

КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*На правах рукописи*



**Димиев Айрат Маратович**

**ОКСИД ГРАФЕНА: МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ,  
СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.21 – Химия твердого тела  
02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Казань – 2022

Работа выполнена в химическом институте имени А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

**Официальные оппоненты: *Коробов Михаил Валерьевич***

*доктор химических наук, профессор, Московский государственный университет имени*

*М.В. Ломоносова, кафедра физической химии*

***Образцов Александр Николаевич,***

*доктор физико-математических наук, профессор, Московский государственный университет имени*

*М.В. Ломоносова, кафедра физики полимеров и кристаллов*

***Насибуллин Альберт Галийевич,***

*доктор технических наук, профессор РАН,*

*Сколковский институт науки и технологий*

Защита диссертации состоится «17» июня 2022 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 3, аудитория 337.

Е-mail: [AMDimiev@kpfu.ru](mailto:AMDimiev@kpfu.ru) (А.М. Димиев, соискатель),  
[eremina@inorg.chem.msu.ru](mailto:eremina@inorg.chem.msu.ru), [ea\\_er@mail.ru](mailto:ea_er@mail.ru) (Е.А. Еремина, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/442642849/>.

Автореферат разослан « 14 » апреля 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Е.А. Еремина

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность и степень разработанности темы**

Графит является химически инертным материалом, реагируя с ограниченным кругом веществ в весьма специфических условиях. Воздействуя на графит сильными окислителями в растворах концентрированных кислот, его можно окислить вплоть до состояния углекислого газа. В промежутке между этими двумя крайними состояниями, при определенных условиях, графит превращается в относительно стабильное производное, называемое оксидом графита, либо оксидом графена (ОГ). ОГ это уникальный материал, который еще сохраняет целостность и отчасти кристаллическую структуру двумерных листов графена, но в отличие от последнего обладает повышенной реакционной способностью. Областью исследований данной работы является комплекс сложных последовательных трансформаций, происходящих с графитом в окислительных кислотных средах, включая превращение в состояние ОГ. Объектом исследований является сам ОГ с точки зрения его структуры и химических свойств.

Исследования в области ОГ имеют долгую и очень интересную историю. Работы с этим материалом начались в 20-х годах прошлого века, и были наиболее активны в период 1930 – 1970 годов. Открытие уникальных свойств графена в 2004 году К. Новоселовым и А. Геймом придало развитию этой области новый мощный импульс. Начиная с 2006 года было убедительно продемонстрировано успешное применение ОГ для решения широкого спектра практических задач, начиная от материала электродов в альтернативной энергетике и заканчивая полимерными композитами и селективными мембранами. В то же время, подавляющее большинство работ носило и продолжает носить прикладной характер. С точки зрения фундаментальной науки, до сих пор остается множество открытых вопросов касательно структуры и химии ОГ, зачастую очень важных. В частности, до наших работ оставался во многом непонятен механизм образования ОГ при его синтезе окислением графита. Одновременно с этим, наблюдаемое химическое поведение ОГ в водных средах, включая взаимодействие с солями металлов, трудно объяснить с точки зрения общепринятой структурной модели.

В процессе синтеза ОГ из графита, важным полупродуктом реакции, в значительной степени определяющим структуру и свойства конечного продукта, являются интеркаляционные соединения графита (ИСГ) с серной или азотной кислотой. ИСГ представляют и самостоятельный интерес, обладая рядом уникальных физических свойств, не присущих исходным веществам. ИСГ имеют историю исследований

почти столь же длинную, как и ОГ. Особенно бурно эта область развивалась во второй половине 20 века, после того как в ИСГ было обнаружено свойство сверхпроводимости. На сегодняшний день синтезированы и описаны ИСГ с не одним десятком разных веществ. Однако, многие вопросы в этой области остаются открытыми по сегодняшний день, среди которых наиболее интригующим является механизм взаимных переходов интеркаляционных соединений графита разных порядков друг в друга. В то же время, функционирование анода литий-ионных аккумуляторов полностью основано именно на этих процессах.

Касательно самого ОГ, на текущий момент в литературе накопились неразрешимые противоречия между наиболее популярной и общепризнанной на сегодняшний день структурной моделью Лерфа-Клиновски (ЛК) с одной стороны, и реальным химическим поведением ОГ с другой. Необходимо отметить, что данная модель, по удивительному стечению обстоятельств, по сути дела похоронила высокопрофессиональные работы и выводы ученых середины 20 века, о которых сегодня мало кто вспоминает. Так называемый «хайп», возникший вокруг графена в 2006 – 2012 годах, породил в литературе, связанной с ОГ, огромное множество ошибочных воззрений, среди которых неправильная интерпретация спектров является самым невинным заблуждением. Ошибки в интерпретации экспериментальных данных тормозят развитие данного направления, и требуют немедленной коррекции. Одновременно с этим, на данный момент назрела острая необходимость обобщения накопленных за последнее десятилетие экспериментальных данных, их осмысления и интерпретации с точки зрения основ классических разделов фундаментальной науки.

### **Цель работы**

Цель данной работы заключалась в исследовании механизма последовательной трансформации графита в серию промежуточных и конечных продуктов в окислительных кислотных средах, а также в изучении структуры и химии оксида графена в целом ряде процессов, начиная от возникновения кислородных групп при его синтезе из графита, трансформации этих групп в процессе его взаимодействия с водой, а также при взаимодействии ОГ с солями металлов в водных средах. В качестве отдельной цели следует выделить исследование взаимных переходов ИСГ разных порядков друг в друга.

Для достижения этих целей решались следующие **конкретные задачи**:

- Разработка метода мониторинга реакций интеркаляции графита и взаимных превращений ИСГ разных порядков друг в друга в режиме реального времени.

Исследование механизма взаимных переходов ИСГ разных порядков друг в друга с использованием вновь разработанного метода.

- Исследование механизма образования ОГ при окислении графита по методу Хаммерса посредством непосредственного мониторинга протекания реакции в режиме реального времени методами оптической микроскопии, микроскопии комбинационного рассеяния света, и рентгеновской дифракции.
- Изучение и интерпретация механизма окислительного продольного раскрытия многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ).
- Изучение протекания реакции окисления графита в растворах серной кислоты с разным содержанием воды, и понимание роли воды в этом процессе.
- Исследование процесса обратимости образования кислородных групп на платформе графена при окислении графита.
- Исследование химической структуры исходного оксида графена и его трансформации в процессе отмычки от кислоты водой.
- Всесторонний анализ кислотных и катионообменных свойств ОГ в водных системах и разработка динамической структурной модели (ДСМ) ОГ.
- Критический анализ двухкомпонентной структурной модели ОГ. Изучение трансформации ОГ в щелочных средах, и интерпретация экспериментальных данных, положенных в основу создания двухкомпонентной модели ОГ с точки зрения ДСМ ОГ.
- Исследование взаимодействия ОГ с парамагнитными катионами переходных металлов в водных средах методом ЯМР релаксации протонов, и изучение структуры твердых продуктов реакции.

### **Научная новизна работы**

В работе разработан и использован новый и эффективный метод для изучения процесса интеркаляции и окисления графита путем прямого мониторинга в режиме реального времени с помощью оптической микроскопии и микроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Предложен и впервые использован новый подход к исследованию механизма образования ОГ из графита, основанный на изучении структуры продуктов и полупродуктов реакции непосредственно в реакционной смеси, без ее разбавления и отмычки продуктов реакции водой, приводящих к разрушению уникальной структуры промежуточных и целевых продуктов.

Впервые обнаружены и описаны механистические детали процесса взаимных переходов интеркаляционных соединений графита друг в друга. Представлены данные, свидетельствующие о динамике движения интеркалята в межплоскостных галереях графита на микроуровне. Продемонстрирована роль кристаллической структуры графита в переходах, показано обратимое образование ковалентных С-О связей в процессе перехода ИСГ первого порядка в соединения второго порядка.

Впервые подробно исследован и описан механизм образования оксида графена из графита как сложный процесс, состоящий из трех последовательных стадий. Охарактеризованы промежуточные соединения, образующиеся на каждой стадии.

Предложен истинный механизм продольного раскрытия многостенных углеродных нанотрубок при воздействии кислотных окислительных смесей.

Впервые показана роль воды в процессе окисления графита как непосредственного участника реакции.

Обнаружено, что при синтезе ОГ, образование ковалентных С-О связей является обратимым. Это явление интерпретировано как миграция кислородных групп вдоль листа графена. Сделано предположение, что на завершающих стадиях реакции окисления массоперенос кислорода осуществляется в значительной степени миграцией кислородных групп.

Разработана и предложена новая структурная модель ОГ, описывающая состояние ОГ в водных средах, названная Динамической Структурной Моделью (ДСМ). В отличие от общепринятой структурной модели Лерфа-Клиновского, ДСМ способна логично и непротиворечиво объяснить реальное химическое поведение ОГ, в частности, его кислотные свойства и высокие значения катионообменной емкости.

Впервые методом ЯМР релаксации протонов исследован характер взаимодействия ОГ с парамагнитными катионами металлов в водных средах. Показано что кислородные группы ОГ вытесняют молекулы воды из первой координационной сферы ионов металлов. Таким образом, показано, что связь ОГ-металл имеет природу химической связи по координационному механизму.

Впервые предложена концепция, согласно которой структура и ряд химических свойств ОГ обусловлены динамическим характером его структуры, или по-другому – подвижностью функциональных групп. В частности, концепция подвижности кислородных групп способна объяснить факт одновременного существования окисленных и графеновых доменов в структуре ОГ.

## **Теоретическая и практическая значимость работы**

**Теоретическая значимость.** Показанная на микроуровне динамика интеркалята в двумерных галереях графита, включая исключительную роль кристаллической структуры графита в этой динамике, дает основы понимания процессов взаимных переходов ИСГ разных порядков друг в друга. Изучен и описан трех-стадийный механизм образования ОГ из графита, с выделением и характеристикой промежуточных продуктов. Предложена новая динамическая структурная модель ОГ, описывающая его состояние в водных средах. Подвергнута критике популярная так называемая «двухкомпонентная структурная модель» оксида графена, и предложено альтернативное объяснение экспериментальным фактам, положенным в основу данной модели. Впервые методом ЯМР релаксации систематически изучено взаимодействие ОГ с растворами солей парамагнитных металлов. Выдвинута концепция, согласно которой структура и свойства оксида графена объясняются мобильным характером его кислородных групп.

**Практическая значимость.** На сегодняшний день ОГ производится в промышленном масштабе и используется в изготовлении целого ряда продуктов. Структура ОГ определяется параметрами его синтеза, поэтому понимание механизма реакции имеет важное значение для контроля за структурой и свойствами синтезируемого ОГ. Данное утверждение в еще большей степени относится к структуре графеновых нанолент, получаемых раскрытием многостенных углеродных нанотрубок. Функционирование литий-ионных аккумуляторов основано на реакциях взаимных переходов интеркаляционных соединений графита друг в друга, изучаемых в данной работе. Наконец, так называемая «сорбция» металлов из водных сред имеет важнейшее значение как с точки зрения очистки воды от тяжелых металлов, так и для добычи драгоценных металлов и редкоземельных элементов. Исследования реакции взаимодействия ОГ с металлами стимулируют разработку новых высокоэффективных сорбентов на основе ОГ. Более 90% примеров успешного использования ОГ на практике предполагает его жидкофазный процессинг. Соответственно, понимание реальной структуры и химии ОГ в жидких коллоидных системах имеет непосредственную практическую значимость.

