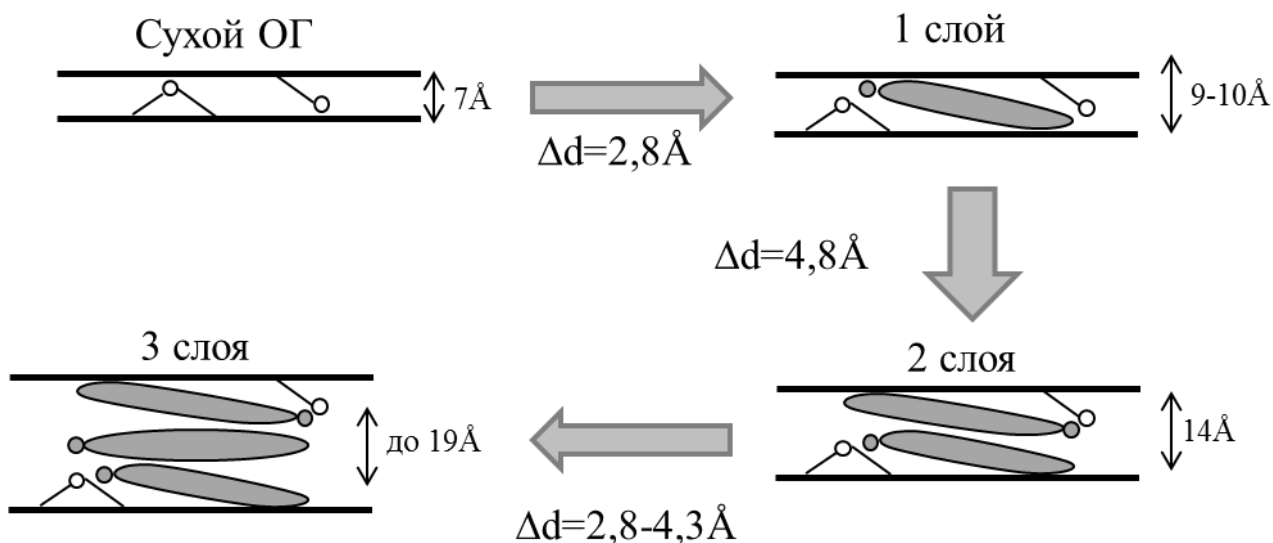


Рисунок 3.18. Схематическое изображение слоистой структуры полярной жидкости в межплоскостном пространстве ОГ

Полученные нами данные позволяют утверждать, что существовавшая в литературе модель набухших структур в ряду В-ГО-нормальные спирты противоречит экспериментальным данным [67]. Эта модель предполагала существование структур только с одним слоем сорбированной полярной жидкости и не учитывает возможного увеличения количества полярной жидкости в межплоскостном пространстве. Увеличение межплоскостного расстояния в ряду от метанола до нонанола-1 объяснялось постепенным изменением угла между графеновыми плоскостями и линейными молекулами спиртов. Сорбционные измерения и данные РФА, проведенные в настоящей работе, показывают, что при движении по ряду В-ГО-нормальные спирты растет сорбция и увеличивается число слоев растворителя в межплоскостном пространстве набухших структур. Структуры с разным числом слоев можно рассматривать как сольваты В-ГО с разным количеством сорбированной жидкости. Подобная модель позволяет разумно описать ряд наблюдавшихся в эксперименте явления (фазовые превращения при изменении температуры и давления, изменение скорости десорбции при изотермической сушке). Сорбционные данные описывают «слой» как некоторый объем, одинаковый для различных

жидкостей. Величина объема неплохо согласуется с геометрическим объемом, который можно рассчитать, исходя из данных РФА. С другой стороны, оценки занимаемых слоями площадей указывают на то, сорбированная жидкость занимает не все доступное пространство внутри набухшей структуры. Набухшие структуры представляют из себя «структуры с колоннами», в которых молекулы растворителей выполняют роль «колонн», поддерживающих межплоскостные расстояния (“pillared structures”), и остается достаточно места для диффузии других молекул сквозь данную структуру. Последнее замечание полезно для объяснения диффузии молекул через материалы на основе ОГ [82].

3.1.4. Сорбция ОГ твердых многоатомных спиртов

Описанные в данной главе результаты опубликованы в работе [140].

В предыдущих разделах была рассмотрена сорбция полярных молекул, которые при комнатной температуре представляют собой жидкости. Нами была проведена серия экспериментов с полярными молекулами, которые при комнатной температуре представляют собой твердую фазу. Для данных экспериментов хорошо подходят многоатомные спирты сорбит ($T_{пл} = 366 \text{ K}$) и ксилит ($T_{пл} = 366 \text{ K}$) [125], являющиеся полярными органическими молекулами с температурой плавления выше комнатной, но ниже температуры разложения ОГ ($\sim 413 \text{ }^\circ\text{C}$). Отметим, что данные эксперименты по измерению межплоскостных расстояний проводились с использованием синхротронного изучения (см. раздел 2.2.5).

Эксперименты проводились с порошками В-ГО и Н-ГО с ксилитом и сорбитом, однако В-ГО представляется нам наиболее интересным объектом из-за специфических свойств данных систем, обсуждаемых ранее. Методика эксперимента состояла в следующем: порошок ОГ смешивали с многоатомными спиртами в различных пропорциях, нагревали при температуре 383 K в течении 30 минут, затем охлаждали до комнатной температуры и регистрировали получившуюся дифрактограмму. В ходе данных экспериментов наблюдали сорбцию и увеличение межплоскостных расстояний от 6,6 Å и до 9,9 Å для ксилита, и до 9,9 Å для сорбита, что соответствовало образованию псевдонабухших структур с одним слоем полярной жидкости в межплоскостном пространстве.

Исходное соотношение массы ОГ к массе спирта составляло от 1:2 до 3:1 по массе. Дифрактограмма системы В-GO-ксилит представлена на рисунке 3.19. Из рисунка видно, что при соотношениях ОГ к спирту 1:2 и 1:1 по массе на дифрактограмме помимо рефлекса от продукта сорбции, соответствующего 9,9 Å, присутствуют рефлексы, соответствующие кристаллической фазе ксилита, однако уже при соотношении 2:1 в системе присутствуют только рефлексы от продукта сорбции. При дальнейшем увеличении количества ОГ в системе и соотношении 3:1 помимо уже обнаруженного продукта сорбции, соответствующего 9,9 Å, в системе присутствует рефлекс 8,6 Å, который указывает на то, что при таком соотношении равновесного продукта сорбции не образуется, что указывает на недостаток спирта в системе.

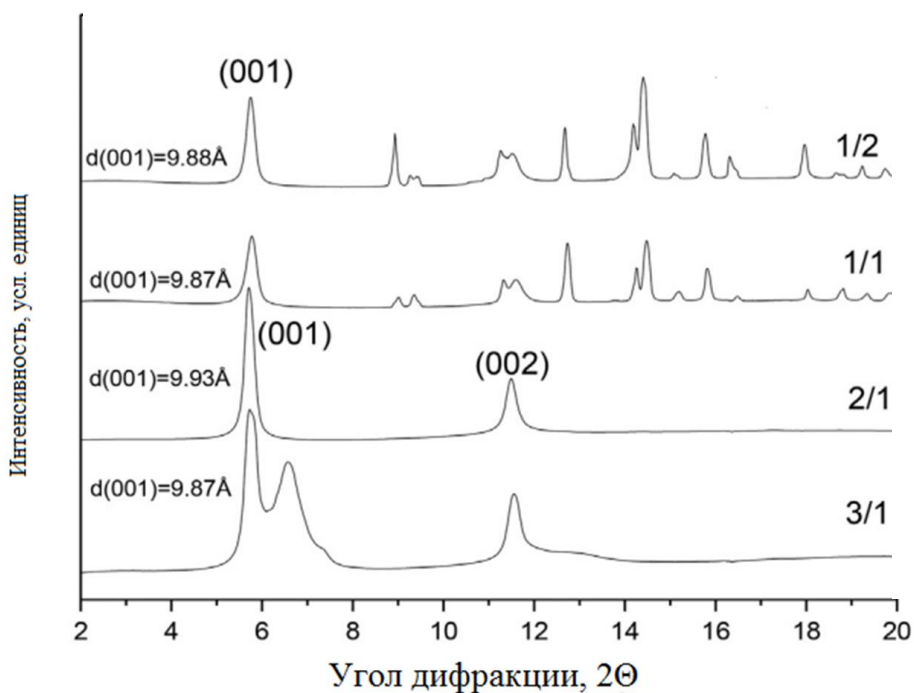


Рисунок 3.19. Дифрактограммы системы В-GO-ксилит при варьировании соотношения масс порошка и спирта, зарегистрированные при комнатной температуре после выдерживания образцов при температуре 383 К в течении 30 минут

Из данных, представленных на рисунок 3.19, можно заключить, что расплавленный ксилит сорбируется В-GO, при этом излишек спирта кристаллизуется при охлаждении. В случае, когда количество ксилита в системе меньше, чем необходи-

мо для образования равновесного продукта сорбции, в системе присутствует продукт частичной сорбции и данная система негомогенна. При сорбции сорбита происходят аналогичные явления, однако межплоскостное расстояние продукта сорбции составляет 9,9 Å.

Для проверки стабильности структур и исключения возможности трансформации продукта сорбции были проведены эксперименты при высоких температурах. Смесь В-ГО и многоатомного спирта нагревали до 480 К. При этом никаких структурных изменений не наблюдалось, однако начал разлагаться сам материал – сигнал от ОГ становится меньше по интенсивности и появляется сигнал от чистого углерода, соответствующий 3,7 Å.

Для сравнения были проведены аналогичные эксперименты для систем с Н-ГО. В ходе данных экспериментов было зафиксировано большее увеличение межплоскостного расстояния при сорбции: для системы Н-ГО-ксилит это 15,7-16,4 Å, для системы Н-ГО-сорбит 16,0-16,2 Å. Отметим, что подобное различие уже было зарегистрировано, например, в системах с метанолом: для набухшего В-ГО межплоскостное составляет 8,9 Å, а для Н-ГО – 13,2 Å [35].

Набухшие структуры ОГ с многоатомными спиртами могут быть получены путем смешивания 10%-ого водного раствора спирта с ОГ. Полученный продукт сорбции с ксилитом имеет межплоскостное расстояние 9,9 Å, такое же, как и продукт сорбции В-ГО и чистого спирта, для сравнения, межплоскостное расстояние В-ГО в воде равно 10,3 Å [68]. Далее из образца В-ГО удаляли лишнюю воду сушкой в вакууме. При этом межплоскостное расстояние продукта сорбции после удаления воды остается практически неизменным и составляет 9,4 Å, см. рисунок 3.20. Отметим, что продукты сорбции В-ГО с ксилитом, полученные после удаления воды, имеют более широкие сигналы на дифрактограмме, чем продукты сорбции, полученные сплавлением с ксилитом. Данное явление можно объяснить неравновесным испарением воды из межплоскостного пространства ОГ, что приводит к разупорядочиванию структуры ОГ и молекул в межплоскостном пространстве. Аналогичные результаты получены и для системы с сорбитом.

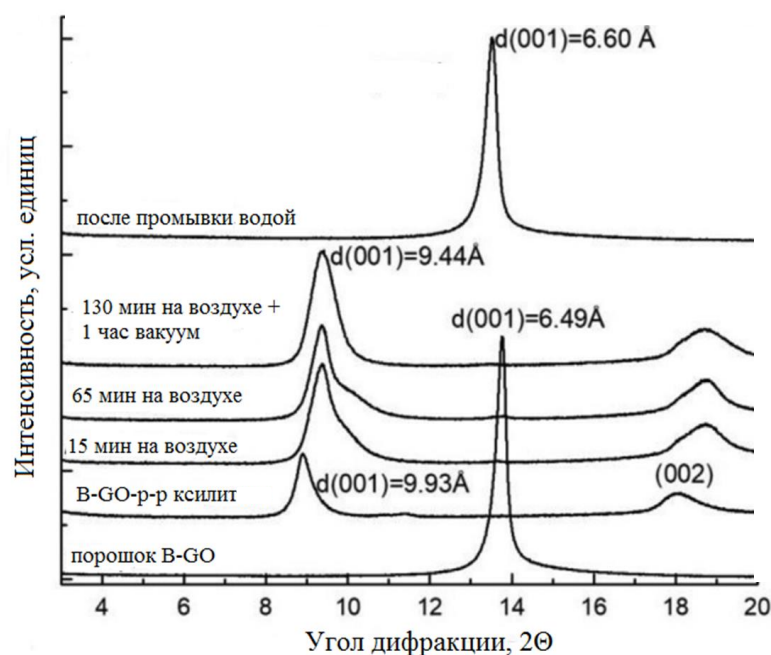


Рисунок 3.20. Дифрактограммы системы B-GO-ксилит, полученные интеркаляцией ксилита через 10%-ый водный раствор, а также после сушки полученного продукта сорбции

После сушки набухшие структуры ксилита и сорбита промывались большим количеством воды, при этом структура ОГ возвращалась к исходному межплоскостному расстоянию 6,6 Å, см. рисунок 3.20. Следовательно, можно предположить, что сорбированные ксилит и сорбит не прикреплены к графитовому листу ОГ ковалентными связями. Данное явление зафиксировано как для образцов, в которых интеркаляция проходила в водном растворе, так и для образцов, в которых интеркаляция проходила через расплавленный многоатомный спирт.

Для порошков H-GO, а также систем с сорбитом, полученные результаты схожи: продукт сорбции, полученный через раствор спирта, имеет примерно то же межплоскостное расстояние, что и продукт сорбции, полученный через расплавленный спирт.

Проанализировав результаты проведенных экспериментов, можно заключить, что продукты сорбции ОГ с ксилитом или сорбитом, полученные через расплав или через раствор спирта, совпадают. При этом образования продукта сорбции ОГ и воды не зафиксировано. Это наталкивает на мысль, что ОГ проявляется свойства селективной сорбции: ОГ сорбирует только многоатомный спирт и не

сорбирует воду. Интересно отметить, что равновесные межплоскостные расстояния в набухших структурах в случае сорбции из расплавленного спирта и из водного раствора практически совпадают (9,9 Å). Это указывает на отсутствие гидратной оболочки вокруг молекул спирта в процессе сорбции.

3.1.5. Сравнение сорбционных свойств мембран и порошков ОГ методом РФА. Явление старения мембран

Описанные в данной главе результаты опубликованы в работе [141].

В предыдущих разделах было подробно рассмотрено набухание порошков ОГ в различных полярных жидкостях и в твердых при комнатной температуре растворителей. Однако важной практической задачей является объяснение механизма селективного пропускания полярных жидкостей и газов через мембраны из ОГ. Таким образом, изучение сорбции мембран и их сравнение со свойствами порошков представляет определенный интерес. В рамках представленной работы сорбционные свойства мембран исследовались при помощи метода РФА, поскольку, как было показано, межплоскостное расстояние неразрывно связано с количественной сорбцией ОГ. Параметры изучаемых мембран представлены в таблице 2.3.

Были проведены сравнительные сорбционные эксперименты порошка ОГ (H-GO1) и синтезированной из этого порошка мембраны M1. В качестве сорбентов выступали вода и ряд нормальных спиртов от метанола до нонанола-1. Срок хранения готовой мембраны на воздухе составлял 7 дней. Результаты экспериментов РФА представлены на рисунок 3.21. Можно отметить, что сорбция практически свежей мембраны очень близка к сорбции порошка, из которого производился синтез.

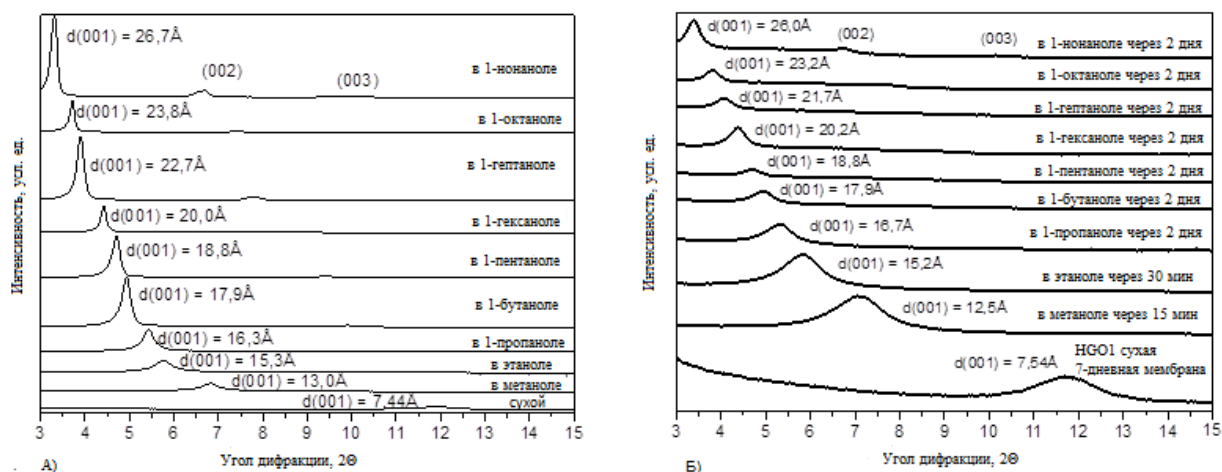


Рисунок 3.21. Дифрактограмма РФА для образцов, сорбированных в избытке полярной жидкости. А) для порошка Н-GO1; Б) Для мембраны М1, синтезированной из материала Н-GO1

Проведенные эксперименты указывают на легкую и быструю сорбцию малых спиртов метанола и этанола. Однако, в отличие от порошка ОГ, сорбция в котором происходит быстро после контакта с жидкостью, сорбция мембран в нормальных одноатомных спиртах с количеством атомов углерода более 6 занимает продолжительное время. Например, в экспериментах со свежеприготовленной мембраной с гептанолом-1 были зафиксированы как рефлекс от сорбированной фазы, так и от чистой мембраны. Через 12 часов рефлекс от сорбированной фазы незначительно сдвинулся (с 21,5 до 22,1 Å), и его относительная интенсивность увеличилась, что указывает на продолжительное проникновение спирта внутрь мембраны.