## **Методология и методы исследования**

В работе разработан и использован простой и эффективный метод для изучения процесса интеркаляции и окисления графита путем прямого мониторинга с помощью оптической микроскопии и микроскопии комбинационного рассеяния

света (КРС). Для исследования механизма реакции образования ОГ, предложен принципиально новый подход, заключающийся в изучении структуры полупродуктов реакции непосредственно в реакционной смеси, без ее разбавления и отмывки продуктов реакции водой, приводящих к разрушению структуры промежуточных и целевых продуктов. Характеризация выделенных твердых продуктов ОГ и его производных производилось с использованием комплекса методов, традиционно используемых в области химии углерода.

**Достоверность результатов исследования** определяется их воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами.

### **На защиту выносятся:**

Механизм взаимных переходов интеркаляционных соединений графита с серной кислотой; динамика интеркалята в прямом и обратном процессах, ее зависимость от кристаллической структуры графита.

Механизм образования ОГ при окислении графита по методу Хаммерса. Три стадии сложного процесса, и диффузионный контроль лимитирующей стадии.

Пересмотр механизма окислительного продольного раскрытия МСУНТ, и его определение как интеркаляционный разрыв стенок.

Роль воды в процессе окисления графита как непосредственного участника химической реакции и поставщика атомов кислорода.

Подвижность кислородных групп на платформе графена в процессе синтеза, и гипотеза о миграции кислородных групп как способе массопереноса кислорода в двумерном пространстве между слоями графена в графите.

Динамическая структурная модель ОГ как объяснение кислотности его водных дисперсий и высокой катионообменной емкости.

Результаты исследований реакции взаимодействия ОГ с растворами солей металлов методом ЯМР релаксации протонов. Состояние металлов в продуктах реакции.

Концепция о мобильном характере функциональных групп ОГ как ключевом факторе понимания его структуры и химического поведения.

### **Личный вклад соискателя**

Все работы, относящиеся к периоду стажировки соискателя в качестве постдока в университете Райса, выполнены непосредственно самим соискателем. Это включает разработку метода мониторинга за изменениями в графите, мониторинг взаимных

переходов ИСГ, мониторинг реакции синтеза ОГ, синтез и выделение ОГ и его производных, полная характеристика полупродуктов и продуктов реакции всеми использованными в работах методами, включая электронную микроскопию. Все относящиеся к этому периоду статьи написаны непосредственно соискателем при минимальной корректуре (в основном английского языка) супервайзером проф. Джеймсом Туром. В работах, выполненных в КФУ, соискатель осуществлял целеполагание исследований, постановку эксперимента, общее руководство проектом и либо непосредственное написание статей, либо их редактирование. Все работы в КФУ велись на средства трех грантов РФ, выделенных соискателю как руководителю проекта. Наконец, соискателем выдвинута гипотеза о роли подвижности кислородных групп на платформе графена, как объяснении большинства хорошо известных, но доселе малопонятных свойств ОГ.

### **Апробация работы**

Результаты работы были представлены на следующих международных конференциях. Конференция ассоциации исследователей материалов (Materials Research Society) (Бостон, США, 2012); Конференция ассоциации исследователей материалов (Materials Research Society) (Бостон, США, 2014). 7-я Международная Конференция по наноматериалам SIWAN-2016 (Зегед, Венгрия, 2016). 3-я Международная конференция «Электромагнитные свойства новых материалов» (Москва, РФ, 2018). 6-я международная конференция «Мультифункциональные гибридные наноматериалы» (Барселона, Испания, 2019); Международная конференция «Материалы для энергетики и нанотехнологий», приглашенный доклад (Рим, Италия, 2019); 14-я Международная конференция «Перспективные Углеродные Наноструктуры» (Санкт Петербург, РФ, 2019); Международный семинар «Электромагнитные свойства новых материалов», приглашенный доклад (Москва, РФ, 2020).

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 44 статьи в ведущих мировых журналах, включая Nature, Science, J. Am. Chem. Soc., ACS Nano, Carbon и пр., не считая тезисов конференций. По вопросам, непосредственно выносимым на защиту, опубликовано 27 статей (все Q1) и две главы в книге «Graphene oxide. Fundamentals & Applications» (издательство «Wiley»), редактируемой соискателем.

### **Объем и структура работы**

Диссертация изложена на 206 страницах, и содержит 71 рисунок. Работа состоит из введения, 8 глав, выводов и списка литературы из 126 наименований.

В **первой главе** (литературный обзор) делается экскурс в историю исследований в области ОГ, дается критический обзор современного состояния дел в данной области. Демонстрируется место и приоритет работ автора в данной области. Глава завершается актуализацией остающихся открытыми вопросов в области химии ОГ, а также формулировкой цели и задач исследования.

**Вторая глава** (экспериментально-методическая часть) состоит из пяти разделов. В первом разделе изложен разработанный в работе метод мониторинга протекания реакции в режиме реального времени методами оптической микроскопии, микроскопии КРС, а также рентгеноструктурного анализа. Во втором разделе описан использованный в работе новый подход к изучению реакции окисления графита без разрушения структуры промежуточных и конечных продуктов реакции. В третьем и четвертом разделе описаны условия синтеза ОГ и использовавшиеся в работе физико-химические методы анализа твердого сухого ОГ и его производных, традиционно используемые в области ОГ: термогравиметрический анализ, ИК спектроскопия с Фурье преобразованием, Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ. В пятом разделе описаны теоретические основы метода ЯМР релаксации протонов.

В **третьей главе** приведены результаты мониторинга реакции взаимных переходов ИСГ разного порядка друг в друга. Показаны новые механистические детали динамики интеркалята в межслоевых галереях графита. Продемонстрирована роль кристаллической структуры графита в протекании данных процессов.

В **четвертой главе**, состоящей из двух разделов, рассмотрен механизм образования ОГ при окислении графита. Показано, что процесс превращения графита в ОГ имеет сложный характер и состоит из трех, различающихся по скорости стадий. Во втором разделе предложено альтернативное имеющемуся объяснение продольного раскрытия многостенных углеродных нанотрубок как следствие понимания и подтверждение трехступенчатого механизма образования ОГ.

В **пятой главе** подробно описана вторая стадия трехступенчатого процесса окисления графита, а именно превращения интеркаляционного соединения графита первого порядка (ИСГ-1) в первичный оксид графита (ПОГ). В частности, рассмотрена роль воды, и предложен возможный механизм ее участия в окислении графена. Обнаружена обратимость образования С-О связей, и выдвинута гипотеза о возможном массопереносе кислорода посредством миграции функциональных групп.

**Шестая глава** состоит из трех разделов. В первом разделе описана структура первичного оксида графита и ее изменение в процессе химического взаимодействия

с водой. Во втором разделе изучены кислотные свойства ОГ, и предложена Динамическая Структурная Модель ОГ, предлагающая объяснение его кислотным свойствам. Третий раздел посвящен критическому обсуждению двухкомпонентной структурной модели ОГ, изучению поведения ОГ в щелочных средах, и альтернативному объяснению экспериментальных фактов, положенных в основу двухкомпонентной структурной модели.

**Седьмая** глава посвящена исследованию реакции ОГ с солями металлов в водных средах методом ЯМР релаксации протонов, а также изучению структуры твердых продуктов реакции ОГ-металл. Показано, что между ионом металла и ОГ устанавливается химическая связь по координационному механизму.

В **восьмой** главе соискатель выдвигает концепцию, согласно которой химическое строение и химическое поведение ОГ определяются мобильным характером его структуры.

**В заключении** обобщаются итоги диссертационной работы, приводятся выводы, а также список цитируемой литературы из 126 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Введение** содержит обоснование актуальности выбранного направления исследований, формулировку основных идей, целей и задач исследования.

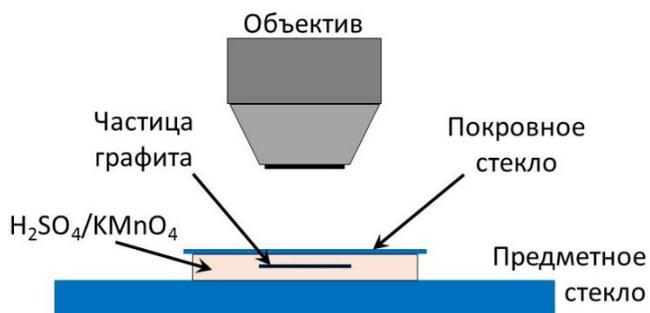
Вступительный раздел «**Объекты исследования: основные понятия и категории**» дает краткий обзор структуры и свойств объектов исследования, и поясняет выбор использованных в работе названий, понятий и категорий.

### **1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ**

Обзор литературы состоит из 8 разделов. Первый раздел представляет собой краткий экскурс в более чем столетнюю историю исследований в области ОГ. Второй раздел описывает известные методы синтеза ОГ с подробным изложением метода Хаммерса и его модификаций. Третий раздел посвящен работам по изучению механизма образования ОГ из графита. Четвертый описывает интеркаляционные соединения графита с серной кислотой. В пятом разделе описаны структурные модели ОГ, предложенные начиная с 1934 года по сегодняшний день. В шестом разделе обсуждаются кислотные свойства ОГ, и остающиеся открытыми вопросы в химии ОГ с акцентом на имеющиеся противоречия между общепринятой структурной моделью и реальным химическим поведением ОГ. В седьмом разделе описаны наиболее часто используемые методы характеристики ОГ. Наконец, в восьмом разделе дается краткий обзор исследований по ОГ в РФ.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Мониторинг процесса превращения графита в ИСГ и его трансформации в ОГ осуществлялся *in-situ* методами оптической микроскопии и микроскопии КРС с помощью оптической ячейки, изображенной на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема оптической ячейки для мониторинга протекания реакции методом оптической микроскопии и микроскопии КРС.

Прозрачность интеркалированного графита позволяет снимать сигнал с глубины до 100 нм от поверхности образца. В качестве источника возбуждения использовались зеленый (532 нм) и красный (633 нм) лазеры. Использовались объективы с 20х, 40х, и 50х кратным увеличением.

2.2. Мониторинг реакции с макроскопическими количествами вещества осуществлялся методом рентгеноструктурного анализа. Для этого, продукты и полупродукты реакции, отделенные от реакционной массы центрифугированием, но все еще пропитанные кислотой, в консистенции пасты, переносились на держатель и оборачивались полимерной пленкой для предотвращения абсорбции влаги из воздуха.

2.3. Отмытые от реакционной массы и высушенные образцы твердого ОГ и его производных исследовались методами, традиционными для области ОГ: термогравиметрический анализ, ИК спектроскопия с Фурье преобразованием, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, твердотельная спектроскопия  $^{13}\text{C}$  ЯМР, и электронная микроскопия.

2.4. Взаимодействие ОГ с ионами металлов в водных средах для парамагнитных катионов исследовалось методом ЯМР Релаксации протонов. Данный метод основан на способности парамагнитных катионов металлов увеличивать скорость релаксации протонов молекул воды. Времена релаксации протонов  $T_{1,2}$  измерялись с помощью пульсирующего релаксометра на частоте 19.65 МГц наложением стандартной последовательности радиочастотных импульсов. Используемые в тексте значения релаксивности  $R_{1,2}$  являются инверсией соответствующих времен

релаксации с поправкой на концентрацию растворов  $C_M$  в соответствии с формулой

$$R_{1,2} = \frac{1}{C_M (T_{1,2})_p}$$

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Образование интеркаляционных соединений графита с серной кислотой, и механизм их взаимных переходов

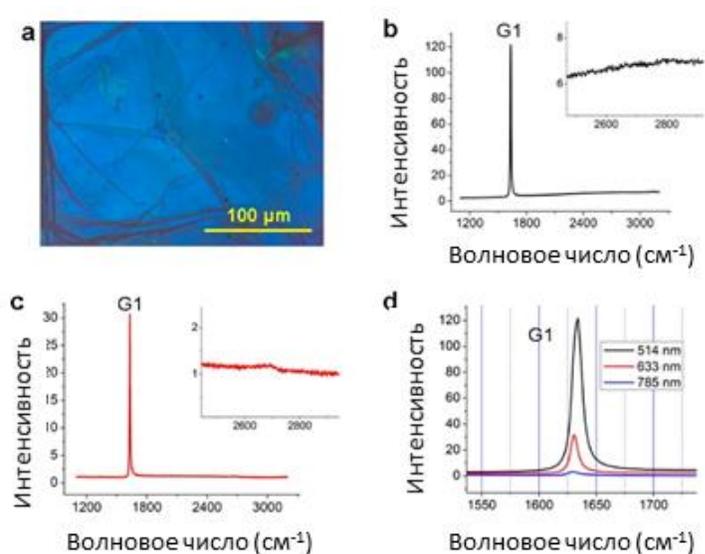
Графит, будучи помещен в раствор сильного окислителя в серной кислоте, последовательно подвергается серии трансформаций. Структура промежуточных и конечных продуктов определяется электрохимическим потенциалом кислотного раствора. При достаточном потенциале среды, конечным продуктом данных реакций является оксид графита. Промежуточными продуктами – ИСГ с серной кислотой различных порядков. Последние имеют огромное значение не только как промежуточный продукт в реакции образования ОГ, но и сами по себе как материал, обладающий уникальными свойствами. Как отмечено в литературном обзоре, с точки зрения фундаментальной науки, наиболее интригующим моментом в данной области являются взаимные переходы ИСГ различных порядков друг в друга, механизм которых остается не до конца ясным до сегодняшнего дня. Модель Даумаса-Херольда (ДХ), несмотря на ее логичность и признание, является всего лишь гипотезой, а динамика интеркалята в межслоевых галереях графита на микроуровне остается не выясненной.

Спектры КРС графита очень чувствительны к интеркаляции гостевыми атомами и молекулами. Спектры ИСГ разных порядков уникальны и потому легко идентифицируемы. Особенно это касается спектров соединений первого (ИСГ-1) и второго (ИСГ-2) порядков. Поэтому за ходом интеркаляции можно следить в режиме реального времени с помощью микроскопии КРС. Кроме того, ИСГ-1 и ИСГ-2, а также их смешанные состояния имеют характерную яркую окраску в отраженном свете, варьирующуюся от фиолетового до бежевого, что позволяет наблюдать за их взаимными переходами в оптический микроскоп.

Интеркаляция графита и переходы в ИСГ изучались в системе  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{SO}_4$ . В спектрах КРС образующихся в данной системе ИСГ наблюдались четыре различных положения G-пики: 1587, 1607-1612, 1617-1622 и 1632-1634  $\text{cm}^{-1}$ . Данные положения соответствуют, соответственно, чистому графиту, ИСГ высоких порядков с  $n > 2$ , ИСГ-2 и ИСГ-1. Данные пики будут обозначены как G, Gn, G2 и G1, соответственно.

Будучи погруженным в раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{SO}_4$ , графит приобретает темно-синий цвет (рис. 2а). Соответствующий спектр КРС (рис. 2 b,c,d) характеризуется наличием

единственного сигнала G1 при  $1633\text{ см}^{-1}$ , что соответствует образованию ИСГ-1 с приблизительной формулой  $\text{C}_{24}^+\text{HSO}_4^- \cdot 2.5\text{H}_2\text{SO}_4$ .



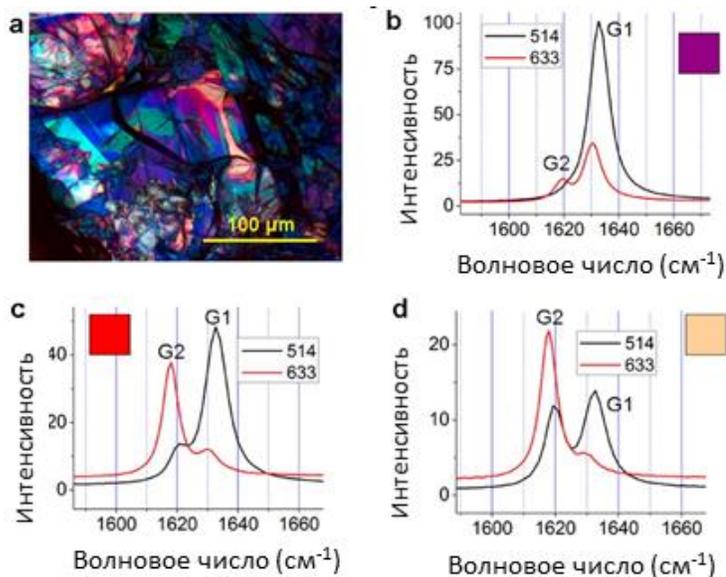
**Рис. 2.** Характеристика ИСГ-1, полученного в системе  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{SO}_4$ . (a) Микрофотография ИСГ-1. (b) Спектр КРС, полученный с использованием возбуждающего лазера 514 нм. (c) Спектр КРС, полученный с возбуждающим лазером 633 нм. На вставках – расширение спектрального участка в районе  $2700\text{ см}^{-1}$ . (d) Относительные интенсивности

полосы G1 полученные при возбуждении тремя разными лазерами.

Разбавление кислотной смеси водой (снижение окислительного потенциала) вызывает обратную реакцию – деинтеркаляцию. При сильном разбавлении процесс идет до образования ИСГ-2 и далее. При незначительном разбавлении возможно образование смешанного состояния, в котором присутствуют обе фазы (рис. 3).

**Рис. 3.** Смешанное состояние ИСГ-1/ИСГ-2. (a)

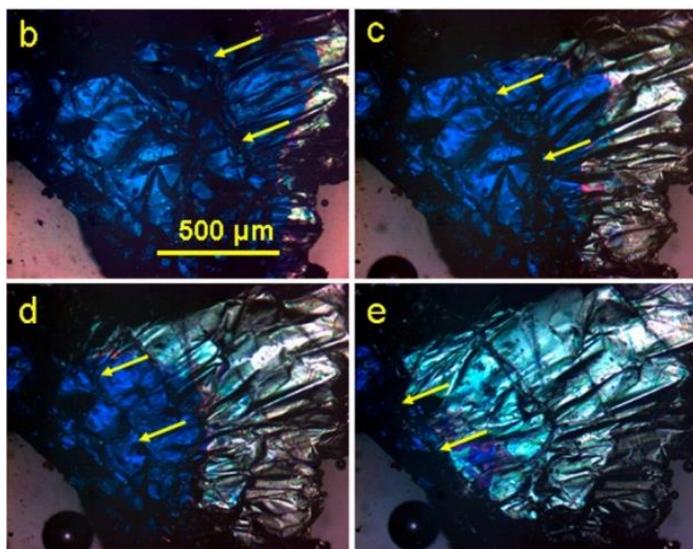
Микрофотография частично деинтеркалированного ИСГ-1. Ярко окрашенные области представляют собой наложение двух фаз. (b) Спектры КРС, записанные с фиолетовых и пурпурных участков. (c) Спектры КРС, полученные с красных участков. (d) Спектры КРС, полученные с участков цвета слоновой кости.



После полного цикла интеркаляции-деинтеркаляции, отмытый водой и высушенный графит характеризуется нарушением изначальной упаковки и незначительной степенью окисления. Таким образом, раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{SO}_4$  обладает

окислительным потенциалом, обеспечивающим образование ИСГ-1, но при этом не вызывающим массового ковалентного окисления атомов углерода, и его перехода в состояние, именуемое оксидом графита. Другим фактором, препятствующим ковалентному окислению, как будет показано ниже, является безводный характер системы  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

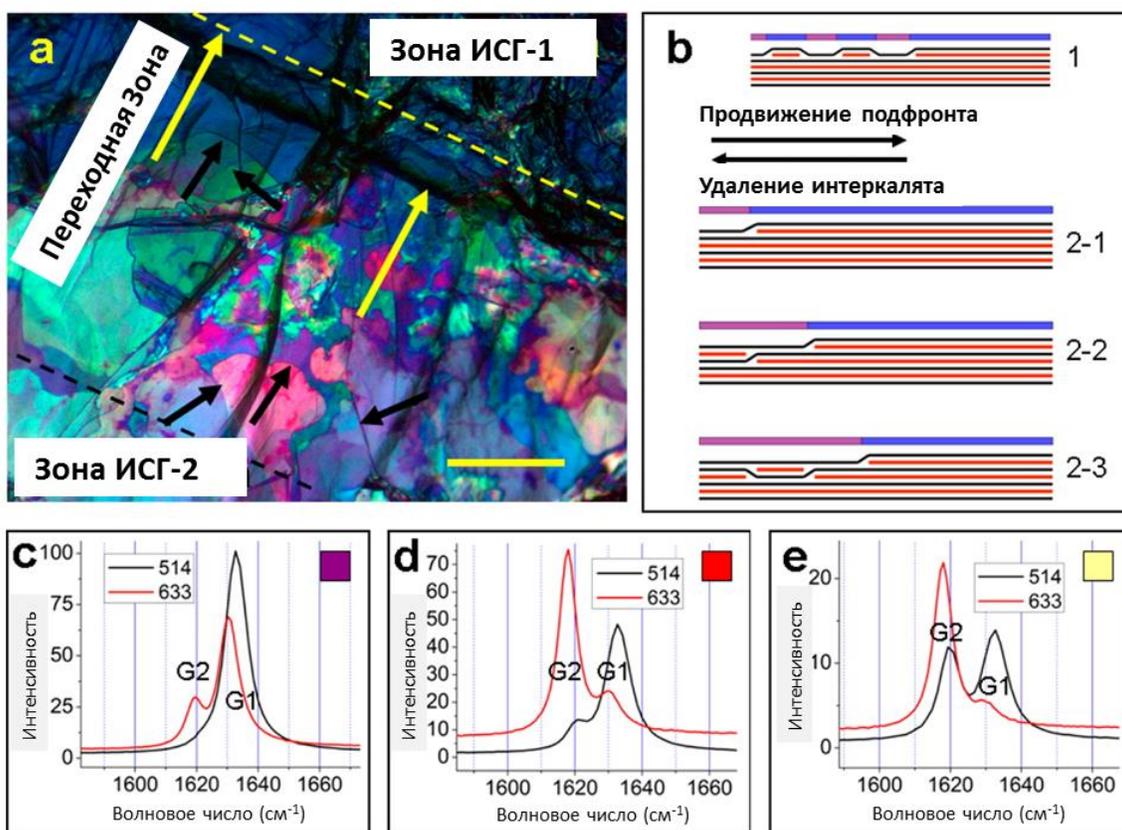
**Взаимные переходы ИСГ разных порядков на основе природного графита.** В работе изучена динамика интеркалята в галереях графита в ходе прямого и обратного процессов. Переход ИСГ-2 в ИСГ-1 в ходе прямого процесса регистрируется одновременно по всей наблюдаемой поверхности частицы графита, а не последовательно с края частицы к ее центру, как можно было это ожидать. Такой сценарий перехода объясняется в рамках модели Даумаса-Херольда (ДХ). Контролируемое и направленное разбавление раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{SO}_4$  в оптической ячейке, содержащей графит в состоянии ИСГ-1, инициирует обратный переход ИСГ-1 в ИСГ-2. В отличие от прямого процесса, в данном случае трансформация начинается исключительно с края частицы графита и происходит направленно по направлению к центру в виде продвижения сплошного фронта (рис. 4), наблюдаемого как замена темно-синей окраски ИСГ-1 на белую окраску ИСГ-2.