Помимо свежеприготовленной мембраны были измерены свойства мембран, синтезированных из того же материала Н-GO1, которые хранились в течении 2,5 и 5 лет на воздухе в лаборатории. Полученные результаты сорбции отличаются от результатов для свежеприготовленной мембраны: мембрана М1 перестала сорбировать вышеупомянутые спирты: гексанол-1, гептанол-1, октанол-1 и нонанол-1 (см. рисунок 3.22). Кроме того, сорбция мембраны в этаноле привела к увеличению межплоскостного расстояния до 10,4 Å, что на ~ 5 Å меньше, чем в свежеприготовленной мембране. Однако на сорбцию пропанола-1, бутанола-1 и пентанола-1 хранение мембраны на воздухе не отразилось. Аналогичная ситуация наблюдалась и в

случае мембраны M2, синтезированной из другого материала, которая хранилась на воздухе в течении 1,5 лет.

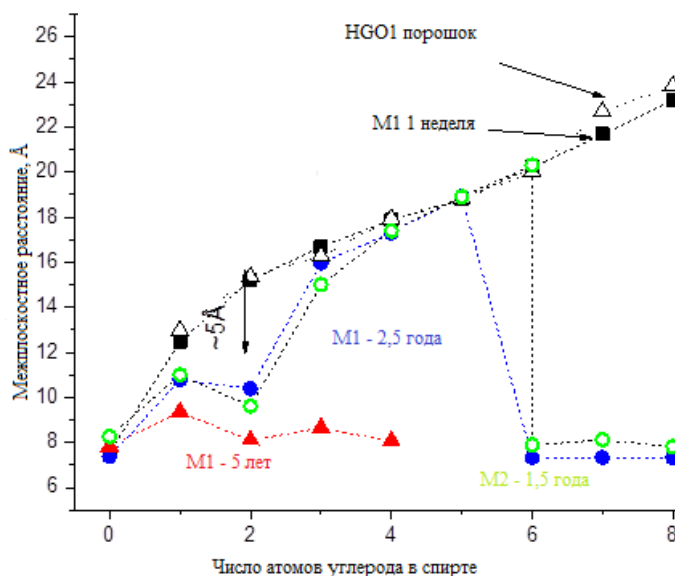


Рисунок 3.22. Межплоскостные расстояния в образцах H-GO1(Δ) и мембраны, погруженные в полярные жидкости: свежеприготовленная недельная мембрана M1($\blacksquare$), M1, хранившаяся в течении 2,5 лет ($\bullet$), в течении 5 лет ($\blacktriangle$), а также мембрана M2, хранившаяся на воздухе 2,5 года ($\bullet$).

Подробнее остановимся на свойствах мембраны, хранящейся на воздухе в течении 5 лет. Межплоскостное расстояние такой сухой мембраны сразу же после приготовления составляет 7,7 Å, через 5 лет хранения на воздухе ее межплоскостное расстояние практически не изменилось и составляет 7,8 Å. Однако сорбционные свойства меняются значительно: этанол и большие спирты практически не сорбируются такой мембраной (см. рисунок 3.23). Межплоскостное расстояние в воде у данной мембраны составляет 10,0 Å (у свежеприготовленной 12,3 Å), что указывает на падение сорбционных свойств, но не полное их исчезновение.

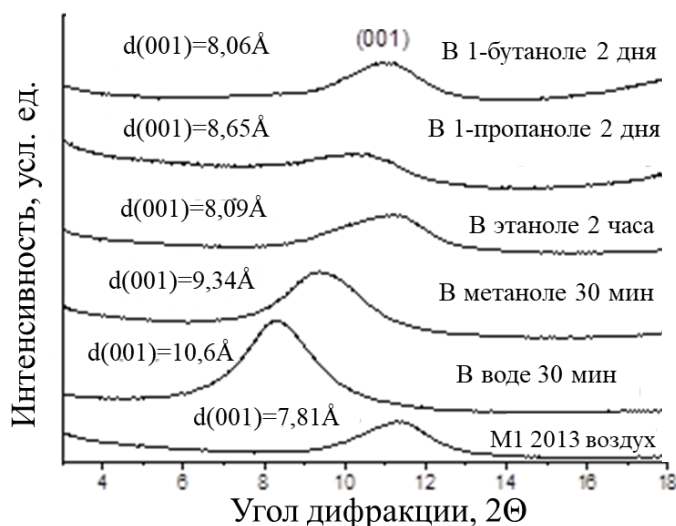


Рисунок 3.23. Дифрактограмма мембраны М1, хранящейся на воздухе в течение 5 лет, находящейся в контакте с избытком различных полярных жидкостей

По всей вероятности, старение и ухудшение сорбционных свойств мембран с течением времени зависит от условий хранения мембран, таких как влажность, перепад температуры в зависимости от времени суток и сезона, средней температуры, степени освещенности и т. д. На основании полученных данных невозможно выделить наиболее существенный разрушающий фактор, преимущественно влияющий на сорбционные свойства мембран. Однако при дальнейших исследованиях стоит обратить внимание на постепенное изменение свойств мембран при хранении, а также возможное влияние этого фактора на проницаемость мембран. Вероятно, данный фактор может объяснять различие в скоростях проницаемости в различных экспериментах [142].

Полученные результаты позволяют сделать небольшой промежуточный вывод – длительное хранение мембран из ОГ на воздухе приводит к уменьшению скорости сорбции, причем для молекул спиртов с длинным углеводородным радикалом результатом такого хранения является практически полное исчезновение сорбции. В тоже время эффекта старения не наблюдалось на порошке ОГ, то есть сорбционные свойства порошков остаются на прежнем уровне в течении 4-5 лет хранения на воздухе.

3. 2. Электронный парамагнитный резонанс: свойства жидкости в межплоскостном пространстве ОГ

Описанные в данной главе результаты опубликованы в работе [143].

В данной работе для исследования систем ОГ-полярная жидкость и мембран из ОГ впервые был применен метод ЭПР в варианте методики спинового зонда. Данный метод позволил получить дополнительную информацию о фазовых превращениях типа инконгруэнтное плавление в системах В-GO-полярная жидкость, оценить подвижность полярного растворителя, интеркалированного в межплоскостное пространство ОГ, сравнить ориентационную упорядоченность графитовых слоев в нескольких различных мембранах из ОГ. В данных экспериментах ЭПР были использованы порошки Н-GO1 и В-GO3, характеристики используемых мембран представлены в таблице 2.2.

Методика проведения экспериментов ЭПР подробно описана в разделе 2.2.6.

3. 2. 1. Спектроскопия ЭПР для обнаружения фазовых превращений в системах В-GO-полярная жидкость

В ходе экспериментов с набухшими в полярных жидкостях структурами ОГ было обнаружено, что при изменении температуры происходит заметное изменение расстояния между крайними компонентами спектра радикалов-зондов, сорбированных на внутренней поверхности ОГ. Пример такого изменения приведен на рисунке 3.24. Расстояние между крайними компонентами спектра (ΔB) вблизи жесткого предела коррелирует с вращательной подвижностью парамагнитных молекул [144]. Уменьшение расстояния свидетельствует об увеличении коэффициента вращательной диффузии радикалов на поверхности.

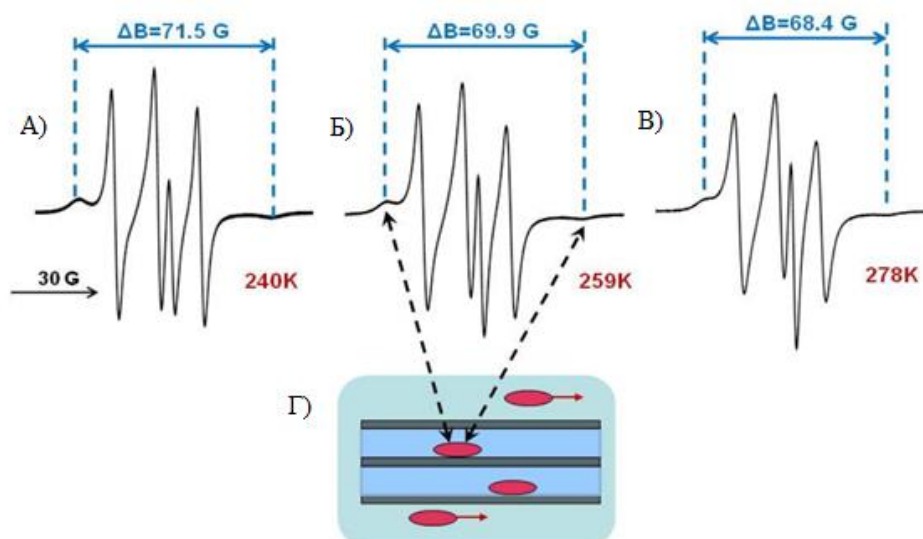


Рисунок 3.24. Экспериментальные спектры ЭПР системы H-GO-CH₃CN-TEMPO при различных температурах А) 240 К; Б) 259 К; В) 278 К; синими стрелкам указано расстояние между крайними компонентами спектра ΔB ; Г) схематическое изображение образца, красными овалами обозначен радикал TEMPO. Часть радикалов сорбирована на внутренней поверхности, овалы со стрелками обозначают радикалы в свободной жидкости

На рисунке 3.25 представлены экспериментальные температурные зависимости расстояний между крайними компонентами спектра (ΔB) для систем В-GO-CH₃CN-TEMPO и H-GO-CH₃CN-TEMPO, а также коэффициенты вращательной диффузии радикалов на поверхности (D), полученные путем моделирования спектров ЭПР. В случае H-GO значения ΔB монотонно уменьшаются, а значения D постепенно увеличиваются с увеличением температуры. Это свидетельствует об увеличении вращательной подвижности сорбированных радикалов при более высоких значениях температуры. В случае В-GO зависимости ΔB и D немонотонны, аномалия подвижности радикала наблюдается в температурном интервале 267-300 К, то есть в том же температурном диапазоне, в котором методами РФА и ДСК наблюдаются фазовые превращения типа инконгруэнтное плавление (см. раздел 3.1.2). Данные эффекты обратимы при охлаждении. Похожие немонотонные температурные зависимости были обнаружены для радикала TEMPO в системе В-GO-CH₃OH. Абсолютные значения коэффициентов вращательной диффузии $5,3 \times 10^6$ - $2,4 \times 10^7$ сек⁻¹ указывают

на ограничение свободного движения радикалов вследствие сорбции на поверхности ОГ, и эти значения близки к значениям адсорбированных на цеолитах нитроксильных радикалов [145].

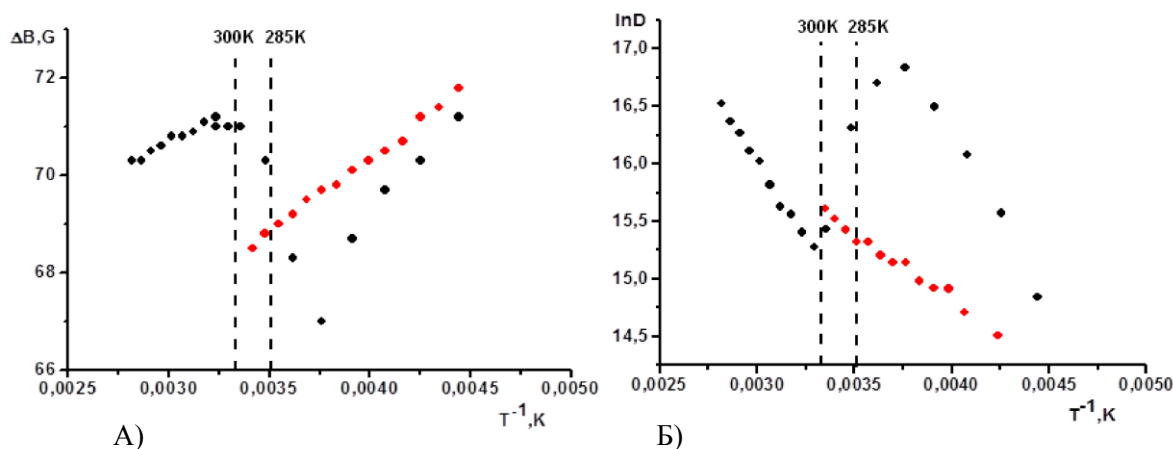


Рисунок 3.25. Температурные зависимости расстояния между крайними компонентами спектра ЭПР (А) и коэффициентов вращательной диффузии (Б) радикала TEMPO в системах Н-GO-CH₃CN (красные символы) и В-GO-CH₃CN (черные символы). Эксперимент выполнялся на повышение температуры. Вертикальные пунктирные линии обозначают температурный интервал, в котором было обнаружено фазовое превращение в системе В-GO-CH₃CN методами ДСК и РФА

Причиной замедления вращательной подвижности парамагнитных молекул в системе В-GO-CH₃CN-TEMPO в температурном интервале 267-300 К, очевидно, является уменьшение межплоскостных расстояний в материале от 12 Å до 9 Å. Малые межплоскостные расстояния препятствуют вращению радикалов, размер которых составляет около 6,5 Å. Когда явление фазового превращения завершается при температуре приблизительно 300 К, далее происходит обычное увеличение вращательной подвижности с увеличением температуры. В отличие от данной системы, в системах с Н-GO наблюдается медленное монотонное увеличение вращательной подвижности парамагнитных молекул с температурой. При этом по данным РФА межплоскостные расстояния монотонно увеличиваются от 16,5 Å при 265 К до 13 Å при 290 К. То есть вращательная подвижность спиновых зондов обусловлена двумя факторами: изменением температуры и изменением

межплоскостного расстояния. Данные явления являются конкурирующими, но в системе с Н-GO температурный эффект преобладает над структурным. Отдельно отметим, что в набухшей структуре В-GO ограничение подвижности радикала наблюдалось при межплоскостных расстояниях около 9 Å. В системах с Н-GO таких маленьких расстояний по данным РФА нет.

Рисунок 3.25 наглядно демонстрирует, что фазовое превращение набухшей структуры в системе В-GO-CH₃CN происходит в широком температурном интервале, а не в точке. Как уже обсуждалось выше, это связано с неоднородностью структуры ОГ. Отметим, что спектроскопия ЭПР является более чувствительным методом по сравнению с ДСК и РФА, что позволяет зафиксировать начало фазового превращения при более низких температурах.

Помимо резкого изменения подвижности парамагнитных молекул в системе В-GO-CH₃CN зарегистрирован излом на температурной зависимости отношения числа сорбированных радикалов к числу радикалов, находящихся в жидкости (см. рисунок 3.26(Б)). Данное обстоятельство свидетельствует об изменении сорбционных свойств поверхности при фазовом превращении. Наклон представленных зависимостей в полулогарифмических координатах позволяет определить энтальпию сорбции радикалов на поверхности ОГ. Изменение энтальпии сорбции с 10,3 до 5,3 кДж/моль наблюдается для материала В-GO ниже и выше температуры фазового превращения, что указывает на изменение сорбционных свойств поверхности ОГ. Для сравнения на рисунке 3.26(А) приведена монотонная зависимость отношения числа сорбированных радикалов к числу радикалов в растворе для системы Н-GO-CH₃CN. Энтальпия сорбции в этом случае составляет 7,9 кДж/моль, то есть близка к энтальпии сорбции в системе В-GO-CH₃CN в области низких температур. Возможно, это связано с близкими значениями межплоскостных расстояний в системах Н-GO-CH₃CN и В-GO-CH₃CN при низких температурах.

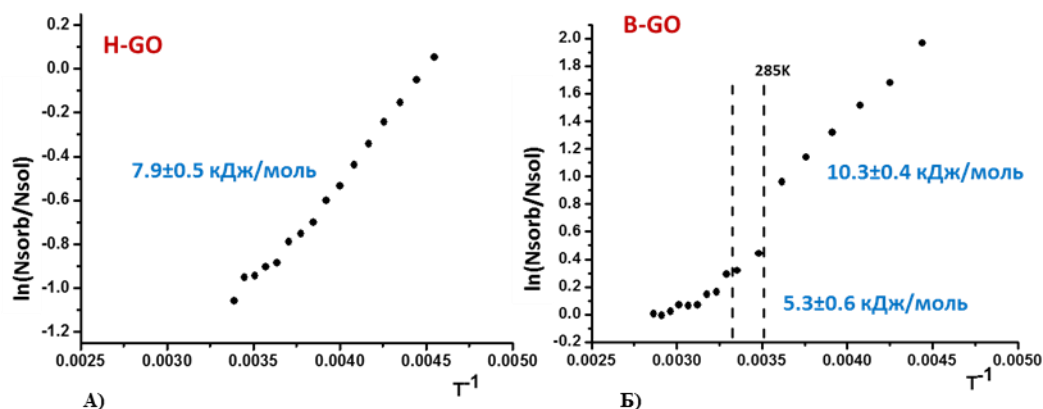


Рисунок 3.26. Температурная зависимость отношения числа сорбированных радикалов к числу радикалов, находящихся в жидкости, в системах Н-GO-CH₃CN–TEMPOЛ (А) и В-GO-CH₃CN–TEMPOЛ (Б)

3. 2. 2. Подвижность полярных жидкостей в межплоскостном пространстве ОГ по данным ЭПР

До сих пор мы говорили о сорбции ОГ полярных жидкостей, однако мы не затрагивали тему фазового состояния сорбированной жидкости в межплоскостном пространстве ОГ. В литературе существуют данные, указывающие как на твердое, так и на жидкое состояние сорбированного растворителя. В настоящее время этот вопрос остается открытым.

Из литературы известно, что форма спектра нитроксильных радикалов очень чувствительна к их вращательной подвижности. Поэтому для выяснения фазового состояния (подвижности) сорбированной полярной жидкости в межплоскостном пространстве ОГ было решено использовать спектроскопию ЭПР в варианте методики спинового зонда. В данных экспериментах в качестве спинового зонда выступал стабильный нитроксильный радикал TEMPO. Радикал TEMPO, в отличие от радикала TEMPOL, не содержит полярной спиртовой группы (см. раздел 2.2.6), поэтому хуже взаимодействует с поверхностью ОГ и характеризуется меньшими константами распределения радикала на внутренней поверхности ОГ.

Необычное явление было зарегистрировано при охлаждении систем Н-GO-CH₃CN-TEMPO и В-GO-CH₃CN-TEMPO, содержащих избыток полярной жидкости. Выше точки плавления в системах виден характерный узкий триплет, соответствующий свободно вращающемуся радикалу в жидкости, см. рисунок 3.27. Ниже

температуры кристаллизации ацетонитрила ($T_{пл} = 229 \text{ K}$) при 220 K интенсивность этого триплета резко падает, что вызвано замерзанием свободного, несорбированного ацетонитрила в системе. Однако, малые по интенсивности компоненты узкого триплета все же присутствуют в спектрах (см. рисунок 3.27(Б, Г)). Количество быстро вращающихся радикалов ниже температуры плавления составляет около 2% от общего количества радикалов в системе. Данная фракция радикалов не была зарегистрирована в холостом эксперименте при замораживании раствора радикала ТЕМРО в чистом ацетонитриле. Также компоненты быстро вращающихся радикалов были зарегистрированы в спектрах системы В-GO-CH₃CN-ТЕМРО при комнатной температуре; в данном образце содержание полярной жидкости составляло около 70% от общей сорбционной емкости материала. Отсутствие свободной жидкости в данной системе проверялось при помощи ДСК: пика плавления ацетонитрила в образце не было зарегистрировано, значит, весь растворитель сорбирован ОГ. Таким образом, можно предположить, что быстро вращающиеся радикалы находятся в полярной жидкости, интеркалированной в межплоскостное пространство ОГ.

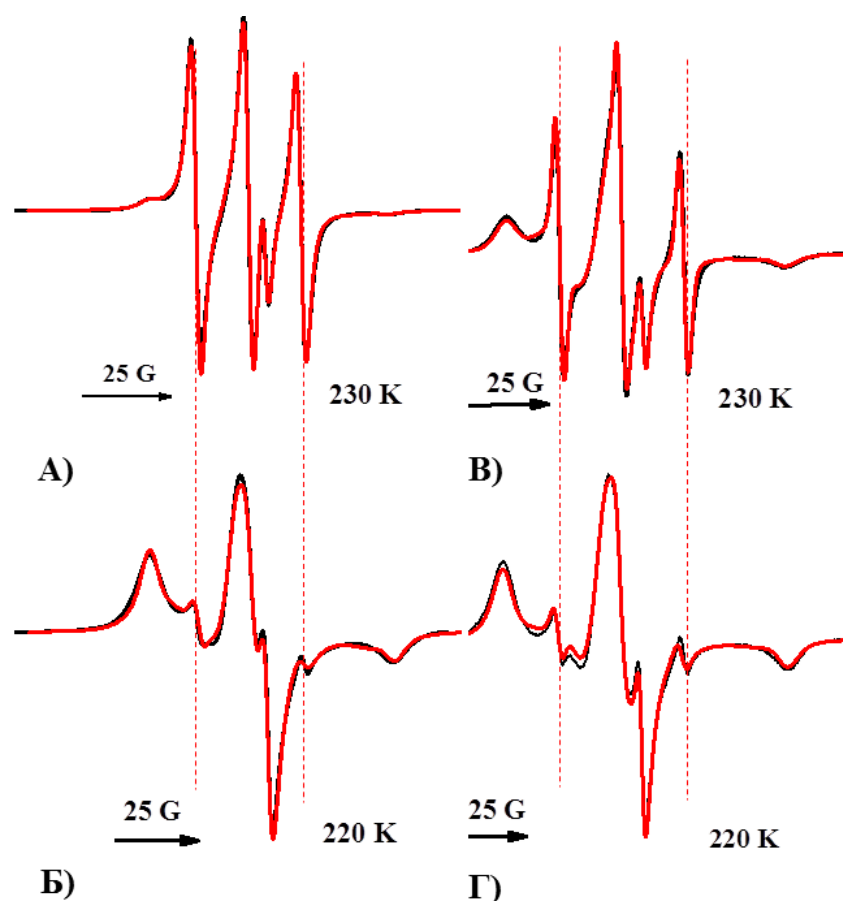


Рисунок 3.27. Экспериментальные спектры ЭПР систем Н-GO-CH₃CN-TEMPO (А,Б) и В-GO-CH₃CN-TEMPO (В,Г) при температурах выше (230 К) и ниже (220 К) температуры кристаллизации ацетонитрила ($T_{пл} = 229$ К). Экспериментальные спектры обозначены черным, результаты моделирования – красным. В спектрах ЭПР пунктирными линиями отмечены сигналы быстро вращающихся радикалов.

Аналогичные компоненты быстро вращающихся частиц были зарегистрированы в системе Н-GO-H₂O-TEMPO ниже температуры плавления воды, см. рисунок 3.28. В данном случае доля быстро вращающихся радикалов составляет 6% от общего количества радикалов в системе; при этом в отсутствии материала ОГ (образец содержал только чистую жидкость) в системе доля быстро вращающихся частиц составляет 0,3% ниже температуры кристаллизации воды. Следовательно, можно предположить, что в системе Н-GO-H₂O-TEMPO быстро вращающиеся радикалы также находятся в воде, интеркалированной в межплоскостное пространство ОГ.

Во всех системах H-GO/B-GO-CH₃CN-TEMPO и H-GO-H₂O-TEMPO доля быстро вращающихся радикалов монотонно уменьшается с понижением температуры и исчезает при температурах на 45 градусов ниже температуры плавления ацетонитрила и 25 градусов ниже температуры плавления воды.

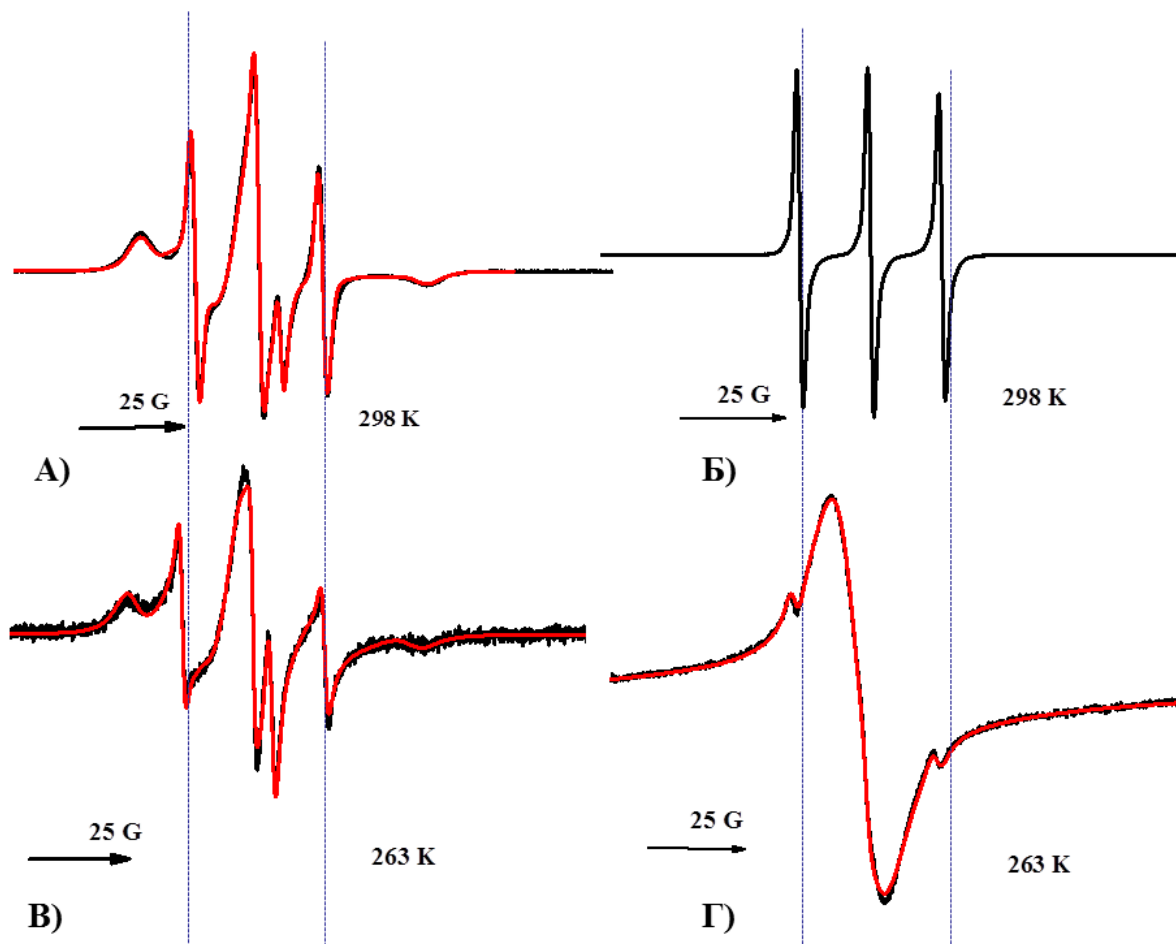


Рисунок 3.28. Спектры ЭПР систем H-GO-H₂O-TEMPO и H₂O-TEMPO (холостой эксперимент), зарегистрированные выше и ниже температуры плавления воды. Черным обозначены экспериментальные спектры, красным – результаты моделирования. Компоненты сигнала быстро вращающихся радикалов обозначены пунктирными линиями. А, В) H-GO-H₂O-TEMPO при температурах 298 К и 263 К соответственно; Б, Г) холостой эксперимент H₂O-TEMPO при температурах 298 К и 263 К соответственно

Для проверки вращательной подвижности радикала, находящегося именно в межплоскостном пространстве ОГ в отсутствии свободной жидкости, была проведена серия дополнительных экспериментов. Сигналы быстро вращающихся радикалов также были зафиксированы в системах В-GO-TEMPO с метанолом, водой, пентанолом-1 и ацетонитрилом, насыщенных жидкостями через газовую фазу та-

ким образом, что содержание жидкости оказывается значительно меньше сорбционной емкости материала. Методика получения таких образцов подробно описана в главе 2.2.6.

Результаты экспериментов по насыщению ОГ парами полярных жидкостей представлены на рисунке 3.29. Так, например, для ацетонитрила спектр быстро вращающихся радикалов наблюдался уже при 24% от максимального давления насыщенных паров ($T = 333\text{ K}$). Такой низкий уровень насыщения образцов исключает возможность присутствия свободной жидкой фазы в системе. Для сравнения на рисунке 3.29 представлена система с неполярным толуолом, который не сорбируется в межплоскостное пространство ОГ. Видно, что сигналов быстро вращающихся частиц в этом случае в спектре не наблюдается. Отметим, что в аналогичных экспериментах с мембраной, изготовленной из порошка H-GO, при давлении насыщенного пара 55% также видны компоненты быстро вращающихся радикалов.

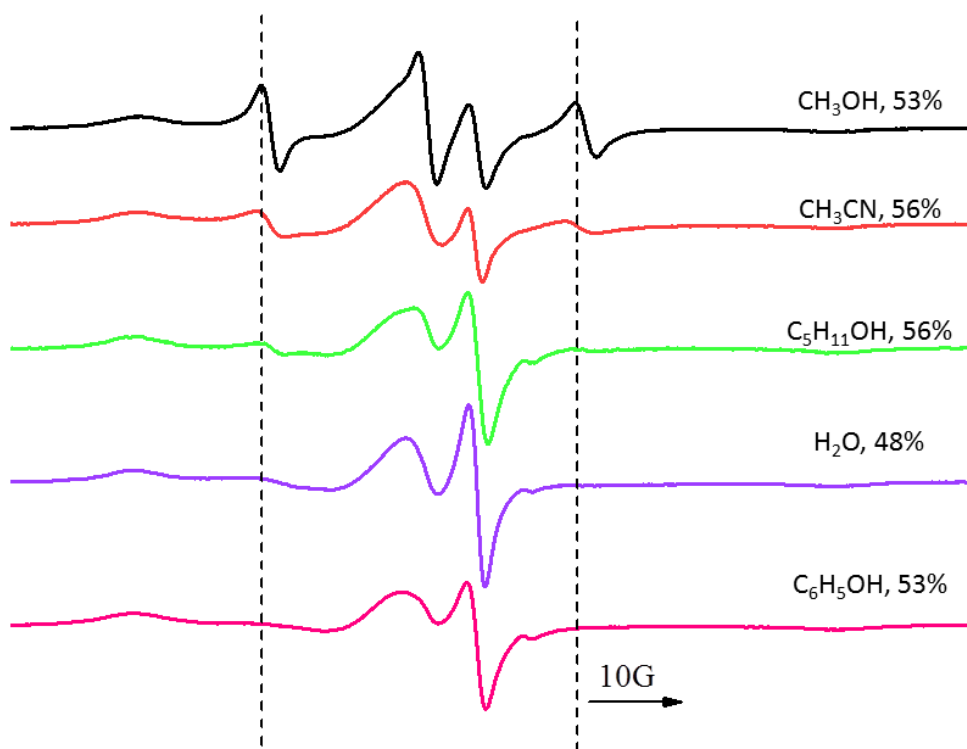


Рисунок 3.29. Спектры ЭПР системы В-GO-ТЕМРО, находящиеся в равновесии с парами полярных жидкостей – метанолом, ацетонитрилом, пентанолом-1, водой, а также толуолом при температуре 311 K, для каждой системы указано относительное насыщение паров. Пунктирными линиями отмечены компоненты быстро вращающегося радикала ТЕМРО

Интенсивность сигнала быстро вращающихся парамагнитных молекул зависит от насыщенности паров жидкости: чем выше насыщенность паров над образцом, тем выше интенсивность компонентов радикалов в спектре. На рисунке 3.30 представлены спектры системы В-GO-CH₃CN-TEMPO при различных температурах образца от 303 К до 333 К (в эксперименте свободная жидкость, создающая давление, находится при постоянной температуре, а температура образца меняется, см. раздел 2.2.6). При увеличении температуры насыщенность паров жидкости падает с 80 до 24%, при этом интенсивность спектра подвижных радикалов уменьшается.

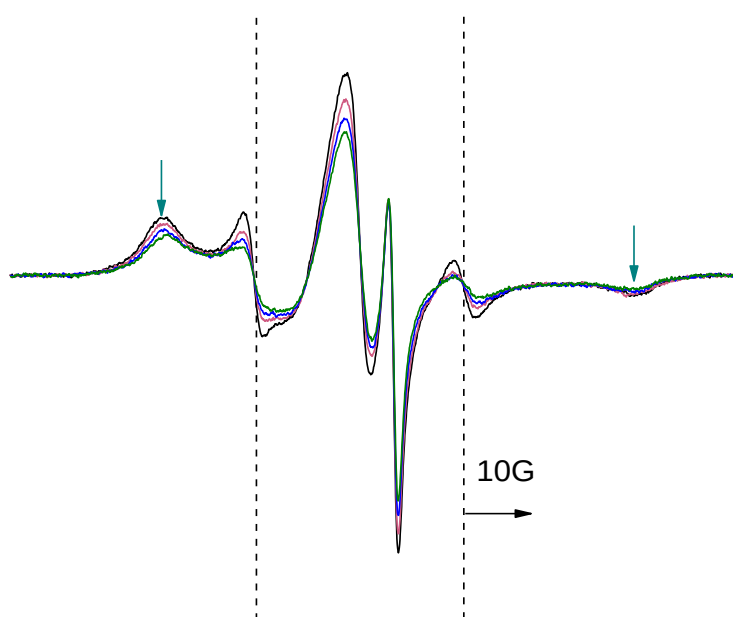


Рисунок 3.30. Спектры ЭПР системы В-GO-CH₃CN-TEMPO при различных температурах. Стрелками отмечены компоненты сорбированного на поверхности ОГ радикала, пунктиром – компоненты спектра быстро вращающихся радикалов. Черный спектр зарегистрирован при 303 К и насыщении 80%, красным – при 313 К и насыщении 52%, синим при 323 К и насыщении 35%, зеленым при 333 К и насыщении 24%

Отметим, что сорбированная жидкость в набухших структурах ОГ может располагаться не только в межплоскостном пространстве, но и в пустотах между ламелями, частичками порошка ОГ. Был проведен расчет, который показывает, что обнаруженная нами подвижная фракция расположена именно в межплоскостном пространстве. Согласно источнику [37], конденсация воды в пустоты между ла-

лями, размеры которых меньше 30 Å, наблюдается при $DS > 75\%$ (degree of saturation). В проведенных нами экспериментах следы быстро вращающихся частиц были обнаружены начиная с 47% DS для воды, для других полярных жидкостей быстрое вращение было обнаружено при аналогичных или даже более низких степенях относительного насыщения, см. таблицу 2.6. Низкие значения относительного насыщения предотвращают конденсацию жидкости в межслоевые пустоты с характерным размером больше 20 Å.