**Рис. 4.** Микрофотографии, сделанные с интервалом в 40 секунд, показывают переход ИСГ-1 в ИСГ-2, записанный при малом увеличении микроскопа. Фронт перехода распространяется справа налево. Желтые стрелки указывают на передний край переходного фронта, который проявляется в виде механической деформации поверхности графита.

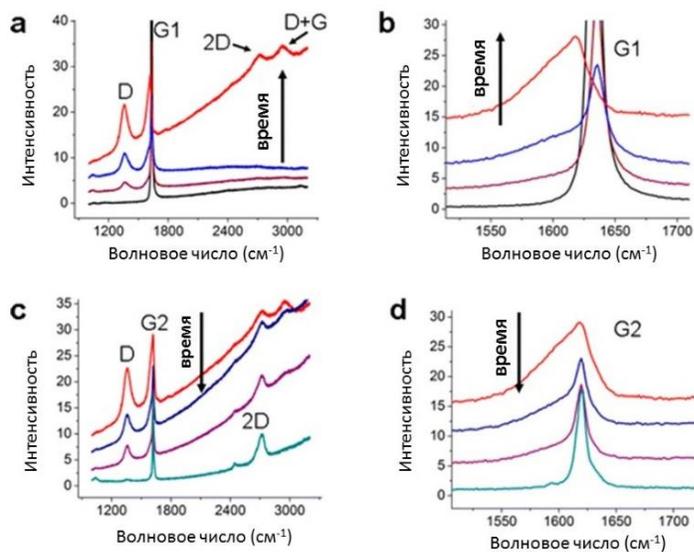
Трансформация сопровождается сильной деформацией поверхности графита. На границе раздела двух фаз наблюдается полоса с радужным окрашиванием, названная нами «переходной зоной». В пределах переходной зоны происходит постоянное зарождение и радиальный рост окрашенных в яркие цвета областей, названных нами словом «подфронт» (рис. 5а). Спектры КРС, записанные с цветных подфронт, свидетельствуют о наличии смешанной фазы ИСГ-1/ИСГ-2 (рис. 5с-е). Так как цвет

подфронта в пределах области регистрации сигнала полностью однороден, подфронт представляет собой смесь двух фаз в направлении оси Z, перпендикулярной плоскости графита. В то время как общее направление распространения фронта остается прежним, отдельные подфронты могут распространяться под углом по отношению к направлению продвижения общего фронта. Часто два подфронта пересекают друг друга не препятствуя взаимному продвижению. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что разные подфронты представляют собой удаление интеркалята из разных графитовых галерей, и эти события происходят независимо друг друга. Перекрываясь, разные подфронты создают наблюдаемую красочную мозаику.



**Рис. 5.** Переходная зона. (а) Фотография, показывающая переходную зону. Длина масштабной линейки составляет 50 мкм. (б) Схематическое изображение распространения подфронта. Черные линии – слои графена; красные линии - слои интеркалята. Цветные полосы над моделями соответствуют цвету поверхности графита в данном участке. (с-е) Спектры КРС, записанные с участков фиолетового, красного и желтого цветов, с помощью двух разных лазеров: 514 нм (черная линия) и 633 нм (красная линия). Желтыми стрелками на (а) указано направление общего фронта; черными – направление роста подфронтов.

На схеме 1 (рис. 5b вверху) показан маловероятный сценарий перехода с участием только одной деинтеркалирующей галереи. Схемы с 2-1 по 2-3 показывают три последовательных шага альтернативного сценария перехода ИСГ-1 в ИСГ-2, происходящего в соответствии с моделью ДХ.

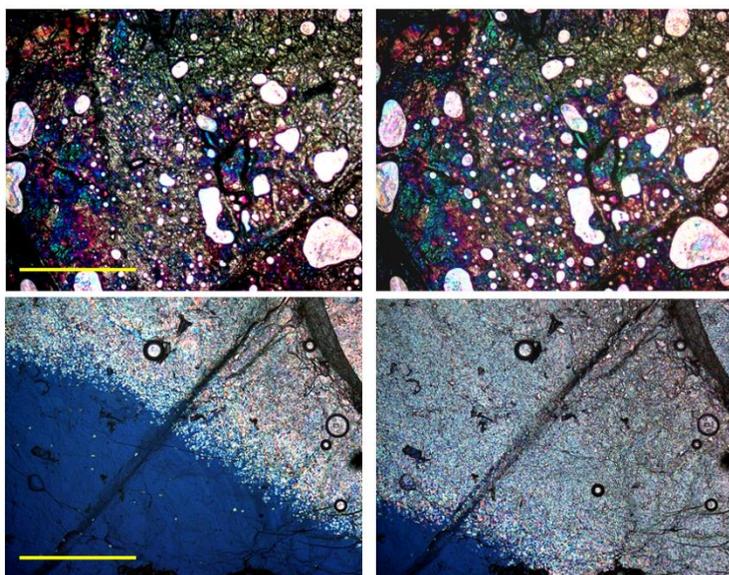


**Рис. 6.** Изменение спектров КРС, снятых с одной точки во время прохождения фронта перехода ИСГ-1 в ИСГ-2. (а, b) Переход из стадии ИСГ-1 (черная линия) в переходное состояние (красная линия). Для спектра ИСГ-1, показана только нижняя часть полосы G1 (черная линия). Вершина пика G1 находится на уровне  $\sim 100$  у.е. по шкале оси Y. (с, d) Трансформация из переходного состояния в стадию ИСГ-2 (цвет морской волны). Панели (b) и (d) являются расширением оси X в спектральном диапазоне G-пика.

переходного состояния в стадию ИСГ-2 (цвет морской волны). Панели (b) и (d) являются расширением оси X в спектральном диапазоне G-пика.

На спектрах КРС, последовательно записанных с одной и той же точки при прохождении через нее фронта перехода, временно возникает и потом исчезает так называемый D-сигнал (рис. 6). В начале исследований мы считали, что дефектами, вызывающими его появление, могут служить резкие изломы в листах графена, на границах доменов ДХ, при их движении вдоль галерей графита. Однако позже, после обнаружения явления обратимости образования кислородных групп на поверхности графена, и понимании роли воды в окислении графена (раздел 3), это явление было интерпретировано как обратимое образование ковалентных С-О связей. Количество образованных С-О связей и степень обратимости их образования зависят от кристаллической структуры исходного графита и степени/режима разбавления кислотного раствора водой.

**Переходы в ИСГ на основе высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ)** происходят по сценарию существенным образом отличающемся от переходов в природном графите (рис. 7, 8). **Прямой процесс** в чем-то напоминает соответствующий переход в ИСГ на основе природного графита: превращение ИСГ-2 в ИСГ-1 регистрируется не только на краях частицы, но практически по всей наблюдаемой поверхности графита (см. две верхние панели на рис. 7).



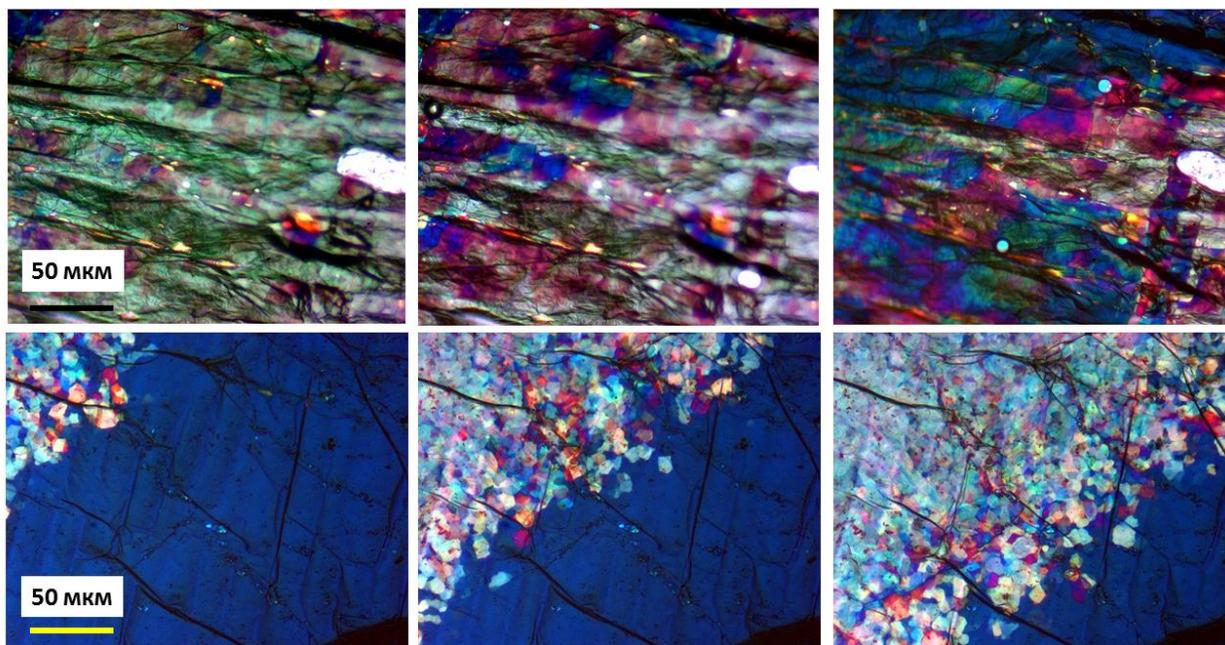
**Рис. 7.** Переходы в ИСГ на основе ВОПГ, зафиксированные при малом увеличении микроскопа. Две верхние панели представляют прямой процесс, или переход ИСГ-2 в ИСГ-1. Две нижние панели представляют процесс перехода ИСГ-1 в ИСГ-2. Длина масштабной линейки составляет 500 мкм.

Это проявляется в появлении сначала красных а потом и синих участков, которые, увеличиваясь в размерах, постепенно заполняют собой всю поверхность графита (см. три верхние панели на рис. 8). При этом, окрашенные участки не имеют какой-либо геометрической формы. Однако, мы не связываем это наблюдение с проникновением интеркалята через точечные дефекты в базальных плоскостях графита, как это было предложено в опубликованных ранее работах. Скорее всего, наблюдаемые явления связаны с предпочтительной интеркаляцией отдельных участков или кристаллитов графита по сравнению с соседними в рамках модели ДХ, то есть связаны напрямую с кристаллической структурой графита.

**Обратный процесс**, то есть переход ИСГ-1 в ИСГ-2 происходит по принципиально иному сценарию, нежели прямой. Прежде всего, данная трансформация имеет направленный характер: она начинается строго с края частицы, и постепенно продвигается к ее центру (см. две нижних панели на рис. 7). В этом данный процесс похож на соответствующий переход в ИСГ на основе природного графита. В отличие от природного графита, где цветные подфронты распространяются сплошными концентрическими кругами, с ВОПГ наблюдается одномоментное возникновение отдельных цветных доменов. Домены «зажигаются» впереди основного фронта, иногда на удалении нескольких десятков микрон от последнего, посреди полностью синей области ИСГ-1. Зрительно это выглядит как будто посреди синего ночного неба включаются разноцветные «фонарики» (см. три нижние панели на рис. 8).

Природный графит состоит из монокристаллов сравнительно больших размеров. Так, на рис. 5, всю зону видимости может занимать один единственный или всего несколько монокристаллов. В отличие от природного графита, ВОПГ состоит из

относительно небольших монокристаллических зерен или кристаллитов.



**Рис. 8.** Переходы в ИСГ на основе ВОПГ, зафиксированные при большом увеличении. Три верхние панели представляют процесс перехода ИСГ-2 в ИСГ-1. Три нижние панели представляют процесс перехода ИСГ-1 в ИСГ-2. Длина масштабной линейки составляет 50 мкм.

В работе сделан вывод о взаимосвязи появления радужных доменов-фонариков (рис. 8) с кристаллитами ВОПГ. Сделано предположение о том, что селективная деинтеркаляция отдельных доменов вызвана стремлением системы сбросить вызванное интеркаляцией напряжение в отдельных областях ВОПГ. Такое не присуще природному графиту. Также в ВОПГ не наблюдается появление D-линии в КРС спектрах при переходе ИСГ-1 в ИСГ-2. Таким образом, сравнение переходов в природном графите и в ВОПГ, свидетельствует о том, что кристаллическая структура графита непосредственным образом влияет на сценарий переходов. Наиболее интригующим наблюдением в этом явлении является скорость, с которой «зажигаются» домены. Человеческим глазом процесс воспринимается как моментальный. Рассчитанная скорость согласованного перемещения интеркалянта внутри графитовых галерей составляет  $>240$  мкм/с. В отдельных случаях можно наблюдать, как уже ранее «зажженный» деинтеркалированный домен «выключается» или реинтеркалирует так же быстро, как он был «включен» за несколько секунд до этого. Иногда наблюдается сценарий, когда один домен «выключается» одновременно с «включением» соседнего домена. Такая высокая

скорость деинтеркаляции/реинтеркаляции указывает на согласованное «бесфрикционное» движение двумерных слоев интеркалята в графитовых галереях. Таким образом, наши исследования приоткрывают неизвестные ранее детали динамики интеркалята при взаимных переходах в ИСГ. Сценарий переходов отличается для прямого и обратного процессов, а также сильно зависит от кристаллической структуры графита. Для всех наблюдаемых процессов сценарий переходов объясним в рамках модели ДХ. Все выводы сделанные на основе мониторинга на микроуровне, обсуждаемые выше, подтверждены экспериментами с макроскопическими образцами методом рентгеновской дифракции.

## **2. Механизм образования ОГ и продольного раскрытия МСУНТ**

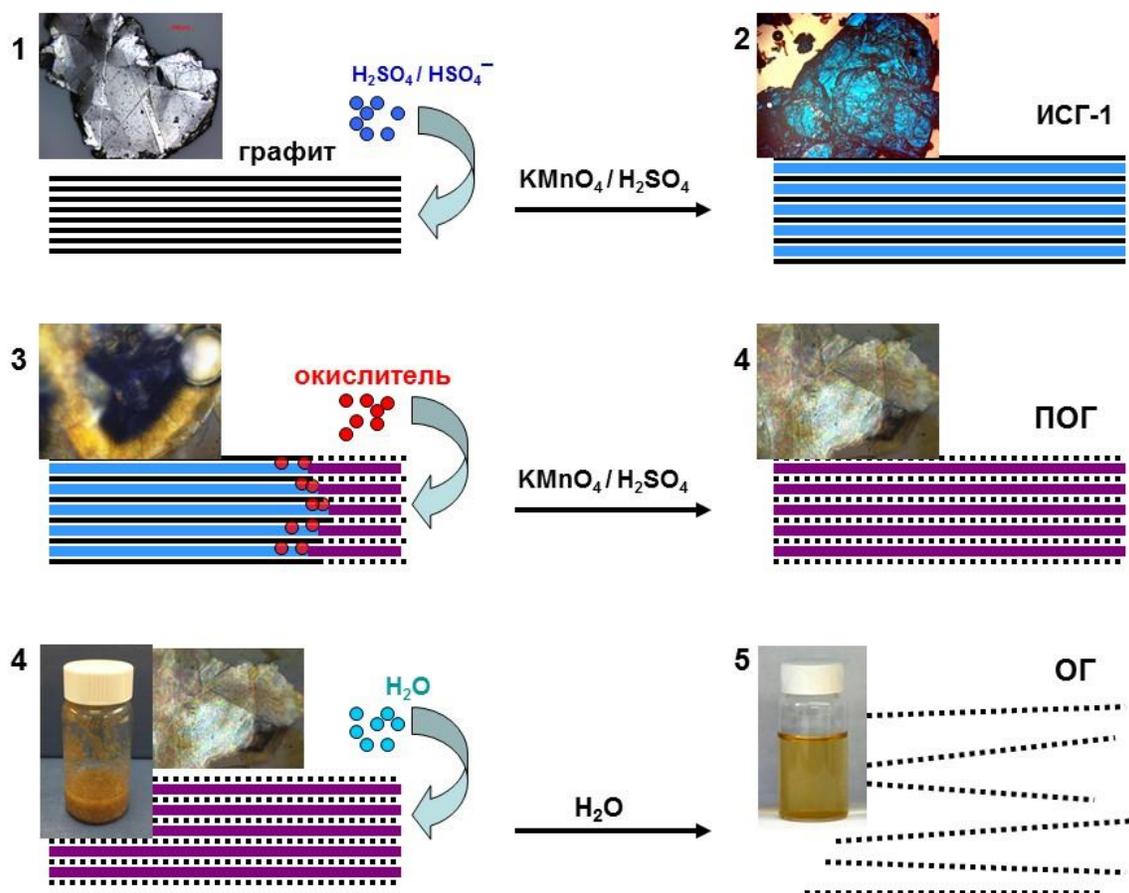
### **2.1. Механизм образования ОГ**

В отличие от гомогенных или классических гетерогенных реакций, процесс окисления графита очень сложен с точки зрения массопереноса реагентов, поскольку он протекает одновременно как на границе раздела фаз графит/кислота, так и внутри самих твердых частиц графита. Для изучения данной реакции, нами использован новый подход, заключающийся в изучении промежуточных продуктов реакции *in-situ* или непосредственно в кислоте, не приводящий к разрушению структуры промежуточных и конечных продуктов реакции. На микроуровне реакция изучалась с использованием описанной выше оптической ячейки (рис. 1), а на макроуровне при помощи рентгеновской дифракции. Каждая частица графита имеет свою геометрию и структуру. Поскольку не существует двух одинаковых частиц, то не может быть и двух полностью одинаковых сценариев протекания реакции. Тем не менее, в данной работе нами представлен наиболее типичный сценарий протекания реакции, который был установлен на основе изучения более чем 200 частиц графита, и записи и анализа более 1000 спектров КРС.

Установлено что процесс окисления графита по методу Хаммерса и его превращение в ОГ происходит в три последовательные стадии (рис. 9). Процесс может быть остановлен на каждой из трех стадий, и соответствующие полупродукты реакции могут быть выделены и охарактеризованы.

На первой стадии происходит интеркаляция графита серной кислотой с образованием интеркаляционного соединения графита первого порядка ИСГ-1, иногда также называемого сульфатом графита. Состав данного промежуточного продукта почти ничем не отличается от ИСГ-1, образующегося в системе  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{SO}_4$ , рассмотренной выше (раздел 2). Данная стадия достаточно

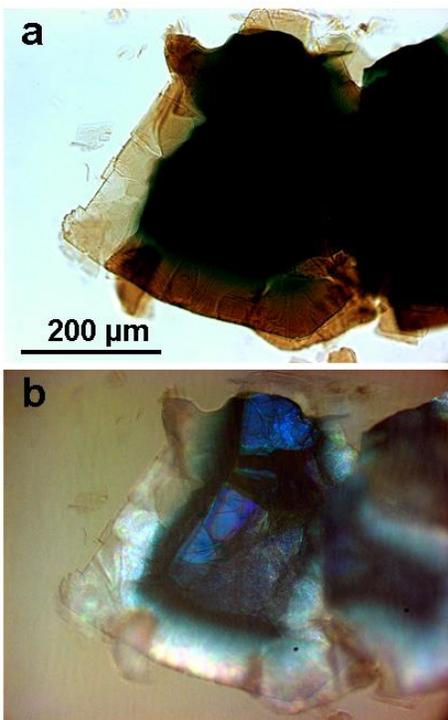
быстрая: в растворе  $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ , используемом в методе Хаммера, она протекает за 4-6 минут.



**Рис. 9.** Схематичное изображение трех стадий процесса превращения графита в ОГ.

Вторая стадия представляет собой превращение ИСГ-1 в первичный оксид графита (ПОГ) (pristine graphite oxide). Данная стадия значительно более медленная чем первая и протекает в зависимости от ряда условий от 8 часов до 4 суток. Ее скорость контролируется процессом массопереноса (то есть диффузии) атакующих атомы углерода частиц в двумерных галереях между слоями графена.

На данной стадии фронт продвижения реакции имеет четко выраженный характер: реакция начинается по краям частицы вдоль всего периметра, и постепенно продвигается от края к центру (рис. 10). Микроскопия КРС позволяет определить, что светлые участки по периметру частицы представляют собой фазу ОГ, в то время как темно-синий участок в центре представляет собой ИСГ-1 (рис. 11). Таким образом, ИСГ-1 переходит напрямую в ПОГ без образования дополнительных производных графита.