Вращательная подвижность радикалов указывает на образование некоторой жидкоподобной среды полярного сорбированного растворителя, которая обладает соответствующим вращательным и, возможно, поступательным движением в узком межплоскостном пространстве ОГ. Напомним, что состояние фазы в межплоскостном пространстве невозможно идентифицировать при помощи РФА. Необходимо отметить, что при комнатной температуре межплоскостное расстояние составляет около 9 Å, при этом можно предположить, что на гидрофильных участках поверхности ОГ с двух сторон располагаются кислородсодержащие функциональные группы, которые занимают около 1,5 Å с каждой стороны. В таком случае можно предположить, что вращающиеся радикалы и жидкоподобная сорбированная фаза находятся, главным образом, на свободных от функциональных групп участках плоскости ОГ. Такое предположение согласуется с оценками авторов [82], которые полагали, что диффузия полярных молекул сквозь образцы ОГ является диффузией жидкости, а не газа, и проходит по коридорам, свободным от функциональных групп.

3. 2. 3. Ориентационная упорядоченность мембран из ОГ

Известно, что форма спектра стабильного нитроксильного радикала очень чувствительна не только к фазовому состоянию среды, но и к положению молекулы радикала в магнитном поле. На основании этого в настоящей работе разработана методика определения ориентационной упорядоченности мембран из ОГ с применением спектроскопии ЭПР в варианте методики спинового зонда. Методика приготовления образцов для данных экспериментов подробно описана в разделе 2.2.6.

Параметры мембран, используемых для экспериментов, и характеристика материалов, из которых были изготовлены мембраны, представлены в таблицах 2.2. и 2.1. Из образцов мембран, допированных стабильным нитроксильным радикалом TEMPOL, была предварительно при помощи вакуума удалена вся жидкость, таким образом, полученные спектры являются суперпозицией собственного сигнала мембраны и сорбированных на графитовой поверхности радикалов TEMPOL. Полученные экспериментальные данные указывают на сильную угловую зависимость спектров ЭПР мембран Н-ГО от ориентации образца в магнитном поле спектрометра. Отметим, что зависимость формы спектра образца от угла в основном обусловлена угловой зависимостью спектров нитроксильных радикалов, хотя спектр собственного сигнала материала также в небольшой степени зависит от положения мембраны в магнитном поле спектрометра. Полученная зависимость и результаты моделирования спектров показаны на рис 2.12 (см. раздел 2.2.6). Обнаруженная зависимости спектров ЭПР от положения образца в магнитном поле спектрометра (угловая зависимость) позволяет судить об упорядоченности графеновых слоев в образцах ОГ.

Методика моделирования угловой зависимости спектров ЭПР описана в разделе 2.2.6. Моделирование спектров всех изученных образцов показало, что ориентационное распределение сорбированных радикалов имеет одну ось симметрии – нормаль к поверхности мембраны, $\bar{N}$. В результате моделирования были определены параметры порядка P_{20} и P_{40} (см. таблицу 3.7), значения параметров P_{22} , P_{42} и P_{44} равны нулю. Полученные величины характеризуют ориентацию радикалов относительно вектора $\bar{N}$. Добавление параметров более высокого ранга не улучшает описание экспериментальных спектров.

Таблица 3.7. Параметры порядка мембран Н-ГО

Мембрана	Параметр порядка	T = 100 K	T = 298 K
mGO1	P_{20}	0,33	0,25
	P_{40}	0,08	0,04
mGO2	P_{20}	0,35	0,32
	P_{40}	0,07	0,06
mGO3	P_{20}	0,34	0,28
	P_{40}	0,14	0,10

Полученные параметры порядка являются суперпозицией двух физических параметров, так, параметр P_{20} :

$$P_{20} = P_{20}(\text{мембрана ОГ}) \times P_{20}(\text{TEMPO})$$

где P_{20} (мембрана ОГ) и P_{20} (TEMPO) – параметры порядка графитовых плоскостей в мембране ОГ и радикалов TEMPO относительно этих плоскостей, соответственно. В случае идеального параллельного расположения графитовых плоскостей и одинаковой ориентации радикалов относительно графитовой плоскости все параметры порядка будут равны единице. Если для изучения ряда мембран используется один и тот же спиновый зонд, полученные параметры порядка являются относительными характеристиками упорядоченности слоев в мембранах.

Мембраны mGO1 и mGO2 были получены из материала, синтезированного методом Хаммерса [18], mGO3 была получена из материала, синтезированного модифицированным методом Хаммерса [25], см. таблицу 2.2. Анализируя данные таблицы 3.7 можно отметить, что параметры порядка мембран достаточно близки. Также степень упорядоченности плоскостей в мембранах несколько выше при температурах жесткого предела 100 К, то есть данные спектры представляются более информативными.

Представленные на рисунке 3.31 ориентационные функции распределения спиновых зондов в мембранах показывают ориентацию оси z нитроксильных радикалов TEMPO относительно вектора нормали к плоскости мембраны $\bar{N}$. Полученные функции однозначно указывают на преимущественную ориентацию радикалов по отношению к поверхности мембраны (см. рисунок 3.31(Г)): пиперидиновое кольцо радикала TEMPO располагается параллельно графитовой плоскости. Ось z молекулы радикала соосна вектору нормали к поверхности $\bar{N}$, при этом молекулярные оси x и y ориентированы вдоль графитовых плоскостей случайным образом. Аналогичная ориентация нитроксильных радикалов была описана в работе [108], предполагается, что такая ориентация обусловлена взаимодействием функциональных групп –ОН и структурным фрагментом NO• радикала с полярными кислородосодержащими группами на поверхности ОГ.

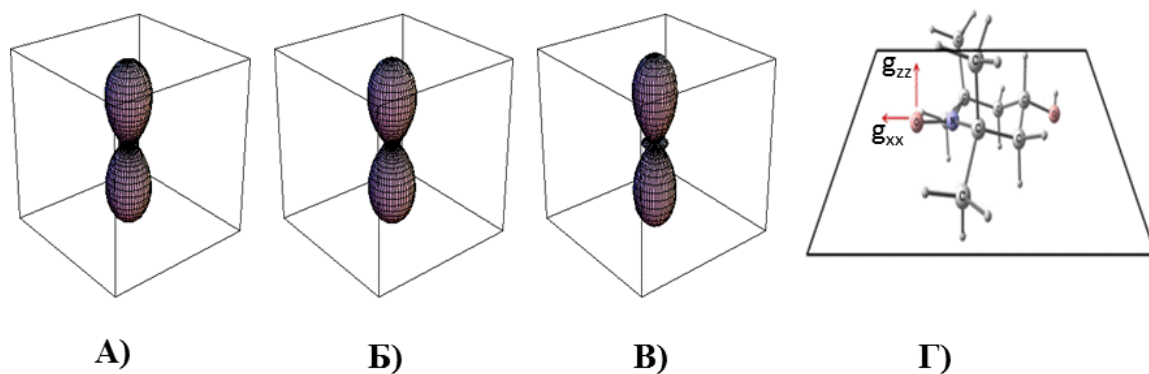


Рисунок 3.31. Ориентационные функции распределения спиновых зондов в мембранах из Н-GO при температуре 100 К (в жестком пределе); А) mGO1; Б) mGO2; В) mGO3, узкая «юбочка» в центре относится к неупорядоченным радикалам, распределенным в пространстве случайным образом; Г) ориентация радикала TEMPO относительно графитовой поверхности мембраны

Из рисунка 3.31 можно увидеть, что ориентационные функции зондов в мембранах mGO1 и mGO2 практически идентичны, в то время как в мембране mGO3 имеется небольшое количество неупорядоченных молекул радикала. Мы полагаем, что данные радикалы находятся на дефектных участках мембраны, или же расположены перпендикулярно графитовой поверхности. Отметим, что данная мембрана была получена при помощи менее качественного фильтра, что могло сказаться на степени упорядоченности слоев.

Таким образом, из проведенных экспериментов можно сделать вывод, что спектроскопия ЭПР является перспективным методом для изучения ориентационной упорядоченности мембран из ОГ. Данный метод можно использовать для определения степени упорядоченности плоскостей в мембране, а также для оценки количества дефектов. Обе характеристики могут служить для оценки качества мембраны. В рамках данной работы не была выполнена дискриминация спиновых зондов по их чувствительности к ориентационной упорядоченности графитовых плоскостей в мембранах из ОГ. Отметим, что в настоящее время в литературе нет описания приборных методик, позволяющих судить об упорядоченности слоев и качестве мембран ОГ.

4. Основные результаты работы

1. Впервые получены экспериментальные данные по сорбции и изменению межплоскостных расстояний в системах В-GO и Н-GO с 18 полярными жидкостями в интервале температур от комнатной до температуры плавления растворителя. Описано изменение свойств набухших структур в ряду В GO нормальные спирты от метанола до нонанола-1. На примере систем ОГ-сорбит или ОГ-ксилит показана возможность избирательной сорбции полярных жидкостей различными ОГ. Проведено сравнительное исследование набухания порошков и мембран из оксида графита.

2. Впервые зафиксированы фазовые превращения в набухших структурах В GO с ацетонитрилом, ДМФА, октанолом-1 и нонанолом-1. Определены термодинамические параметры этих превращений. В системе Н-GO-ацетонитрил впервые наблюдалось явление низкотемпературной деламинации набухшей структуры.

3. Разработана методика, позволяющая использовать спектры ЭПР радикалов-зондов для исследования набухших структур В-GO и Н-GO с полярными жидкостями. Впервые получены сведения о подвижности сорбированных молекул H_2O , CH_3CN , CH_3OH , $C_5H_{11}OH$ в межплоскостном пространстве В-GO и Н-GO.

4. Впервые разработана методика количественной оценки упорядоченности слоев в мембранах из оксида графита. Методика основана на обнаруженной зависимости спектров ЭПР внедренных радикалов-зондов и собственного спектра ЭПР оксида графита от положения мембраны в магнитном поле спектрометра.

5. Выводы

1. Равновесная сорбция и набухание (изменение межплоскостных расстояний) в полярных жидкостях являются воспроизводимыми характеристиками оксидов графита. Сорбция/набухание для Н-GO выше, чем для В-GO. Набухание мембран из оксидов графита сопряжены с кинетическими затруднениями. Обнаружен процесс старения мембран, который отсутствует у порошков.

2. Рассмотрение набухших структур Н-GO как твердых растворов полярных жидкостей в ОГ позволяет объяснить максимумы сорбции/набухания, обнаруженные в точках фазовых переходов полярных жидкостей. Набухшие структуры В-GO в полярных жидкостях могут рассматриваться как сольваты В-GO, а наблюдаемые для них фазовые превращения – как инконгруэнтное плавление сольватов. Фазовые превращения типа «инконгруэнтное плавление» обнаружены в системах В-GO-метанол, ацетонитрил и ДМФА и В-GO-октанол-1 и нонанол-1 соответственно.

3. Изменение сорбции/набухания в ряду В-GO-нормальные спирты (от метанола до нонанола-1) адекватно описаны при помощи модели, в которой полярная жидкость в межплоскостном пространстве равновесных набухших структур расположена в виде слоев, параллельных графеновым плоскостям. Число слоев растет при движении по ряду. Существовавшая в литературе модель, предполагавшая в данном ряду изменение ориентации молекул спирта с параллельной на нормальную к поверхности, не нашла экспериментального подтверждения.

4. Показано, что объем «слоя растворителя» в межплоскостном пространстве набухших структур В-GO близки для различных полярных жидкостей. Этот объем ограничен геометрическими параметрами В-GO. Число молей в слое для различных жидкостей заметно различается, что указывает на отсутствие стехиометрической сорбции.

5. Анализ спектров ЭПР радикалов-зондов, внедренных в межплоскостное пространство ОГ, показал, что вращательная подвижность некоторой части радикалов сравнима с подвижностью в свободных жидкостях. Это указывает на существование в межплоскостном пространстве «жидкоподобной» фазы.

6. Показано, что параметры порядка, полученные из анализа спектров ЭПР нитроксильных спиновых зондов, внедренных в межплоскостное пространство

мембран из ОГ, могут служить количественной характеристикой упорядоченности слоев в мембранах.

6. Используемые сокращения

ОГ	оксид графита
H-GO	оксид графита, синтезированный по методу Хаммерса
B-GO	оксид графита, синтезированный по методу Броуди
ДМФА	диметилформамид
НМП	<i>N</i> -метил-2-пирролидон
ДМСО	диметилсульфоксид
ТГФ	тетрагидрофуран
ДСК	дифференциально сканирующая калориметрия
РФА	рентгенофазовый анализ
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ИК	инфракрасная спектроскопия
КР	спектроскопия комбинационного рассеяния

7. Список литературы

1. Dreyer D.R. The chemistry of graphene oxide / Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R. // *Chemical Society Reviews* – 2010. – Т. 39 – С.228–240.
2. Loh K.P. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications / Loh K.P., Bao Q., Eda G., Chhowalla M. // *Nature Chemistry* – 2010. – Т. 2 – № 12 – С.1015–1024.
3. Georgakilas V. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications / Georgakilas V., Tiwari J.N., Kemp K.C., Perman J.A., Bourlinos A.B., Kim K.S., Zboril R. // *Chemical Reviews* – 2016. – Т. 116 – № 9 – С.5464–5519.
4. Novoselov K.S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A.A. // *Science* – 2004. – Т. 306 – № 5696 – С.666–669.
5. Singh R.K. Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications / Singh R.K., Kumar R., Singh D.P. // *RSC Advances* – 2016. – Т. 6 – № 69 – С.64993–65011.
6. Ma J. Recent developments of graphene oxide-based membranes: A Review / Ma J., Ping D., Dong X. // *Membranes* – 2017. – Т. 7 – № 3.
7. Sun P. Recent Developments in Graphene-Based Membranes: Structure, Mass-Transport Mechanism and Potential Applications / Sun P., Wang K., Zhu H. // *Advanced Materials* – 2016. – Т. 28 – № 12 – С.2287–2310.
8. Liu G. Graphene-based membranes / Liu G., Jin W., Xu N. // *Chemical Society Reviews* – 2015. – Т. 44 – № 15 – С.5016–5030.
9. Szabó T. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides / Szabó T., Berkesi O., Forgó P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D., Dékány I. // *Chemistry of materials* – 2006. – Т. 18 – № 11 – С.2740–2749.
10. Wang G. Synthesis of poly(aniline-co-o-anisidine)-intercalated graphite oxide composite by delamination/reassembling method / Wang G., Yang Z., Li X., Li C. // *Carbon* – 2005. – Т. 43 – № 12 – С.2564–2570.

11. Zhang Q. Structure and photocatalytic properties of TiO₂-Graphene Oxide intercalated composite / Zhang Q., He Y.Q., Chen X.G., Hu D.H., Li L.J., Yin T., Ji L.L. // Chinese Science Bulletin – 2011. – T. 56 – № 3 – C.331–339.
12. Stankovich S. Graphene-based composite materials / Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.B.T., Ruoff R.S. // Nature – 2006. – T. 442 – № 7100 – C.282–286.
13. Bianco A. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials / Bianco A., Cheng H.M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R.H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park C.R., Tascon J.M.D., Zhang J. // Carbon – 2013. – T. 65 – C.1–6.
14. Park S. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide / Park S., An J., Potts J.R., Velamakanni A., Murali S., Ruoff R.S. // Carbon – 2011. – T. 49 – № 9 – C.3019–3023.
15. Gómez-Navarro C. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets / Gómez-Navarro C., Weitz R., Bittner A. // Nano Letters – 2007. – C.0–4.
16. Si Y.C. Synthesis of water soluble graphene / Si Y.C., Samulski E.T. // Nano Letters – 2008. – T. 8 – C.1679–1682.
17. Schniepp H.C. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide / Schniepp H.C., Li J., Mcallister M.J., Sai H., Herrera-alonso M., Adamson D.H., Prud R.K., Car R., Saville D.A., Aksay I.A. // The Journal of Physical Chemistry B – 2006. – T. 110 – C.8535–8539.
18. Hummers W.S. Preparation of Graphitic Oxide / Hummers W.S., Offeman R.E. // Journal of the American Chemical Society – 1958. – T. 80 – № 6 – C.1339.
19. Brodie B.C. On the Atomic Weight of Graphite / Brodie B.C. // Philosophical Transactions of the Royal Society of London – 1859. – T. 149 – C.249–259.
20. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure / Staudenmaier L. // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft – 1898. – T. 31 – C.1481–1487.
21. Chen J. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide / Chen J., Yao B., Li C., Shi G. // Carbon – 2013. – T. 64 – № 1 – C.225–229.
22. Talyzin A. V. Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered

materials / Talyzin A. V., Mercier G., Klechikov A., Hedenström M., Johnels D., Wei D., Cotton D., Opitz A., Moons E. // Carbon – 2017. – T. 115 – C.430–440.

23. Pendolino F. Temperature influence on the synthesis of pristine graphene oxide and graphite oxide / Pendolino F., Armata N., Masullo T., Cuttitta A. // Materials Chemistry and Physics – 2015. – T. 164 – C.71–77.

24. Eigler S. Wet chemical synthesis of graphene / Eigler S., Enzelberger-Heim M., Grimm S., Hofmann P., Kroener W., Geworski A., Dotzer C., Röckert M., Xiao J., Papp C., Lytken O., Steinrück H.P., Müller P., Hirsch A. // Advanced Materials – 2013. – T. 25 – № 26 – C.3583–3587.

25. Marcano D.C. Improved synthesis of graphene oxide / Marcano D.C., Kosynkin D. V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. // ACS Nano – 2010. – T. 4 – № 8 – C.4806–4814.

26. Peng L. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide / Peng L., Xu Z., Liu Z., Wei Y., Sun H., Li Z., Zhao X., Gao C. // Nature Communications – 2015. – T. 6 – C.1–9.

27. Kim F. Self-propagating domino-like reactions in oxidized graphite / Kim F., Luo J., Cruz-Silva R., Cote L.J., Sohn K., Huang J. // Advanced Functional Materials – 2010. – T. 20 – № 17 – C.2867–2873.

28. Feicht P. Systematic Evaluation of Different Types of Graphene Oxide in Respect to Variations in their In-plane Modulus / Feicht P., Siegel R., Thurn H., Neubauer J.W., Seuss M., Szabó T., Talyzin A. V, Halbig C.E., Eigler S., Daniel A., Fery A., Papastavrou G., Senker J., Breu J. // Carbon – 2017. – T. 114 – C.700–705.

29. Barroso-Bujans F. Permanent adsorption of organic solvents in graphite oxide and its effect on the thermal exfoliation / Barroso-Bujans F., Cerveny S., Verdejo R., Val J.J. // Carbon – 2010. – T. 48 – C.1079–1087.

30. Szabo Tama's, Berkesi Otto D.I. DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide / Szabo Tama's, Berkesi Otto D.I. // Carbon – 2005. – T. 43 – C.3186–3189.

31. Talyzin A. V Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide / Talyzin A. V, You S., Luzan S.M. // Carbon – 2013. – T. 52 – C.171–180.

32. Dékány I. Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures / Dékány I., Krüger-Grasser R., Weiss A. // Colloid and Polymer Science

– 1998. – T. 276 – № 7 – C.570–576.

33. Barroso-Bujans F. Sorption and desorption behavior of water and organic solvents from graphite oxide / Barroso-Bujans F., Cervený S., Alegría A., Colmenero J. // Carbon – 2010. – T. 48 – № 11 – C.3277–3286.

34. Rezaei B. Hydration of bilayered graphene oxide / Rezaei B., Severin N., Talyzin A. V., Rabe J.P. // Nano Letters – 2014. – T. 14 – № 7 – C.3993–3998.

35. You S. Enormous lattice expansion of hummers graphite oxide in alcohols at low temperatures / You S., Sundqvist B., Talyzin A. V. // ACS Nano – 2013. – T. 7 – № 2 – C.1395–1399.

36. Cervený S. Dynamics of water intercalated in graphite oxide / Cervený S., Barroso-Bujans F., Alegría A., Colmenero J. // Journal of Physical Chemistry C – 2010. – T. 114 – № 6 – C.2604–2612.

37. Buchsteiner A. Water dynamics in Graphite Oxide investigated with neutron scattering. / Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J. // The Journal of Physical Chemistry B – 2006. – T. 110 – № 45 – C.22328–38.

38. Dimiev A.M. Graphene oxide: fundamentals and applications / Dimiev A.M., Eigler S. // Journal of Chemical Information and Modeling – 2017. – T. 53 – № 9 – C.455.

39. Ishii Y. Structural Characterization of C-Labeled Graphite Oxide / Ishii Y., Yang D., Velamakanni A., An S.J., Stoller M. // Science – 2008. – T. 321 – C.1815–1818.

40. Lerf A. Structure of Graphite Oxide Revisited / Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J. // The Journal of Physical Chemistry B – 1998. – T. 102 – № 23 – C.4477–4482.

41. He H. Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide / He H., Riedl T., Lerf A., Klinowski J. // The Journal of Physical Chemistry – 1996. – T. 100 – № 51 – C.19954–19958.

42. Mermoux M. FTIR and ¹³C NMR study of graphite oxide / Mermoux M., Chabre Y., Rousseau A. // Carbon – 1991. – T. 29 – № 3 – C.469–474.

43. Zhang C. Combined Effects of Functional Groups, Lattice Defects, and Edges in the Infrared Spectra of Graphene Oxide / Zhang C., Dabbs D.M., Liu L.-M., Aksay I.A., Car R., Selloni A. // The Journal of Physical Chemistry C – 2015. – T. 119 – № 32 –

C.18167–18176.

44. Kudin K.N. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets / Kudin K.N., Ozbas B., Schniepp H.C., Prud'Homme R.K., Aksay I., Car R. // Nano letters – 2008. – T. 8 – № 1 – C.36–41.

45. Mattevi C. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films / Mattevi C., Eda G., Agnoli S., Miller S., Mkhoyan K.A., Celik O., Mastrogiovanni D., Granozzi G., Carfunkel E., Chhowalla M. // Advanced Functional Materials – 2009. – T. 19 – № 16 – C.2577–2583.

46. Dimiev A.M. Contesting the two-component structural model of graphene oxide and reexamining the chemistry of graphene oxide in basic media / Dimiev A.M., Polson T.A. // Carbon – 2015. – T. 93 – C.544–554.

47. Paredes J.I. Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide / Paredes J.I., Villar-Rodil S., Solís-Fernández P., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D. // Langmuir – 2009. – T. 25 – № 10 – C.5957–5968.

48. Ishigami M. Atomic structure of graphene on SiO₂ / Ishigami M., Chen J.H., Cullen W.G., Fuhrer M.S., Williams E.D. // Nano Letters – 2007. – T. 7 – № 6 – C.1643–1648.

49. Wilson N.R. Graphene oxide: Structural analysis and application as a highly transparent support for electron Microscopy / Wilson N.R., Pandey P.A., Beanland R., Young R.J., Kinloch I.A., Gong L., Liu Z., Suenaga K., Rourke J.P., York S.J., Sloan J. // ACS Nano – 2009. – T. 3 – № 9 – C.2547–2556.

50. Gómez-Navarro C. Atomic structure of reduced graphene oxide / Gómez-Navarro C., Meyer J.C., Sundaram R.S., Chuvilin A., Kurasch S., Burghard M., Kern K., Kaiser U. // Nano Letters – 2010. – T. 10 – № 4 – C.1144–1148.

51. Erickson K. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide / Erickson K., Erni R., Lee Z., Alem N., Gannett W., Zettl A. // Advanced Materials – 2010. – T. 22 – № 40 – C.4467–4472.

52. Hofmann U. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd / Hofmann U., Holst R. // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft – 1939. – T. 72 – № 4 – C.754–771.

53. Dimiev A.M. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model / Dimiev A.M., Alemany L.B., Tour J.M. // ACS Nano – 2013. – T. 7 – № 1 – C.576–588.
54. Guo Z. Effect of oxidation debris on spectroscopic and macroscopic properties of graphene oxide / Guo Z., Wang S., Wang G., Niu Z., Yang J., Wu W. // Carbon – 2014. – T. 76 – C.203–211.
55. Thomas H.R. Deoxygenation of graphene oxide: Reduction or cleaning? / Thomas H.R., Day S.P., Woodruff W.E., Vallés C., Young R.J., Kinloch I.A., Morley G.W., Hanna J. V., Wilson N.R., Rourke J.P. // Chemistry of Materials – 2013. – T. 25 – № 18 – C.3580–3588.
56. Rourke J.P. The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets / Rourke J.P., Pandey P.A., Moore J.J., Bates M., Kinloch I.A., Young R.J., Wilson N.R. // Angewandte Chemie - International Edition – 2011. – T. 50 – № 14 – C.3173–3177.
57. Faria A.F. Unveiling the role of oxidation debris on the surface chemistry of graphene through the anchoring of ag nanoparticles / Faria A.F., Martinez D.S.T., Moraes A.C.M., Maia Da Costa M.E.H., Barros E.B., Souza Filho A.G., Paula A.J., Alves O.L. // Chemistry of Materials – 2012. – T. 24 – № 21 – C.4080–4087.
58. Bonanni A. Oxidation debris in graphene oxide is responsible for its inherent electroactivity / Bonanni A., Ambrosi A., Chua C.K., Pumera M. // ACS Nano – 2014. – T. 8 – № 5 – C.4197–4204.
59. Hu C. One-step preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots from oxidized debris of graphene oxide / Hu C., Liu Y., Yang Y., Cui J., Huang Z., Wang Y., Yang L., Wang H., Xiao Y., Rong J. // Journal of Materials Chemistry B – 2013. – T. 1 – № 1 – C.39–42.
60. Paredes J.I. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents / Paredes J.I., Marti A., Tasco J.M.D., Marti A. // Langmuir – 2008. – T. 24 – № August – C.10560–10564.
61. A.R. García, J. Cano-Ruiz D.M. Temperature Variation of β -Type Interlamellar Sorption Complexes of Graphitic Acid with Alcohols / A.R. García, J. Cano-Ruiz D.M., García A.R., Cano-Ruiz J., MacEWAN D.M.C. // Nature – 1964. – T. 203 – № 4949 – C.1063.

62. Ruiz J.C. Interlamellar sorption complexes of graphitic acid with organic substances / Ruiz J.C., MacEwan D.M.C. // *Nature* – 1955. – T. 176 – № 4495 – C.1222.
63. You S. Phase transitions in graphite oxide solvates at temperatures near ambient / You S., Luzan S., Yu J., Sundqvist B., Talyzin A. V. // *Journal of Physical Chemistry Letters* – 2012. – T. 3 – № 7 – C.812–817.
64. Talyzin A. V. Pressure-induced insertion of liquid acetone into the graphite oxide structure / Talyzin A. V., Luzan S.M. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2010. – T. 114 – № 15 – C.7004–7006.
65. Cabrillo C. Absorbate-induced ordering and bilayer formation in propanol-graphite oxide intercalates / Cabrillo C., Barroso-Bujans F., Fernandez-Perea R., Fernandez-Alonso F., Bowron D., Bermejo F.J. // *Carbon* – 2016. – T. 100 – C.546–555.
66. A.R. García, J. Cano-Ruiz D.M. Temperature variation of b-type interlamellar sorption complexes of graphitic acid with alcohols / A.R. García, J. Cano-Ruiz D.M. // *Nature* – 1964. – T. 4949 – C.1063–1064.
67. Aragón de la Cruz F. Sorption of organic molecules by graphitic acid and methylated graphitic acid: A preliminary study / Aragón de la Cruz F., MacEwan D.M.C. // *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere* – 1965. – T. 203 – № 1 – C.36–42.
68. You S. Selective intercalation of graphite oxide by methanol in water/methanol mixtures / You S., Yu J., Sundqvist B., Belyaeva L.A., Avramenko N. V., Korobov M. V., Talyzin A. V. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2013. – T. 117 – № 4 – C.1963–1968.
69. Talyzin A. V Structure of graphene oxide membranes in liquid water, ethanol and water/ethanol mixtures / Talyzin A. V, Hausmaninger T., You S., Szabó T. // *Nanoscale* – 2014. – T. 6 – C.272–281.
70. Barroso-Bujans F. Kinetic differences in the intercalation of linear and cyclic penta(ethylene oxide)s into graphite oxide leading to separation by topology / Barroso-Bujans F., Alegria A. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2017. – T. 19 – № 28 – C.18366–18371.
71. Zhu Y. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications / Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. // *Advanced materials* – 2010. – T. 22 – № 35 – C.3906–3924.

72. Kim J. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide / Kim J., Cote L.J., Huang J. // *Accounts of chemical research* – 2012. – T. 45 – № 8 – C.1356–1364.
73. Chen D. Graphene Oxide : Preparation , Functionalization , and Electrochemical Applications / Chen D., Feng H., Li J. // *Chemical Reviews* – 2012. – T. 112 – C.6027–6053.
74. Loh K.P. The chemistry of graphene / Loh K.P., Bao Q., Ang P.K., Yang J. // *Journal of Materials Chemistry* – 2010. – T. 20 – № 12 – C.2277–2289.
75. Xu Y. Assembly of chemically modified graphene: methods and applications / Xu Y., Shi G. // *Journal of Materials Chemistry* – 2011. – T. 21 – № 10 – C.3311–3323.
76. Xu Y. Solution Processable Holey Graphene Oxide and Its Derived Macrostructures for High-Performance Supercapacitors / Xu Y., Chen C.Y., Zhao Z., Lin Z., Lee C., Xu X., Wang C., Huang Y., Shakir M.I., Duan X. // *Nano Letters* – 2015. – T. 15 – № 7 – C.4605–4610.
77. Bansal P. Molecular-Level Insights into the Stability of Aqueous Graphene Oxide Dispersions / Bansal P., Panwar A.S., Bahadur D. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2017. – T. 121 – № 18 – C.9847–9859.
78. Cai D. Preparation of fully exfoliated graphite oxide nanoplatelets in organic solvents / Cai D., Song M. // *Journal of Materials Chemistry* – 2007. – T. 17 – № 35 – C.3678–3680.
79. Lerf A. Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide / Lerf A., Buchsteiner A., Pieper J., Schöttl S., Dekany I., Szabo T., Boehm H.P. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2006. – T. 67 – № 5–6 – C.1106–1110.
80. Yu J. An impedance spectroscopy study of the rotation and reorientation of water molecules in hydrated graphite oxide / Yu J., Gu M., Bian C., Xu X., Tang T.B. // *Carbon* – 2013. – T. 61 – C.367–372.
81. Boukhvalov D.W. Origin of Anomalous Water Permeation through Graphene Oxide Membrane / Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Son Y. // *Nano Letters* – 2013. – T. 13 – C.3930–3935.
82. Nair R.R. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes / Nair R.R., Wu H.A., Jayaram P.N., Grigorieva I. V., Geim A.K. // *Science* – 2012. – T. 335 – № 6067 – C.442–444.

83. Pacilé D. Electronic properties and atomic structure of graphene oxide membranes / Pacilé D., Meyer J.C., Rodríguez A.F., Papagno M., Gomez-Navarro C., Sundaram R.S., Burghard M., Kern K., Carbone C., Kaiser U. // Carbon – 2011. – Т. 49 – № 3 – С.966–972.

84. Klechikov A. Structure of graphene oxide membranes in solvents and solutions / Klechikov A., Yu J., Thomas D., Sharifi T., Talyzin A. V // Nanoscale – 2015. – Т. 7 – № 37 – С.15374–15384.

85. Williams C.D. Computational characterisation of dried and hydrated graphene oxide membranes / Williams C.D., Carbone P., Siperstein F.R. // Nanoscale – 2018. – Т. 10 – № 4 – С.1946–1956.

86. Wei N. Breakdown of fast water transport in graphene oxides / Wei N., Peng X., Xu Z. // Physical Review E – 2014. – Т. 89 – № 1 – С.12113.

87. Willcox J.A.L. Molecular dynamics study of water flow across multiple layers of pristine, oxidized, and mixed regions of graphene oxide / Willcox J.A.L., Kim H.J. // The Journal of Physical Chemistry C – 2017. – Т. 121 – № 42 – С.23659–23668.

88. Algara-Siller G. Square ice in graphene nanocapillaries / Algara-Siller G., Lehtinen O., Wang F.C., Nair R.R., Kaiser U., Wu H.A., Geim A.K., Grigorieva I. V // Nature – 2015. – Т. 519 – № 7544 – С.443.

89. Talyzin A. V. Colossal pressure-induced lattice expansion of graphite oxide in the presence of water / Talyzin A. V., Solozhenko V.L., Kurakevych O.O., Szabó T., Dékány I., Kurnosov A., Dmitriev V. // Angewandte Chemie – 2008. – Т. 47 – № 43 – С.8268–8271.

90. <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Category?view=html&All+values.x=80&All+values.y=11>.

91. Вертц Д. Теория и практические приложения метода ЭПР / Д. Вертц, Д. Болтон – М.: Мир, 1975. – 548с.

92. Bardeleben H.J. Von Spins and microstructure of hydrogenated amorphous carbon: A multiple frequency electron paramagnetic resonance study / Bardeleben H.J. Von, Cantin J.L., Zeinert A., Racine B., Zellama K., Hai P.N. // Applied Physics Letters – 2001. – Т. 78 – № 19 – С.2843–2845.

93. Barklie R.C. An EPR study of defects in hydrogenated amorphous carbon thin

films / Barklie R.C., Collins M., Cuniffe J., Suva S.R.P. // *Diamond and Related Materials* – 1998. – T. 7 – № 6 – C.864–868.

94. Barklie R. EPR linewidth variation, spin relaxation times, and exchange in amorphous hydrogenated carbon / Barklie R., Collins M., Silva S. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2000. – T. 61 – № 5 – C.3546–3554.

95. Barklie R.C. Characterisation of defects in amorphous carbon by electron paramagnetic resonance / Barklie R.C. // *Diamond and Related Materials* – 2003. – T. 12 – № 8 – C.1427–1434.

96. Chauvet O. Magnetic anisotropies of aligned carbon nanotubes / Chauvet O., Forro L., Bacsá W., Ugarte D., Doudin B., Heer W.A. De // *Physical Review B* – 1995. – T. 52 – № 10 – C.6953–6966.

97. Dasgupta D. Bands and gap states from optical absorption and electron-spin-resonance studies on amorphous carbon and amorphous hydrogenated carbon films / Dasgupta D., Demichelis F., Pirri C.F., Tagliaferro A. // *Physical Review B* – 1991. – T. 43 – № 3 – C.2131–2135.

98. Garaj S. Electronic properties of carbon nanohorns studied by ESR / Garaj S., Thien-Nga L., Gaal R., Forró L., Takahashi K., Kokai F., Yudasaka M., Iijima S., Iijima S. // *Physical Review B* – 2000. – T. 62 – № 24 – C.17115–17119.