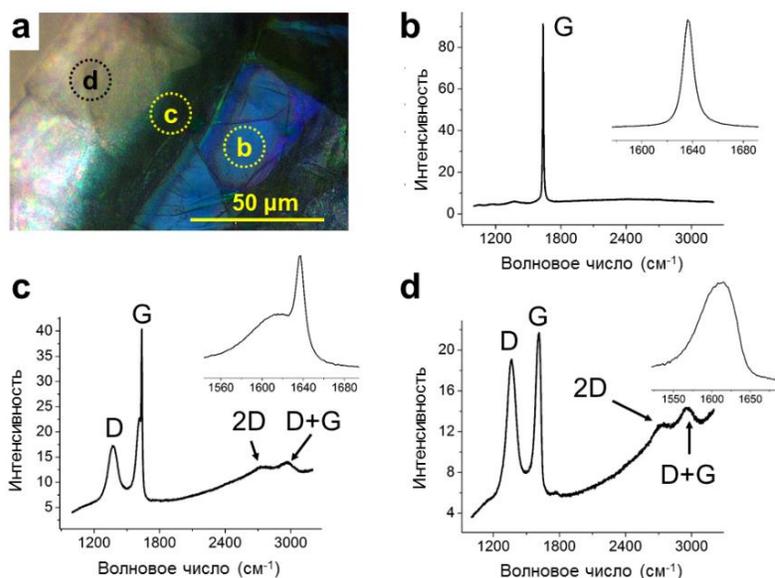
**Рис. 10.** Микрофотография частицы графита в процессе его трансформации из состояния ИСГ-1 в ПОГ: (а) в пропущенном свете, (б) в отраженном свете. Стадия полной отработки 1 массового эквивалента  $\text{KMnO}_4$ . Превращение ИСГ-1 в ПОГ происходит от края частицы к ее центру.

По окончании второй стадии, образованный таким образом ПОГ может храниться в кислотной реакционной массе без изменения продолжительное время.

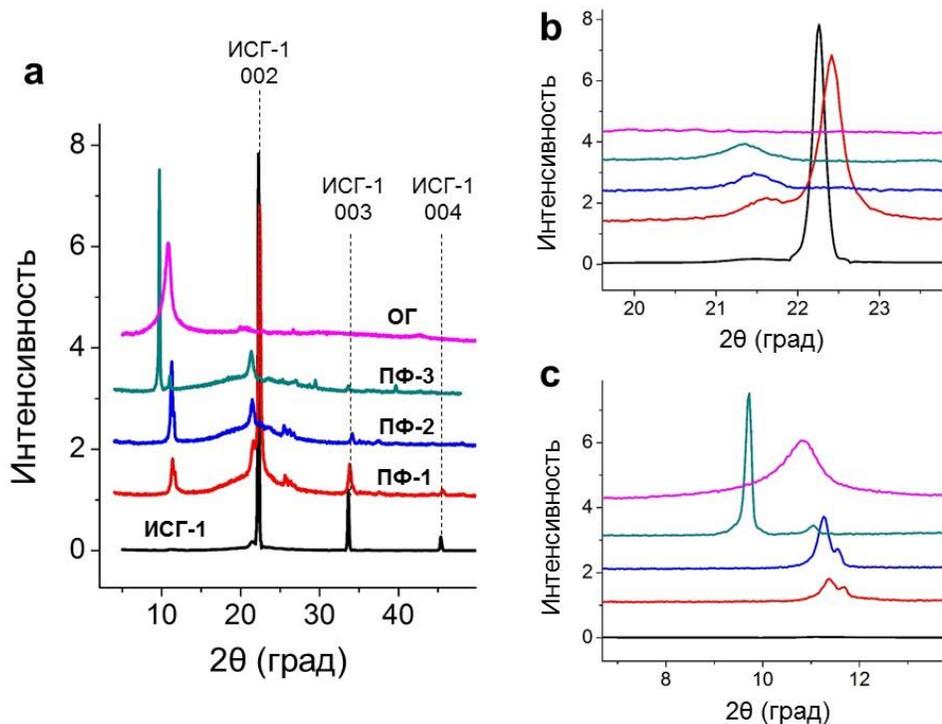
Третья стадия наступает только при переносе ПОГ в воду, совершаемого для отмычки продукта от серной кислоты. В воде происходит последовательное расслоение трехмерного ПОГ на отдельные двумерные листы ОГ.

Одновременно, вода химически реагирует с отмываемым ОГ, что приводит к изменению его тонкой химической структуры. В частности, происходит гидролиз ковалентных сульфатов. Конкретная форма серы в ОГ в виде сернокислых эфиров была впервые показана нами на основе изучения ИК спектров по-разному отмытых образцов ОГ.

**Рис. 11.** Спектры КРС, полученные с локальных точек на поверхности частицы графита, изображенной на рис. 11. Спектр, снятый с участка (b), соответствует ИСГ-1. Спектр, снятый с участка (d), соответствует ОГ. Спектр, снятый с участка (c), является алгебраической суммой спектров ИСГ-1 и ОГ.



Выводы, сделанные на основе мониторинга реакции на второй стадии синтеза методом КРС микроскопии, подтверждаются анализом макроскопических количеств образца при помощи рентгеновской дифракции (рис. 12).



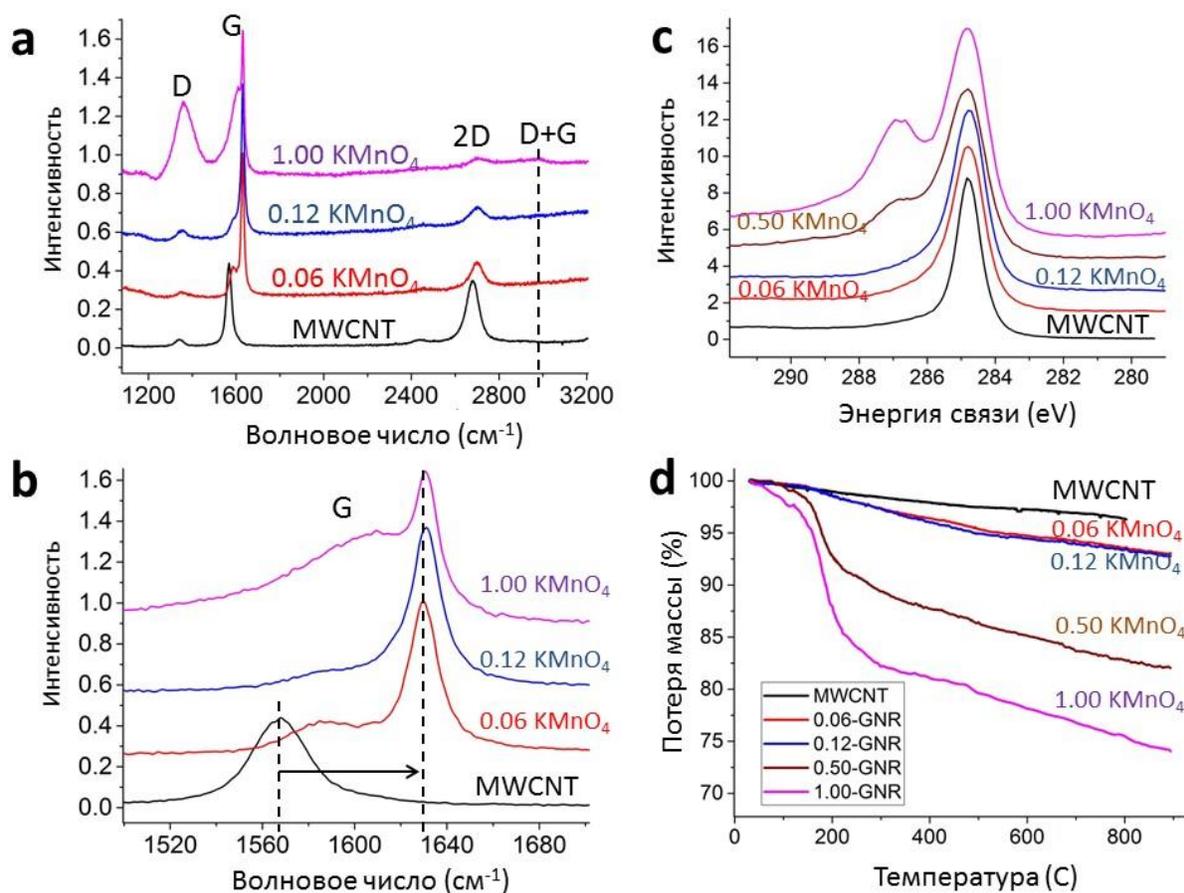
**Рис. 12.** Мониторинг реакции образования ОГ с помощью рентгеноструктурного анализа. (а) Рентгеновская дифрактограмма с макроскопического количества графита в ходе его трансформации из ИСГ-1 в ПОГ. ПФ-1 – ПФ-3 переходные формы, образованные после реагирования 1, 2, и 3 массовых эквивалентов  $\text{KMnO}_4$ , соответственно. «ОГ» отмытый от кислоты, сухой твердый ОГ.

Дифрактограммы переходных форм графита, полученных после отработки 1, 2, и 3 эквивалентов  $\text{KMnO}_4$ , свидетельствуют, что в ходе реакции доля фазы ИСГ-1 постепенно уменьшается, а доля фазы ПОГ постепенно растет. Причем, наличие сильного сигнала при  $9.7^\circ 2\theta$ , свидетельствует о том, что ПОГ имеет упорядоченную упаковку вдоль оси Z, унаследованную от исходного графита. Таким образом, представленные дифрактограммы подтверждают данные спектроскопии КРС о том, что ПОГ образуется непосредственно из ИСГ-1, минуя состояния ИСГ иных порядков, либо состояния обычного исходного графита.

## 2.2. Механизм продольного раскрытия углеродных нанотрубок.

Понимание трехступенчатого механизма образования ОГ позволило нам пересмотреть предложенный ранее механизм продольного раскрытия многостенных

углеродных нанотрубок (МСУНТ). Известно, что раскрытие МСУНТ металлическим калием происходит за счет интеркаляции калия.



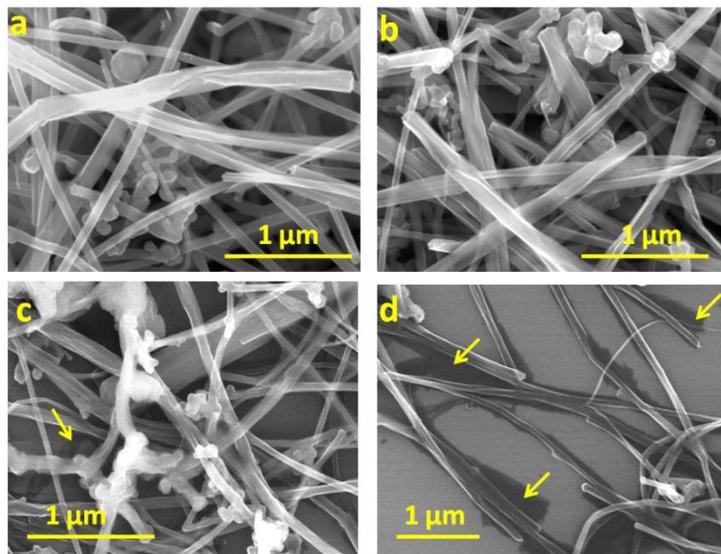
**Рис. 13.** Характеризация МСУНТ, подвергнутых воздействию разного количества  $\text{KMnO}_4$ . Количество  $\text{KMnO}_4$  представлено в массовых эквивалентах к количеству МСУНТ. (а) Спектры КРС с продуктов, полученных с использованием 0.06, 0.12, и 1.00 масс экв.  $\text{KMnO}_4$ . (б) Расширение спектров вдоль оси X в области волновых чисел  $1520\text{-}1680\text{ см}^{-1}$ . (с) Спектры  $\text{C1s}$  РФЭС. (д) Кривые разложения ТГА.