99. Kosaka M. Annealing effect on carbon nanotubes. An ESR study / Kosaka M., Ebbesen T.W., Hiura H., Tanigaki K. // *Chemical Physics Letters* – 1995. – T. 233 – № 1–2 – C.47–51.

100. Robertson J. Amorphous carbon / Robertson J. // *Advances in Physics* – 1986. – T. 35 – C.317–374.

101. Wagoner G. Spin Resonance of Charge Carriers in Graphite / Wagoner G. // *Physical Review* – 1960. – T. 118 – C.647–653.

102. Anderson P.W. G Factors and Spin-Lattice Relaxation of Conduction Electrons. Vol. 14 / Anderson P.W., Hidesima T., Iwayanagi S., Jarrett H.S., Okano K., Saito N., Yafet Y. // *Solid State Physics (Academic Press)* – 1963. – T. 14 – C.1–98.

103. Tanaka K. Electron-spin-resonance studies of pristine and heavily doped polyacenic materials / Tanaka K., Koike T., Yamabe T. // *Physical Review B* – 1987. – T. 35 – № 16 – C.8368–8373.

104. Hoinkis M. Paramagnetic centers of amorphous carbon thin films: Influence of hydrogen content and O₂ permeation / Hoinkis M., Tober E.D., White R.L., Crowder M.S. // *Applied Physics Letters* – 1992. – T. 61 – № 22 – C.2653–2655.
105. Panich A.M. Paramagnetic Impurities in Graphene Oxide / Panich A.M., Shames A.I., Sergeev N.A. // *Applied Magnetic Resonance* – 2013. – T. 44 – № 1–2 – C.107–116.
106. Ciric L. Size dependence of the magnetic response of graphite oxide and graphene flakes - an electron spin resonance study / Ciric L., Sienkiewicz A., Djoki D.M., Smajda R., Magrez A., Kaspar T., Nesper R., Forro L. // *Physica Status Solidi (B) Basic Research* – 2010. – T. 247 – № 11–12 – C.2958–2961.
107. Majchrzycki. Magnetic centres in functionalized graphene / Majchrzycki, Augustyniak-Jabłokow M.A., Strzelczyk R., Maćkowiak M. // *Acta Physica Polonica A* – 2015. – T. 127 – № 2 – C.540–542.
108. Danilenko A.M. Intercalation Compounds of Fluorographite and Graphite Oxide with Spin Probes / Danilenko A.M., Boguslavsky E.G., Nadolinny V.A., Gromilov S.A., Grigor'ev I.A., Rejerse E. // *Applied Magnetic Resonance* – 2003. – T. 24 – № 2 – C.225–232.
109. Pham C. V. Charge transfer and surface defect healing within ZnO nanoparticle decorated graphene hybrid materials / Pham C. V., Repp S., Thomann R., Krueger M., Weber S., Erdem E. // *Nanoscale* – 2016. – T. 8 – № 18 – C.9682–9687.
110. Pham C. V. Comparative electron paramagnetic resonance investigation of reduced graphene oxide and carbon nanotubes with different chemical functionalities for quantum dot attachment / Pham C. V., Krueger M., Eck M., Weber S., Erdem E. // *Applied Physics Letters* – 2014. – T. 104 – № 13 – C.2–7.
111. Эмануэль Н.М. Электронный парамагнитный резонанс Москва: Московского Университета, 1985. – 1–51с.
112. Chumakova N.A. Rotational and Translational Mobility of Nitroxide Spin Probes in Ionic Liquids and Molecular Solvents / Chumakova N.A., Pergushov V.I., Vorobiev A.K., Kokorin A.I. // *Applied Magnetic Resonance* – 2010. – T. 39 – № 4 – C.409–421.
113. Sistovaris N. Mobility of SiO₂ surface compounds: ESR line shapes of nitroxide spin labels / Sistovaris N., Riede W.O., Sillescu H. // *Berichte der Bunsengesellschaft für*

physikalische Chemie – 1975. – T. 79 – № 10 – C.882–889.

114. Stoesser R. ESR spin probes in ionic liquids / Stoesser R., Herrmann W., Zehl A., Strehmel V., Laschewsky A. // ChemPhysChem – 2006. – T. 7 – № 5 – C.1106–1111.

115. Todd A.P. ESR Spectra Reflect Local and Global Mobility in a Short Spin-Labeled Peptide throughout the α -Helix $\rightarrow$ Coil Transition / Todd A.P., Millhauser G.L. // Biochemistry – 1991. – T. 30 – № 22 – C.5515–5523.

116. Zlatanov I. Effect of insulin and glucagon on the mobility of ESR-probes incorporated in rat liver plasma membranes / Zlatanov I., Maltzeva E., Borovok N., Spassov V. // Int. J. Biochem. – 1993. – T. 25 – № 7 – C.971–977.

117. Chumakova N.A. Molecular orientational order of nitroxide radicals in liquid crystalline media / Chumakova N.A., Yankova T.S., Fairfull-Smith K.E., Bottle S.E., Vorobiev A.K. // The Journal of Physical Chemistry B – 2014. – T. 118 – № 20 – C.5589–5599.

118. Vorobiev A.K. Orientation distribution function and order parameters of oriented spin probe as determined by EPR spectroscopy / Vorobiev A.K., Yankova T.S., Chumakova N.A. // Chemical Physics – 2012. – T. 409 – C.61–73.

119. Vorobiev A.K. Nitroxides—Theory, Experiment and Applications / под ред. A.J. Kokorin. Rijeka: InTech, 2012. – 57–112c.

120. Cassol R. Chain dynamics and the simulation of electron spin resonance spectra from oriented phospholipid membranes / Cassol R., Ge M.-T., Ferrarini A., Freed J.H. // The Journal of Physical Chemistry B – 1997. – T. 101 – № 43 – C.8782–8789.

121. Barnes J. Dynamics and ordering in mixed model membranes of dimyristoylphosphatidylcholine and Dimyristoylphosphatidylserine: A 250-GHz Electron Spin Resonance Study Using Cholestane / Barnes J., Freed J. // Biophysical Journal – 1998. – T. 75 – № March – C.2532–2546.

122. Budil D.E. Nonlinear-Least-Squares Analysis of Slow-Motion EPR Spectra in One and Two Dimensions Using a Modified Levenberg–Marquardt Algorithm / Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed // J. Magn. Reson. Ser. A – 1996. – T. 120 – C.155–189.

123. Freed J.H. In Spin Labeling: Theory and Applications / editor L.J. Berliner. New York: Plenum Press, 1976. – 53c.

124. Schneider, D. J.; Freed J.H. In Biological Magnetic Resonance / editor L.J. Berliner. New York: Plenum Press, 1989. – 1–6с.
125. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
126. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия. Методическая разработка. // 2009. – 42с.
127. CRC Handbook of Chemistry and Physics // editor David R. Lide. – CRC Press, 1996. 77th edition– 2496с.
128. Griffith O.H. Lipid spin labels in biological membranes / Griffith O.H., Jost P.C. // Spin Labeling Theory and Applications – 1976. – Т. 1 – С.453–523.
129. Lebedev Y.S. Investigation of spin labels and probes by millimeter band EPR Springer, 1992. – 227–278с.
130. Dennis Jr J.E. Algorithm 573: NL2SOL—an adaptive nonlinear least-squares algorithm / Dennis Jr J.E., Gay D.M., Welsch R.E. // ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS) – 1981. – Т. 7 – № 3 – С.369–383.
131. Vorobiev A.K. Spin Probe Determination of Molecular Orientation Distribution and Rotational Mobility in Liquid Crystals: Model-Free Approach / Vorobiev A.K., Bogdanov A. V., Yankova T.S., Chumakova N.A. // The Journal of Physical Chemistry B – 2019. – Т. 123 – № 27 – С.5875–5891.
132. Korobov M.V. Sorption of polar organic solvents and water by graphite oxide: Thermodynamic approach / Korobov M.V., Talyzin A.V., Rebrikova A.T., Shilayeva E.A., Avramenko N.V., Gagarin A.N., Ferapontov N.B. // Carbon – 2016. – Т. 102 – С.297–303.
133. Talyzin A.V. Delamination of graphite oxide in a liquid upon cooling / Talyzin A.V., Klechikov A., Korobov M., Rebrikova A.T., Avramenko N.V., Gholami M.F., Severin N., Rabe J.P. // Nanoscale – 2015. – Т. 7 – № 29 – С.12625–12630.
134. Klechikov A. Multilayered intercalation of 1-octanol into Brodie graphite oxide / Klechikov A., Sun J., Baburin I.A., Seifert G., Rebrikova A.T., Avramenko N.V., Korobov M.V., Talyzin A.V. // Nanoscale – 2017. – Т. 9 – № 20 – С.6929–6936.
135. Talyzin A. V Temperature dependent structural breathing of hydrated graphite oxide in H₂O / Talyzin A. V, Luzan S.M., Szabo T. // Carbon – 2011. – Т. 49 – С.1894–1899.

136. Floriano W.B. Dielectric Constant and Density of Water as a Function of Pressure at Constant Temperature / Floriano W.B., Antonio M., Nascimento C. // Brazilian Journal of Physics – 2004. – T. 34 – № 1 – C.38–41.

137. Barklay K. Reports. Structure of Ice VI / Barklay K. // Science – 1965. – T. 150 – C.205–209.

138. Livingston H.K. The cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces / Livingston H.K. // Journal of Colloid Science – 1949. – T. 4 – № 5 – C.447–458.

139. McClellan A.L. Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces / McClellan A.L., Harnsberger H.F. // Journal of Colloid and Interface Science – 1967. – T. 23 – № 4 – C.577–599.

140. Klechikov A. Graphite oxide swelling in molten sugar alcohols and their aqueous solutions / Klechikov A., You S., Lackner L., Sun J., Iakunkov A., Rebrikova A., Korobov M., Baburin I., Seifert G., Talyzin A.V. // Carbon – 2018. – T. 140 – C.157–163.

141. Iakunkov A. Swelling of graphene oxide membranes in alcohols: effects of molecule size and air ageing / Iakunkov A., Sun J., Rebrikova A., Korobov M., Klechikov A., Vorobiev A., Boulanger N., Talyzin A. V // J. Mater. Chem. A – 2019. – T. 7 – C.11331–11337.

142. Amadei C.A. How to increase the signal-to-noise ratio of graphene oxide membrane research / Amadei C.A., Vecitis C.D. // J. Phys. Chem. Lett. – 2016. – T. 7 – № 19 – C.3791–3797.

143. Chumakova N.A. Properties of Graphite Oxide Powders and Membranes as Revealed by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy / Chumakova N.A., Rebrikova A.T., Talyzin A.V., Paramonov A., Vorobiev A.K., Korobov M.V. // J. Phys. Chem. C – 2018. – T. 122 – № 39 – C.22750–22759.

144. Bruno G. V Estimating Slow-Motional Rotational Correlation Times for Nitroxides by Electron Spin Resonance / Bruno G. V, Goldman S.A., Bruno G. V, Freed J.H. // The Journal of Physical Chemistry – 1972. – T. 3385 – № 1971 – C.1858–1860.

145. Ottaviani M.F. TEMPO radicals as EPR probes to monitor the adsorption of different species into X - zeolite / Ottaviani M.F., Garcia-Garibay M., Turro N.J. //

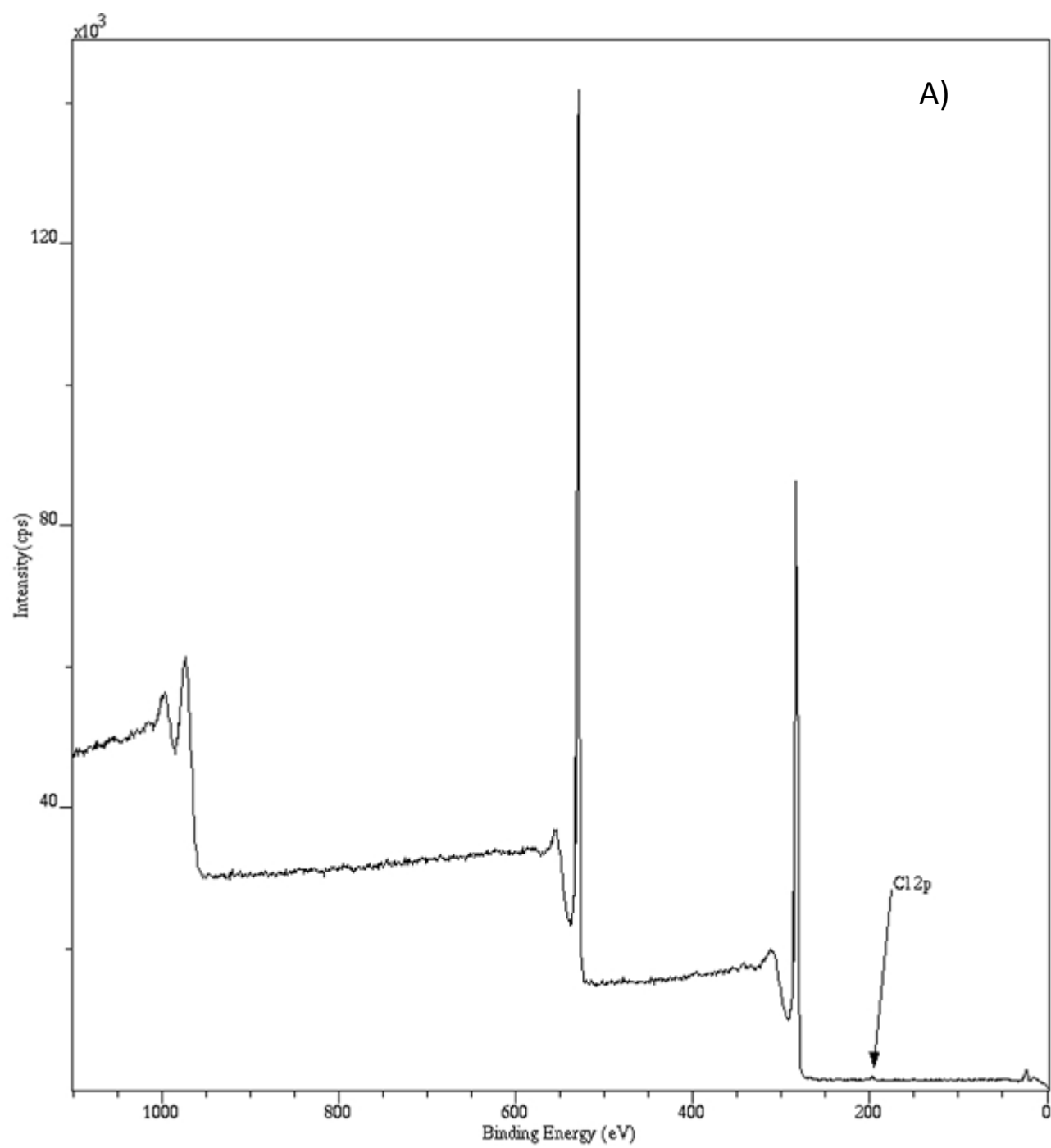
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects – 1993. – T. 72 – C.321–332.

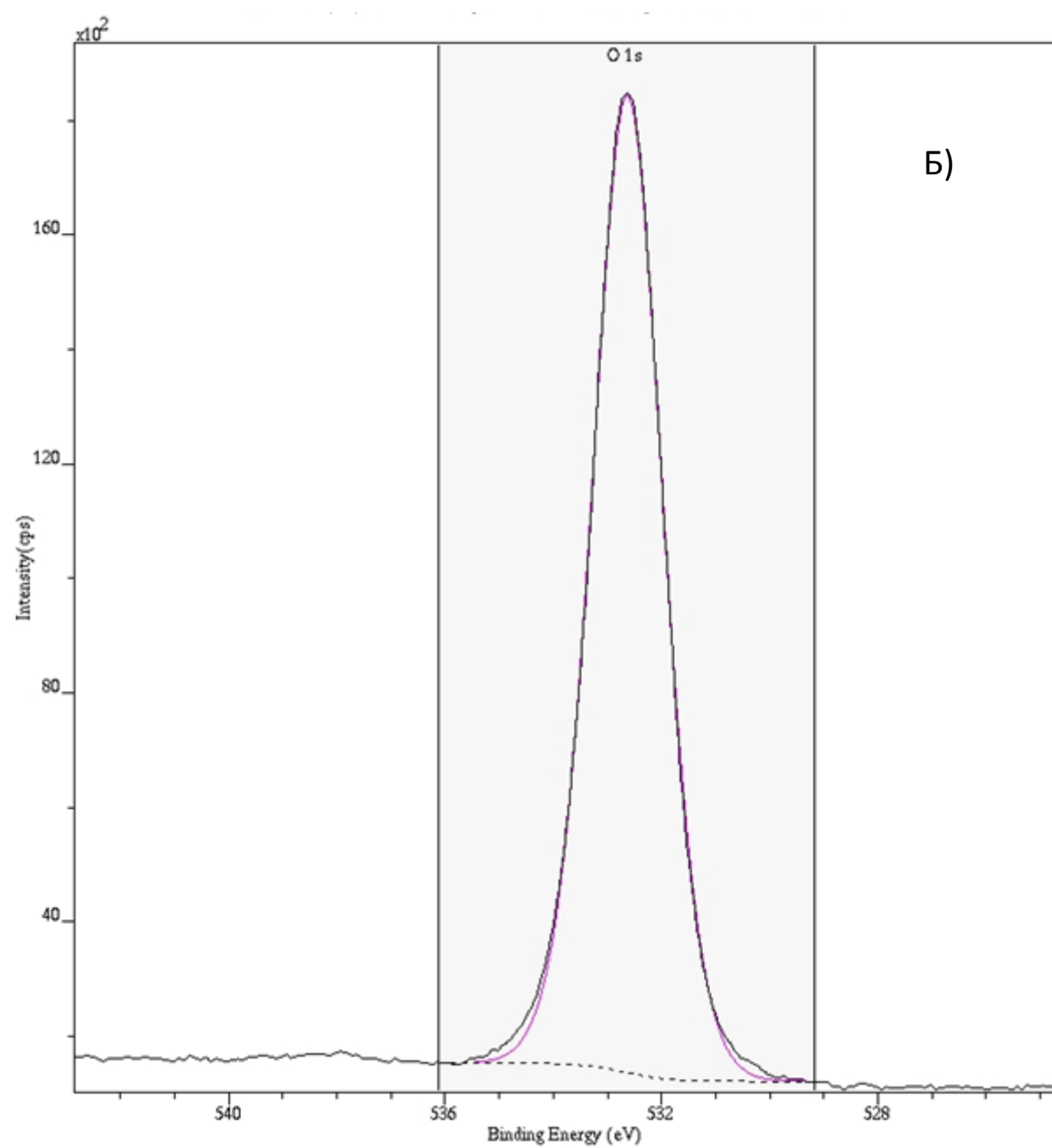
Приложение

Приложение А

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

На рисунках А1 и А2 представлены результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов В-GO3 и В-GO4. Анализ образцов был проведен на химическом факультете университета Умео, Швеция. Спектры были зарегистрированы при помощи электронного спектрометра Kratos Axis Ultra, оснащенного детектором линии задержки. Для анализа использовались монохромированный источник Al KR мощностью 150 Вт, гибридная линзовая система с магнитной линзой, обеспечивающая площадь анализа 0,3 мм*0,7 мм, и нейтрализатор заряда. Шкала энергии связи (эВ) была скорректирована относительно линии C1s алифатического углерода, установленной на уровне 285,0 эВ. Положения пиков C1s были взяты из [31].





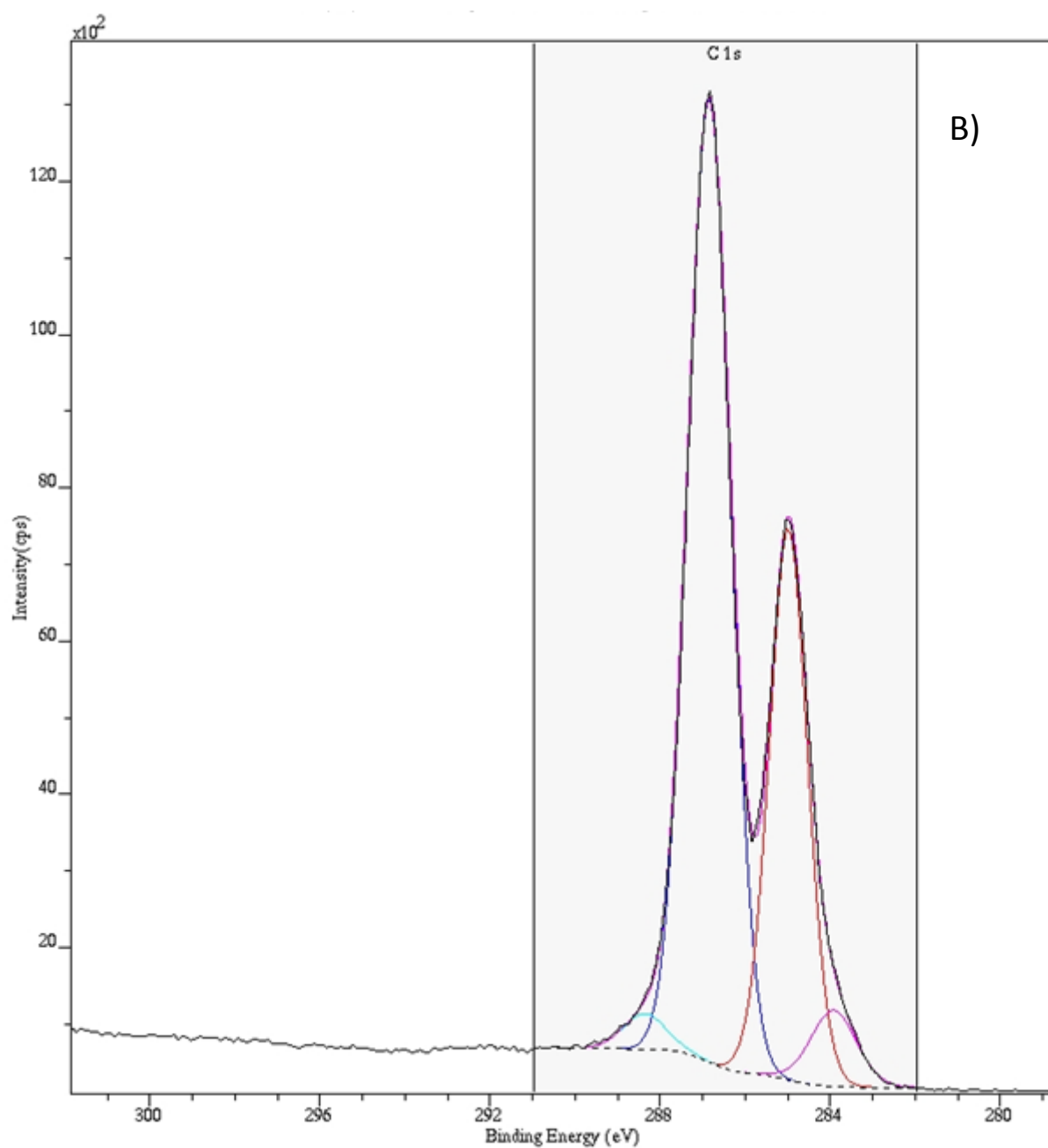
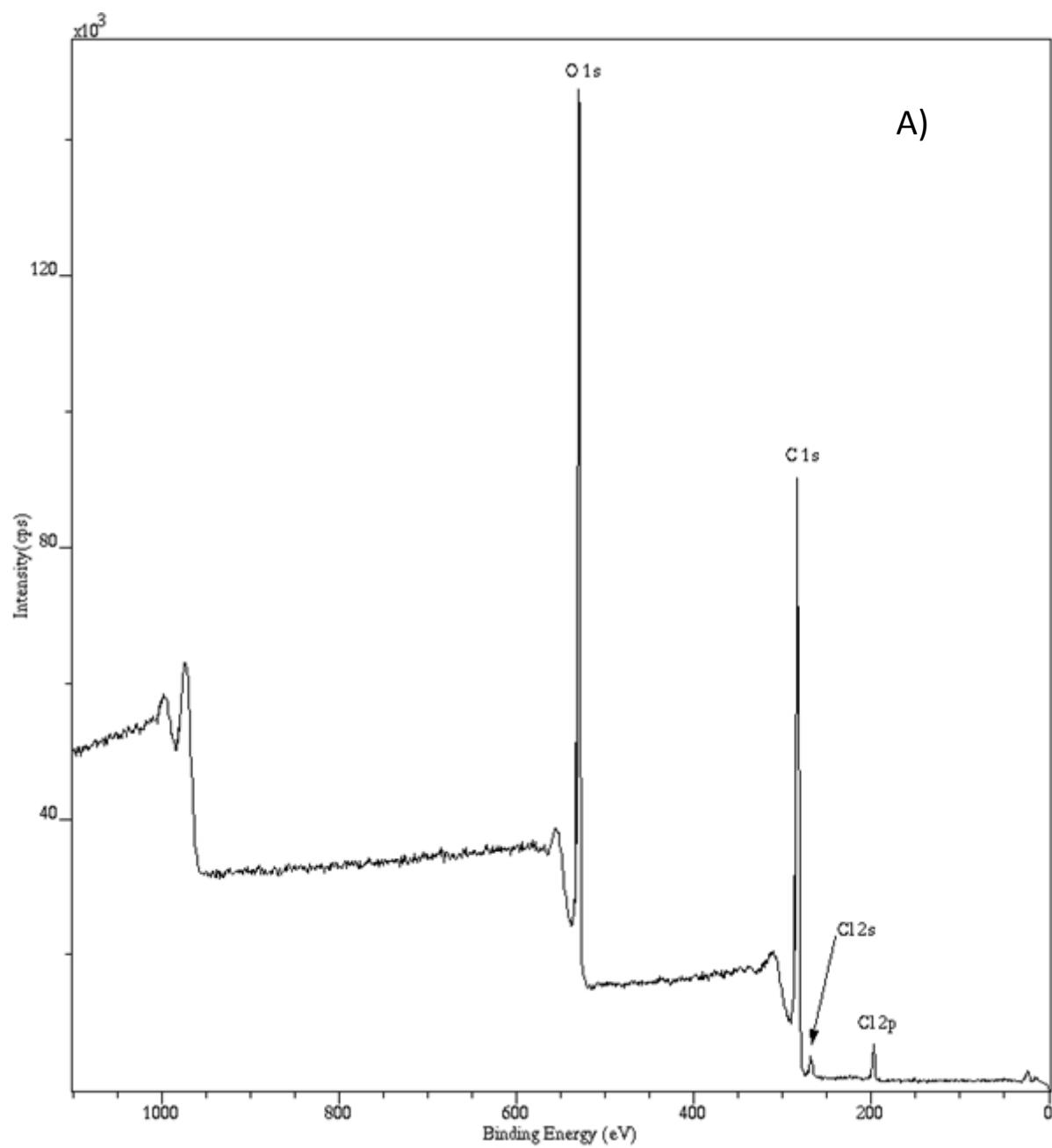


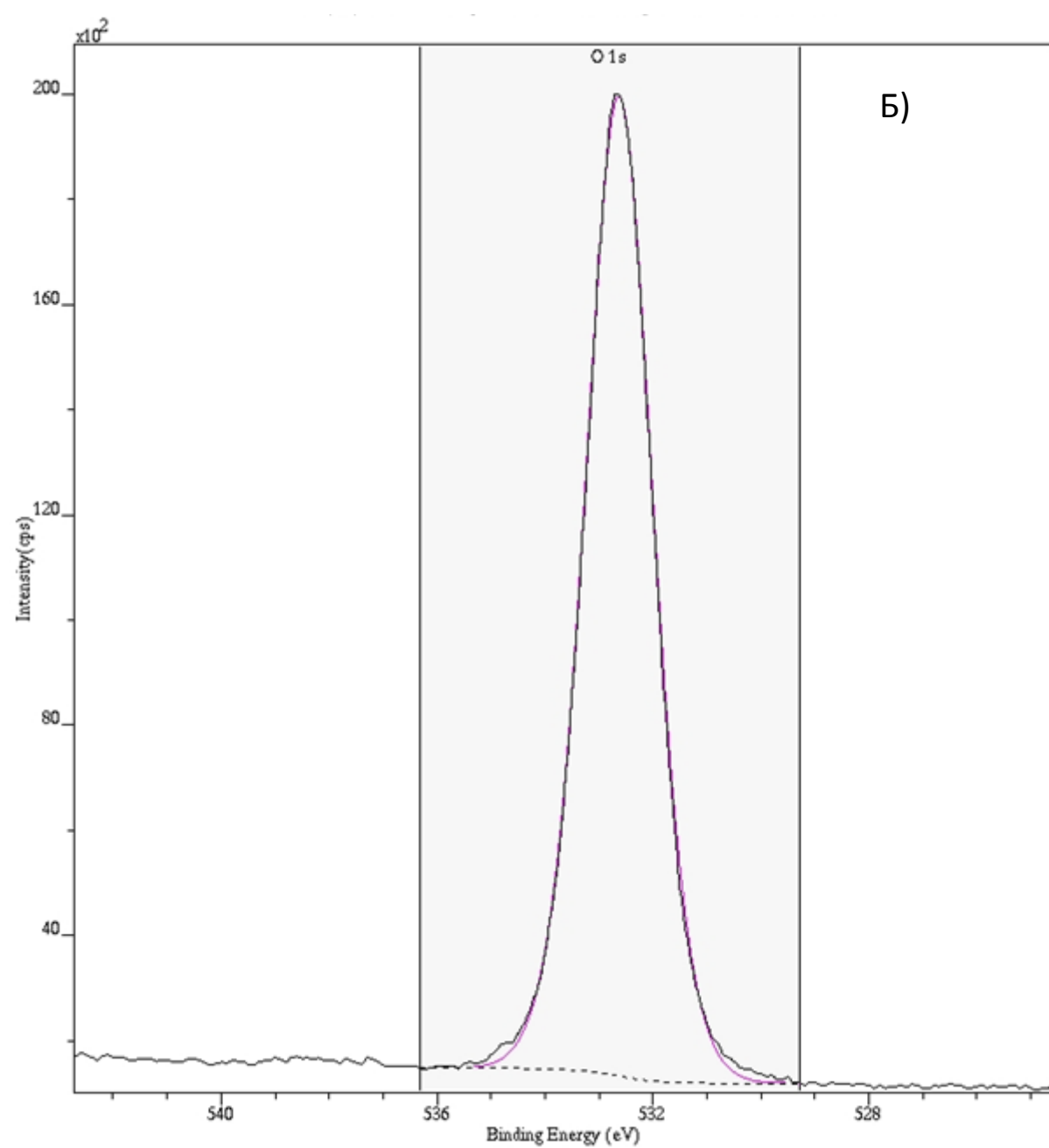
Рисунок А1. Спектры РФЭС образца В-GO4, окисленного по одной ступени.
А) Спектр РФЭС; Б) пик O1s; В) пик C 1s

Таблица А1. Результаты анализа РФЭС образца В-GO4

Положение	Энергия связи, эВ	Возможное соотношение	Полуширина на полувысоте, эВ	Интенсивность, %	C:O
C 1s	283,9	Неокисленные области	1,25	3,82	2,80
	285	C-C	1,05	22,96	

	286,9	C-OH	1,15	45,25	
	288,4	HO-C=O	1,15	1,65	
				Bcero:73,68	
O 1s	532,6		1,5	26,32	





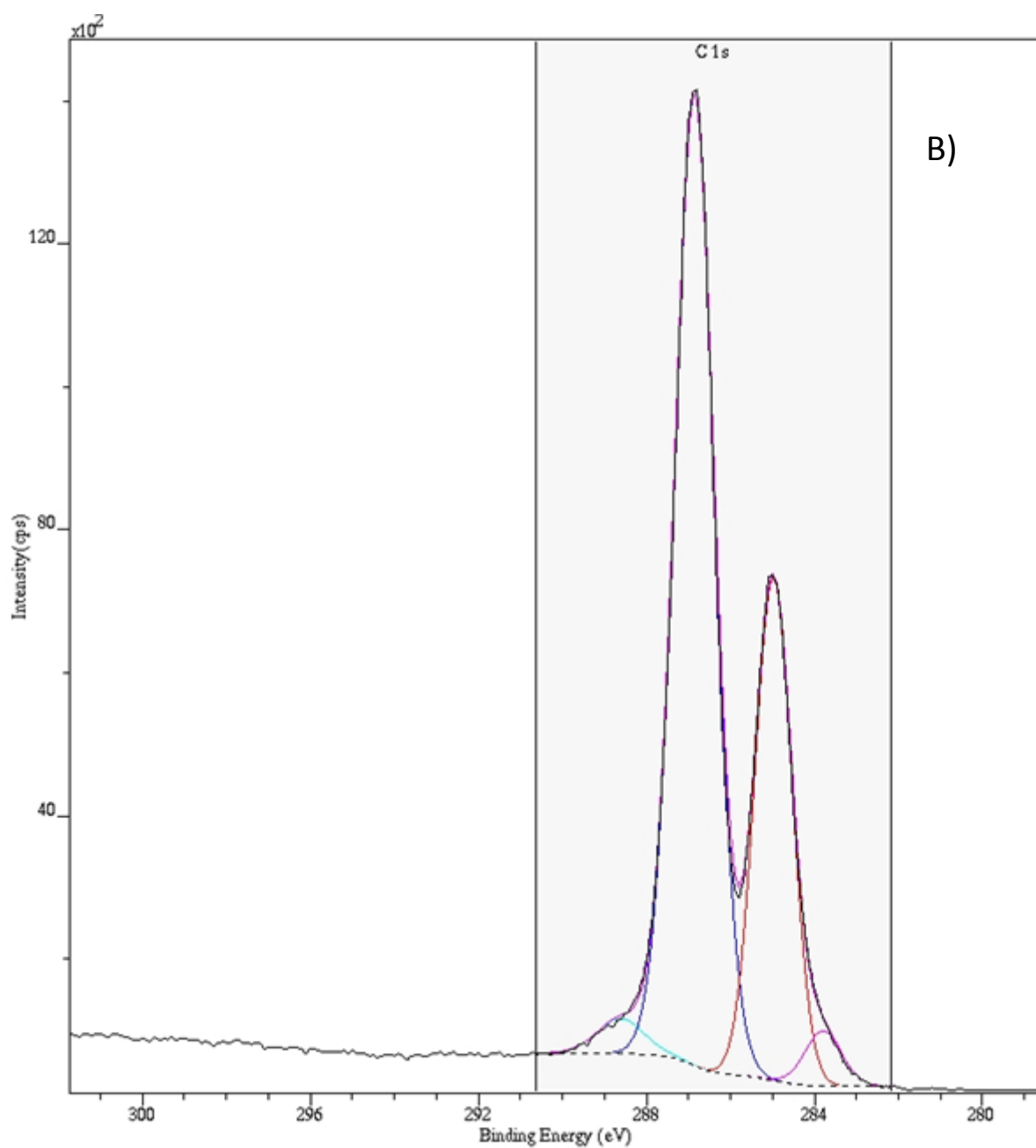


Рисунок А2. Спектры РФЭС образца В-GOЗ, окисленного по двум ступеням.
А) Спектр РФЭС; Б) пик O1s; В) пик C 1s.