В связи с тем, что в растворе  $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$  интеркаляция графита серной кислотой неизбежна, была выдвинута гипотеза, что механизм окислительного раскрытия МСУНТ представляет собой не химическое расщепление С-С связи, а, как и в случае с калием, механический разрыв стенок нанотрубок, вызванный расширением межстенного пространства. Если это так, то возможность разделения во времени 1-го и 2-го этапов реакции образования ОГ теоретически должна позволить произвести интеркаляцию-раскрытие нанотрубок, избегая при этом, их химического окисления.

Проведенные эксперименты подтвердили нашу гипотезу. В частности, использование малого количества  $\text{KMnO}_4$  позволяет добиться интеркаляции, а

значит и разрыва нанотрубок, но избежать их окисления. Например, как это видно из рис. 13, использование  $\text{KMnO}_4$  в количестве 0.06 – 0.12 масс экв. не приводит к сколь-либо существенному окислению нанотрубок. В то же время, как это видно из рис. 14a,b практически все нанотрубки при таком соотношении МСУНТ/ $\text{KMnO}_4$  имеют продольные разрезы.

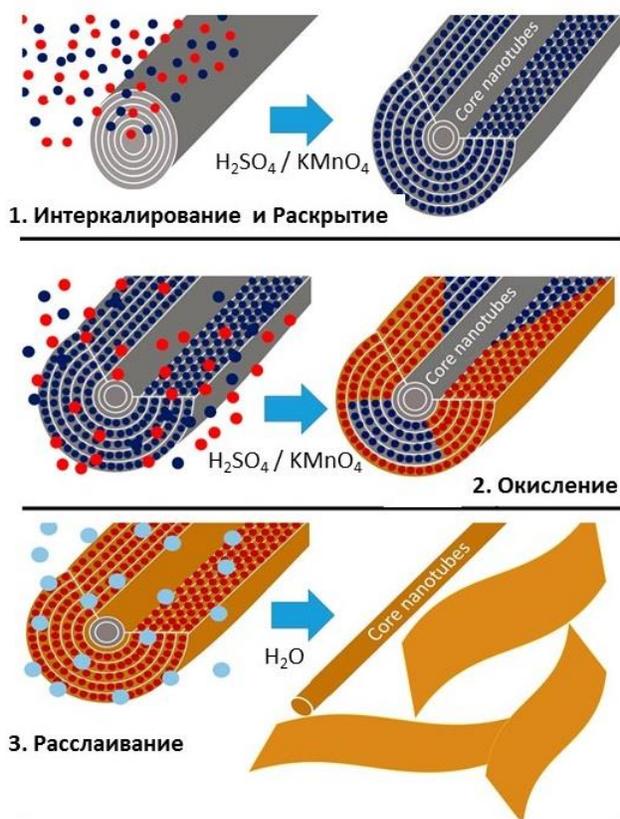
**Рис. 14.** Изображения СЭМ, показывающие морфологию нанотрубок, подвергнутых воздействию кислотной окислительной смеси при разном соотношении МСУНТ/ $\text{KMnO}_4$ . (a) 0.06 масс экв.  $\text{KMnO}_4$ ; (b) 0.12 масс экв.  $\text{KMnO}_4$ ; (c) 0.50 масс экв.  $\text{KMnO}_4$ ; (d) 1.0 масс экв.  $\text{KMnO}_4$ ;



При использовании 1.0 массовых эквивалентов  $\text{KMnO}_4$  вдоль нанотрубок наблюдаются отдельные темные фрагменты (рис. 14d). Эти фрагменты представляют собой раскрытые и частично окисленные внешние стенки нанотрубок, лежащие плашмя на кремниевой подложке. Поверх раскрытых внешних стенок лежат оставшиеся нераскрытыми «сердечники», представляющие собой внутренние стенки нанотрубок.

Механизм окислительного раскрытия МСУНТ схематично представлен на рис. 15. Первый этап представляет собой продольное раскрытие МСУНТ, вызванное итеркаляцией кислоты в межстенное пространство. Как видно из данных, представленных на рис. 13, при малом количестве  $\text{KMnO}_4$  и/или коротком времени реакции, раскрытые таким образом нанотрубки остаются не окисленными; продуктом реакции являются графеновые наноленты. При достаточном количестве  $\text{KMnO}_4$  и продолжительности реакции, начинается второй этап, представляющий собой ковалентное окисление раскрытых нанотрубок по аналогии превращения ИСГ-1 в ПОГ в случае с графитом. Результирующие наноленты имеют химическую природу ОГ. Наконец, расслаивание нанолент происходит при контакте материала с водой. Сердцевинки нанотрубок, состоящие из небольшого количества внутренних стенок не раскрываются ввиду их продавливания внутрь полого канала. Данное

наблюдение лишней раз подтверждает верность интеркаляционного механизма раскрытия.



В подтверждение предложенного механизма, мы произвели раскрытие МСУНТ в системе  $(NH_4)_2S_2O_8-H_2SO_4$ , использованной ранее для обратимого образования ИСГ с серной кислотой. При этом, МСУНТ раскрываются, а образованные таким образом графеновые наноленты не окислены. Дело в том, что система  $(NH_4)_2S_2O_8-H_2SO_4$  обладает окислительным потенциалом достаточным для интеркаляции МСУНТ, но не достаточным для окисления с образованием ковалентных С-О связей.

**Рис. 15.** Схематичное изображение продольного раскрытия МСУНТ в окислительных кислотных средах.

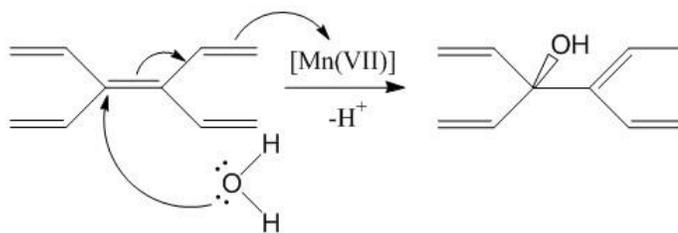
### 3. Углубленное изучение 2-й стадии образования ОГ

#### 3.1. Роль воды

Было обнаружено, что реакция окисления графита протекает значительно быстрее в серной кислоте с концентрацией 88-92%, нежели в коммерческой кислоте с концентрацией 96-98%. Одновременно с этим, реакция не идет в безводных средах: в 100% серной кислоте либо в олеуме с концентрацией свободного серного ангидрида 2-5%. Это наблюдение однозначно указывает на ключевую роль воды в процессе. При этом, свойства образующегося продукта ОГ при проведении реакции в кислотах с диапазоном концентраций 88% - 98% практически не отличаются друг от друга. Разница только в скорости реакции.

Соответственно, был сделан вывод что вода является непосредственным участником реакции. Сделано предположение, что частицами, ответственными за перенос атомов кислорода, а возможно и непосредственно атакующими атомы углерода, являются не кислородные производные Mn(VII), такие как  $Mn_2O_7$  или  $MnO_3^+$ , как это считалось ранее, а молекулы воды. Производные марганца скорее всего даже не проникают в галереи между слоями графена. На это косвенно указывает тот факт, что ни нами ни другими исследователями в продуктах реакции никогда не был обнаружен марганец в сколь-либо значительных количествах, в отличие от той же серы, неизменно присутствующей

во всех образцах ОГ, синтезированных по методу Хаммерса. На схеме справа представлен один из возможных механизмов данной реакции с

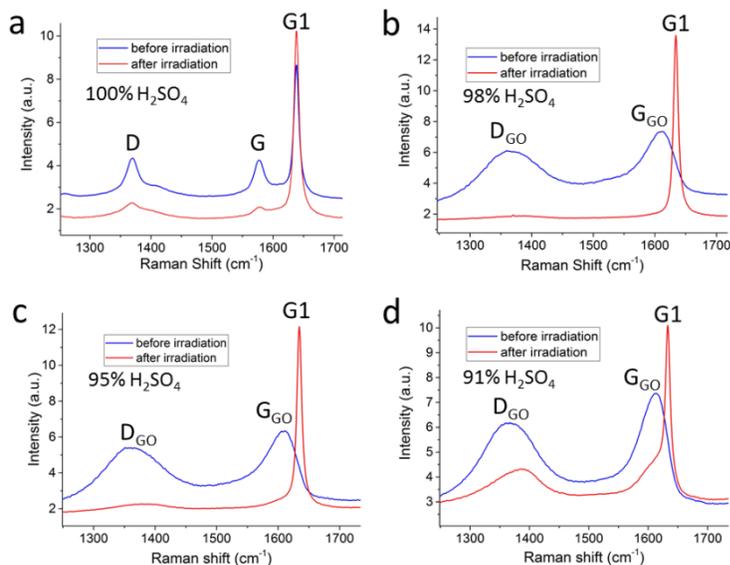


участием молекул воды. Согласно этого механизма, роль окислителя заключается в оттягивании электронной плотности от графена и создании на атоме углерода частичного положительного заряда. Молекулы же воды, в свою очередь, атакуют положительно заряженные атомы углерода по нуклеофильному механизму с образованием третичных спиртов. Представляется что процессы создания положительного заряда и атака молекулой воды могут протекать скоординировано как одномоментный процесс, как это показано на схеме. По этому же принципу, к соседнему атому углерода может быть присоединена еще одна гидроксильная группа с образованием вицинального диола.

### 3.2. Подвижность кислородных групп на плоскости графена и массоперенос атомов кислорода

Обнаружено, что на стадии превращения ИСГ-1 в первичный оксид графита облучение локальных участков образовавшейся ранее фазы оксида графена монохроматическим излучением приводит к их превращению обратно в состояние ИСГ-1 (рис. 16). Заметим, что такое возможно только тогда, когда частица графита продолжает «плавать» в реакционной массе, то есть остается интеркалированной серной кислотой. С отмытыми сухими образцами ОГ такое не происходит: в этом случае ОГ просто разлагается, как и при нагревании, с выделением  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ , и образованием графеноподобного материала с множеством дефектов и низкой степенью кристалличности. Однако, это наблюдение сложно объяснить обратимостью реакции окисления в полном смысле этого слова. Степень окисления частицы графита обусловлена количеством прореагировавшего  $KMnO_4$ . Для

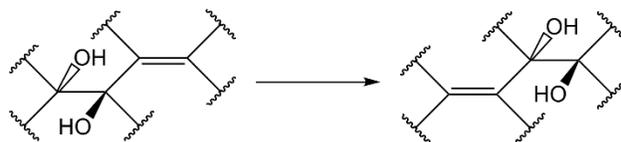
разворота реакции в обратном направлении должны быть созданы соответствующие условия, а именно вместо окислителя в систему должен быть введен восстановитель, способный поставлять электроны. Очевидным образом, световой поток не обладает такими свойствами.