Таблица А2. Результаты анализа РФЭС образца В-GO3

Положение	Энергия связи, эВ	Возможное соотношение	Полуширина на полувысоте, эВ	Интенсивность, %	C:O
C 1s	283,8	Неокисленные графитовые области	1	2,34	2,6
	285	C-C	1	21,5	
	287	C-OH	1,1	45,47	
	289	HO-C=O	1,3	1,91	
				Всего: 71.22	
O 1s	532,6		1,45	27,53	

Приложение Б

Результаты элементного состава образцов были получены на спектрометре индуктивно связанной плазмы Agilent 720 (Австралия) с аксиальным обзором плазмы.

Таблица Б1. Элементный состав образцов оксида графита по данным ИСП.

Образец	ω масс. %									
Элемент	S	P	Al	B	Ba	Fe	Co	Cr	Cu	Mn
H-GO1	1,63	0,060	0,005	0,001	0,001	0,118	0,0003	0,001	0,010	0,002
H-GO4	1,10	0,021	0,022	0,004	0,021	0,045	<	<	0,002	0,016
B-GO1	0,011	0,003	0,009	0,001	0,001	0,021	<	<	0,0013	0,0001
B-GO5	0,007	0,003	0,039	0,002	0,005	0,009	<	<	0,0002	0,001

Образец	ω масс. %									
Элемент	Mo	Ni	Si	Sr	Ti	Na	W	Zn	Ca	K
H-GO1	0,0002	0,0120	0,053	0,001	0,001	0,058	0,001	0,096	0,519	0,021
H-GO4	0,0008	0,0049	0,142	<	0,002	0,084	0,002	0,009	<	0,073
B-GO1	0,0008	0,0005	0,136	<	0,001	0,037	<	0,002	0,077	0,012
B-GO5	<	<	0,126	<	0,004	0,011	0,001	0,001	0,018	0,004

Знак “<” означает, что содержание элемента меньше 0,001 масс%. Обозначения образцов взяты из таблицы 2.1 основного текста.

Приложение В

Температурные зависимости межплоскостных расстояний в системах В-GO-нормальный спирт. Зависимости снимались в образцах в присутствии избытка растворителя. При каждой температуре достигнута равновесная сорбция.

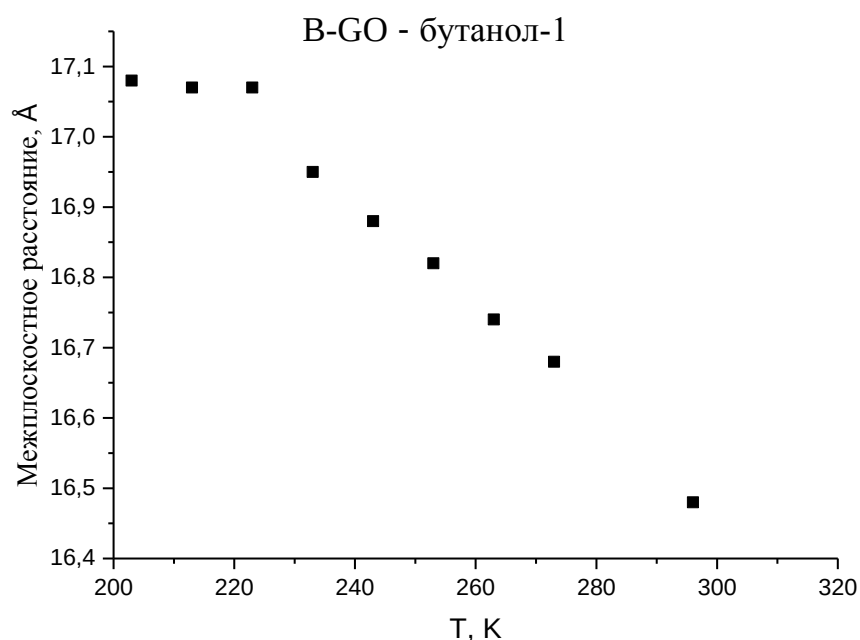


Рисунок В1. Температурная зависимость межплоскостного расстояния в системе В-GO-бутанол-1

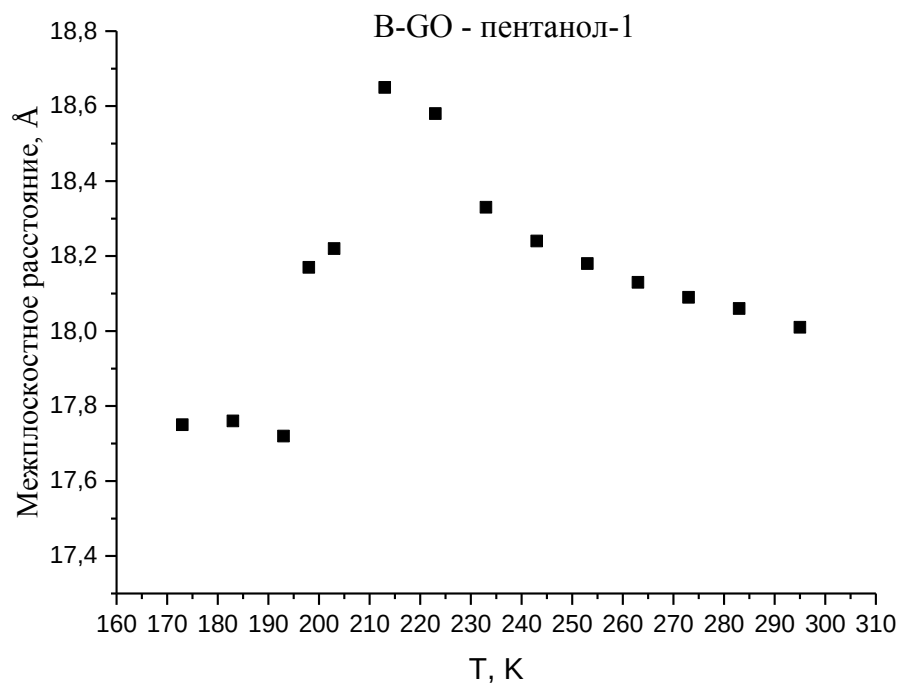


Рисунок В2. Температурная зависимость межплоскостного расстояния в системе В-GO-пентанол-1.

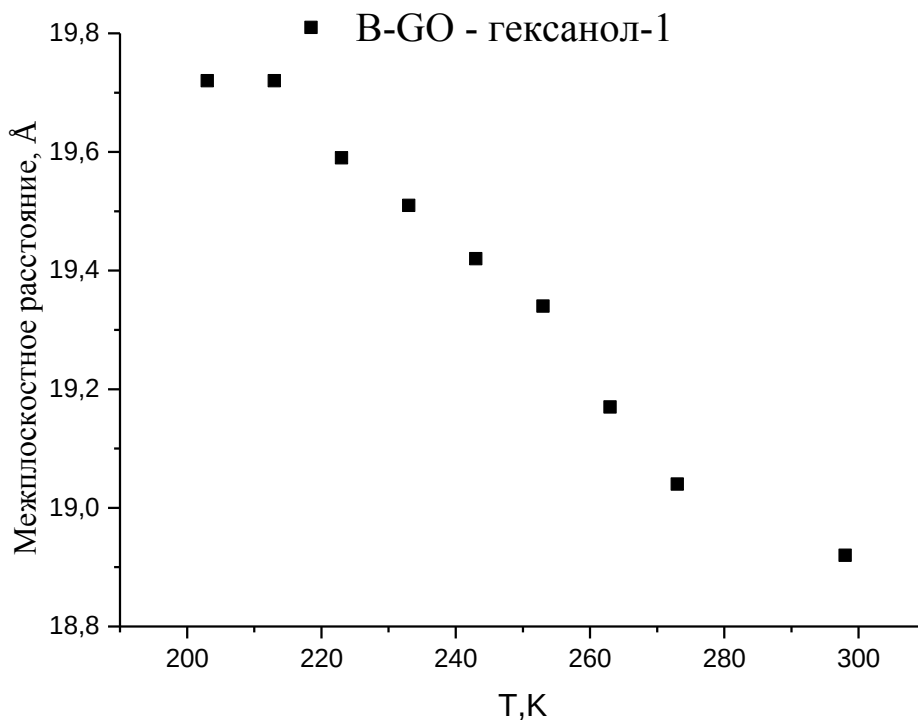


Рисунок В3. Температурная зависимость межплоскостного расстояния в системе В-GO-гексанол-1.

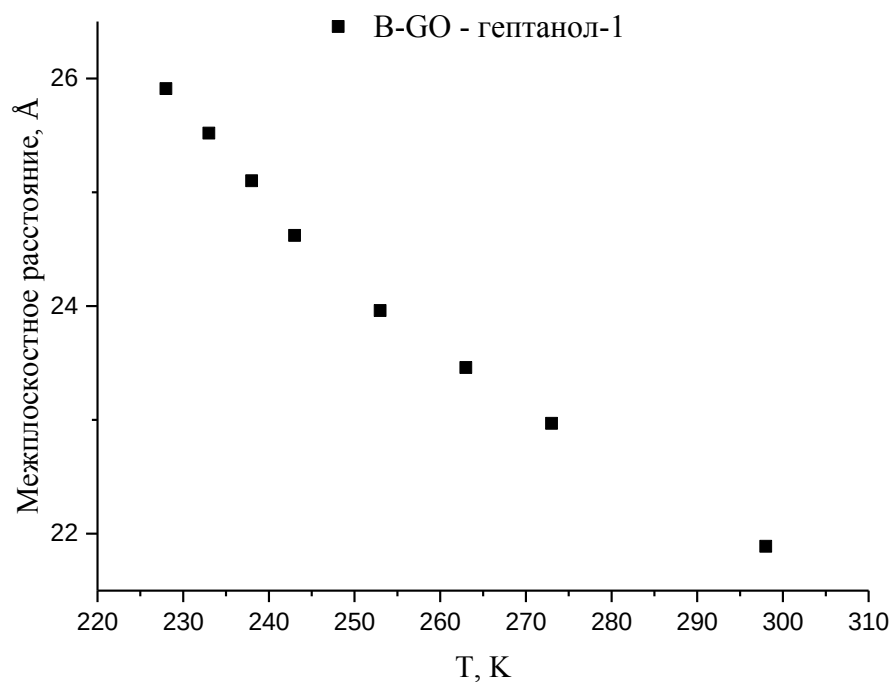


Рисунок В4. Температурная зависимость межплоскостного расстояния в системе В-GO-гептанол-1.

Приложение Г

Межплоскостные расстояния в системах В-GO-нормальный спирт при вакуумной откачке при давлении 10^{-4} бар.

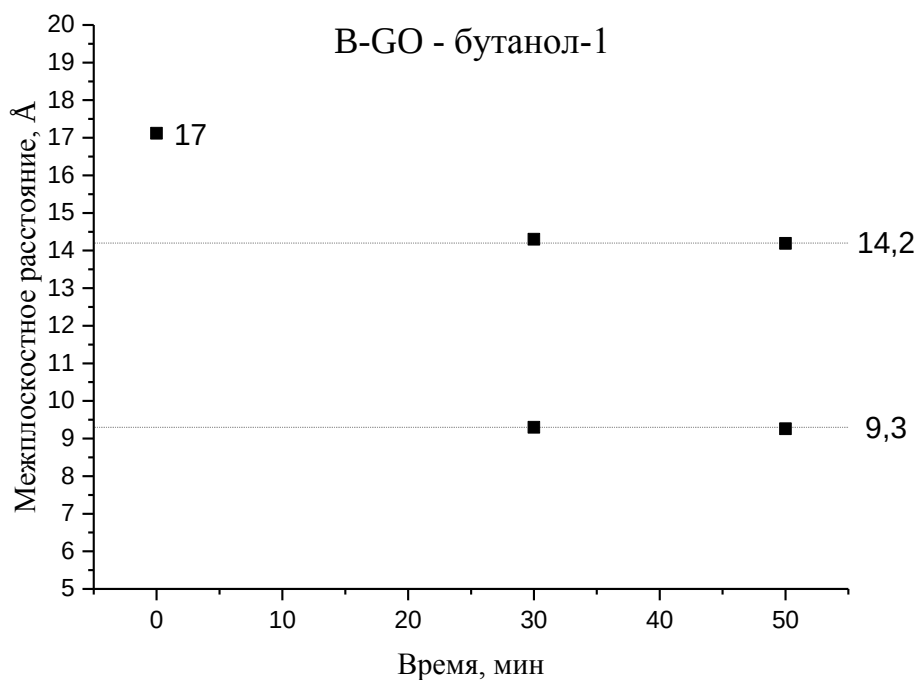


Рисунок Г1. Межплоскостные расстояния в системе В-GO – бутанол-1 при вакуумной откачке (давление 10^{-4} бар, температура 24°C)

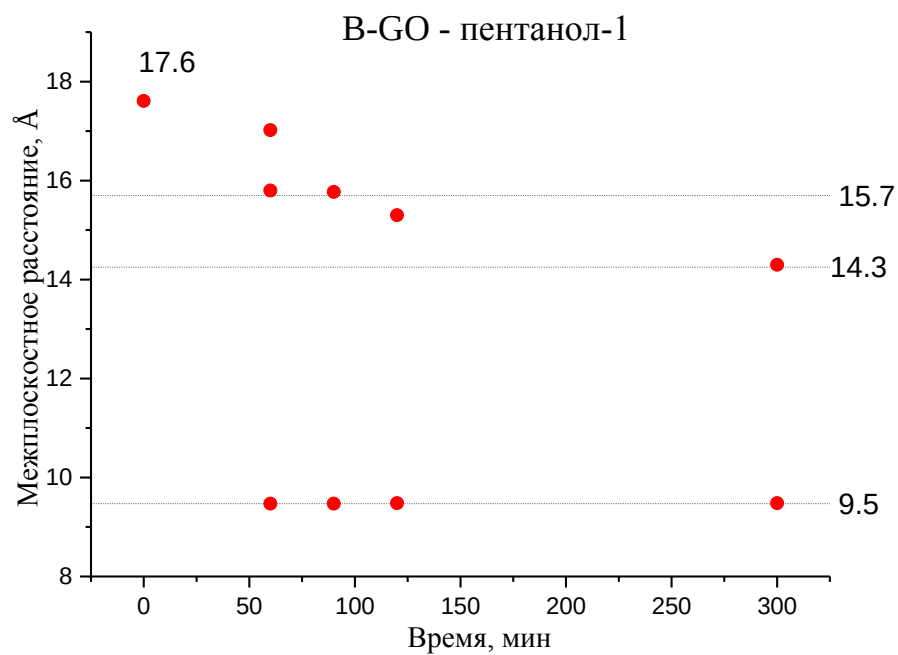


Рисунок Г2. Межплоскостные расстояния в системе В-GO – пентанол-1 при вакуумной откачке (давление 10^{-4} бар, температура 24°C)

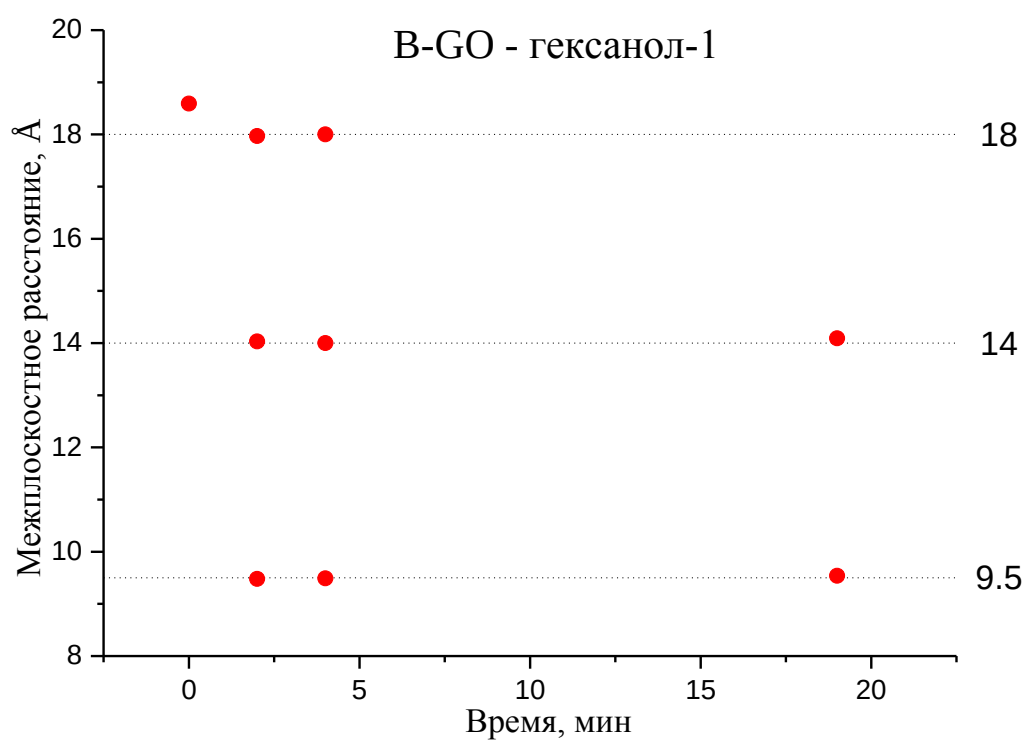


Рисунок Г3. Межплоскостные расстояния в системе В-GO – гексанол-1 при вакуумной откачке (давление 10^{-4} бар, температура 24°C)