**Рис. 16.** Спектры КРС снятые с поверхности частицы графита, находящейся в процессе трансформации из состояния ИСГ-1 в ПОГ. Синий цвет – до облучения лазером. Красный цвет – после облучения. Спектры, изображенные синим цветом, соответствуют ОГ. Спектры, изображенные красным цветом, представляют собой либо практически чистое ИСГ-

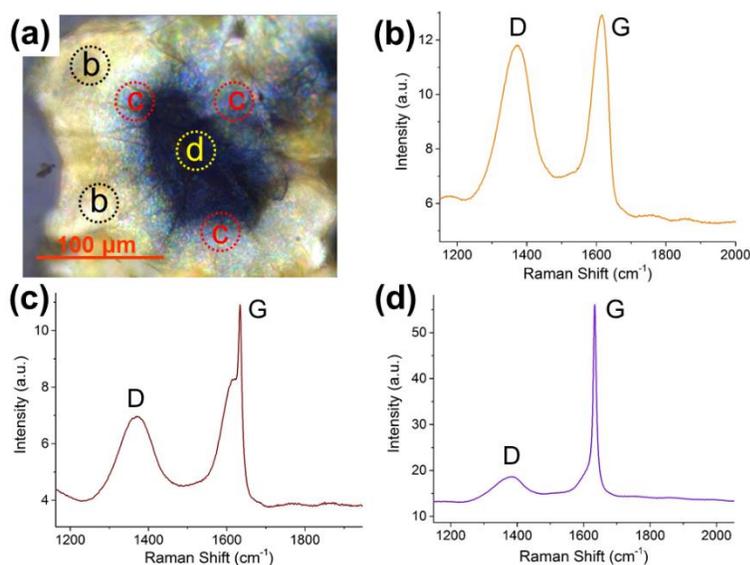
1, либо наложение спектров ИСГ-1 и ОГ. Превращение ОГ в ИСГ-1 свидетельствуют о кажущейся «обратимости процесса».

Мы предполагаем, что кажущаяся «обратимость» реакции это ни что иное как миграция кислородных групп или ковалентных связей С-О из области облучения в прилегающие зоны неокисленного графена. Данная миграция может быть представлена в виде формальной схемы, изображенной справа.



Такая миграция или подвижность С-О связей возможна благодаря высокой степени сопряженности химических связей на платформе графена. О возможности такой миграции также косвенно свидетельствует факт присутствия в небольших количествах фазы ОГ в центре частиц графита, там куда фронт трансформации ИСГ-1 в ПОГ еще не дошел; такое обнаружено уже на стадии отработки 1 масс экв.  $\text{KMnO}_4$ . Сделано предположение, что это небольшое количество ОГ в центре частицы образуется за счет миграции С-О связей, в то время как продвижение основного фронта по периметру частицы графита обеспечивается физической диффузией молекул воды.

В то же время, микрофотографии и спектры КРС с частиц графита с более глубоким протеканием реакции (рис. 17) показывают: а) наличие градиента в содержании фазы ОГ от края частицы к центру, и б) ее более высокое содержание чем на ранних стадиях даже в самом центре частиц. Наличие такого градиента свидетельствует о затрудненности процессов массопереноса кислорода от края частицы к центру. Очевидно, что с увеличением глубины протекания реакции, то есть с увеличением физического расстояния от края частицы до точки химического взаимодействия с атомами углерода, массоперенос кислорода посредством физической диффузии молекул воды в межслоевом пространстве становится все более затруднительным. На этом основании была предложена гипотеза, что на последних этапах процесса окисления массоперенос осуществляется в значительной степени за счет миграции кислородных групп вдоль плоскости графена.



**Рис. 17.** Микрофотография частицы графита на поздней стадии процесса окисления, и характерные спектры КРС с различных точек образца. Образец исследован после того как прореагировал второй масс экв.  $\text{KMnO}_4$ . Спектры КРС в точках (c) и (d) показывают наличие градиента в содержании фазы ОГ от края частицы графита к ее центру.

Концепция подвижности С-О связей способна объяснить многие хорошо известные, но не имевшие до сих пор внятного объяснения факты из химии и структуры ОГ, например, одновременное существование в структуре ОГ (неокисленных) графеновых и окисленных доменов. Очевидно, в процессе окисления или же сразу после окисления, происходит передислокация функциональных групп, с формированием и выделением отдельных графеновых доменов. Также, именно миграцией С-О связей под воздействием облучения мы склонны объяснить сегодня появление и последующее исчезновение в спектрах КРС D-пика (см. рис. 6) в процессе перехода ИСГ-1 в ИСГ-2 в образцах на основе природного графита.

Из материала, изложенного в данной главе, сделаны два вывода. 1) Вода является непосредственным участником реакции окисления графита, отвечающим за

массоперенос атомов кислорода. Предложен возможный механизм реакции с участием молекулы воды как частицы, непосредственно атакующей атомы углерода. 2) Кислородные группы на двумерной платформе графена на стадии его окисления обладают высокой подвижностью; сделано предположение что массоперенос кислорода от края частицы к центру может в значительной степени осуществляться за счет миграции С-О связей вдоль листа графена.

#### **4. Структура и химические свойства оксида графена в водных средах**

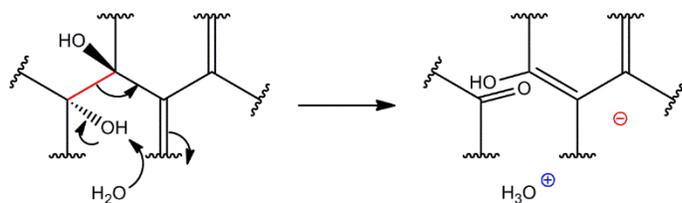
##### **4.1. Структура исходного оксида графена и ее изменение на третьей стадии синтеза при взаимодействии с водой**

В данном разделе описана химическая структура первичного оксида графита, образующегося на второй стадии реакции из ИСГ-1. С помощью метода ИК спектроскопии впервые показано, что сера в структуре ОГ представляет собой не сульфоны, как это прежде считалось, а «ковалентные сульфаты» или сернокислые эфиры третичных спиртов. Предложен механизм их образования в процессе окисления графита, и гидролиза в процессе отмывки ОГ. Впервые продемонстрировано изменение химической структуры ПОГ при его взаимодействии с водой, в том числе во время отмывки от кислоты после синтеза.

##### **4.2. Динамическая Структурная Модель ОГ**

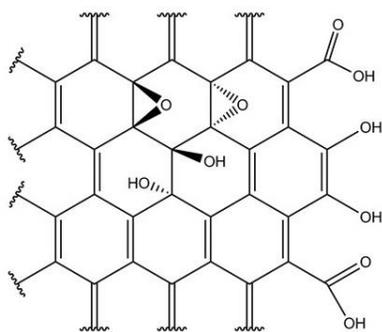
Эпоксидные группы и гидроксилы третичных спиртов, которые согласно структурной модели ЛК являются основными функциональными группами ОГ, не обладают кислотным характером и не способны связывать катионы металлов в сколь-либо значительных количествах, как это следует из многочисленных экспериментальных данных. Карбоксильные группы, находящиеся по периметру листов ОГ, в силу своей малочисленности, также не могут быть ответственными за высокую катионообменную емкость. Нами были тщательно изучены кислотные свойства ОГ, и его взаимодействие с солями металлов. По формально рассчитанным значениям  $pK_a = 3.93-3.94$ , ОГ является более сильной кислотой чем алифатические монофункциональные карбоновые кислоты. С помощью серии экспериментов по прямому и обратному потенциометрическому титрованию дисперсий ОГ было установлено, что при защелачивании ОГ постепенно генерирует протоны, вплоть до достижения равновесия; этот процесс имеет все признаки химической реакции, а не ионизации существующих кислотных групп. В зависимости от степени защелачивания достижение равновесия может занимать от нескольких часов до нескольких суток. На основании этих наблюдений была предложена Динамическая структурная модель (ДСМ) ОГ.

Согласно ДСМ в водных средах ОГ меняет свою структуру. Предполагается что в воде протекает реакция разрыва С-С связей с образованием енолов и кетонов в точке разрыва, как это представлено на следующей схеме.

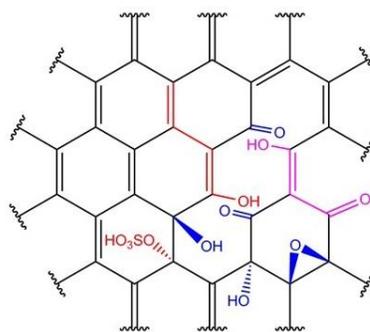


Енольные группы обладают кислотным характером и потому способны обеспечивать низкие значения рН растворов, а также связывать катионы металлов.

Важно отметить, что образующиеся в ОГ енольные группы, являются более сильными кислотами чем обычные енолы и даже фенолы с одним ароматическим кольцом. Во фрагменте ДСМ ОГ, представленном на рис. 18, енолы в сопряжении с кетонами являются составной частью виниленовых кислот (см. фрагмент, изображенный малиновым цветом), являющихся более сильными кислотами чем обычные одноосновные карбоновые кислоты, ввиду сопряжения двойных связей по нескольким атомам углерода. Енольная группа может также входить в сопряжение с графеновым доменом (красный цвет), что придает особую устойчивость образуемому при ионизации енолят-иону за счет делокализации отрицательного заряда по всему графеновому домену.



Структурная модель Лерфа-Клиновски



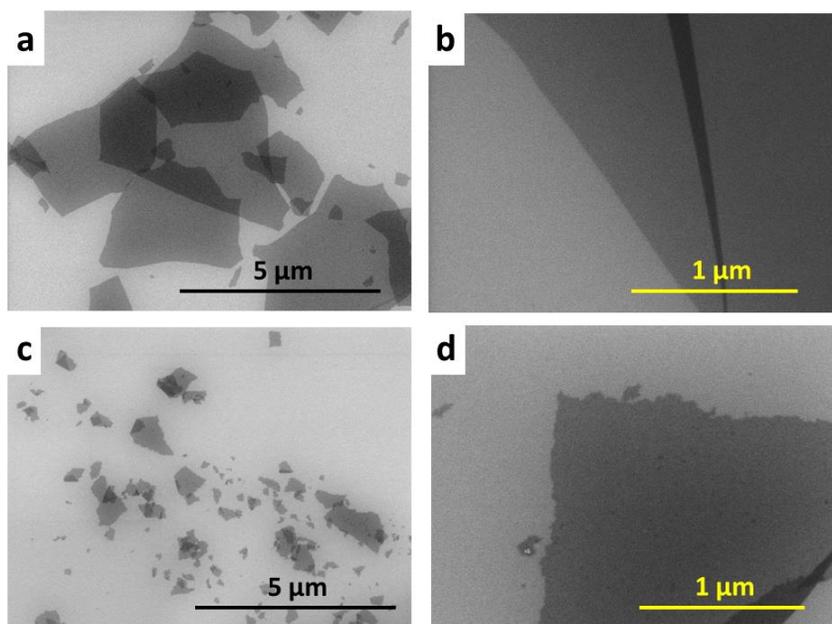
Динамическая Структурная Модель

**Рис. 18.** Структурные модели ОГ.

Однако, доказать такую структуру традиционными методами не представлялось возможным. К растворам ОГ неприменимы методы, традиционно используемые в области углерода для характеристики твердых образцов, такие как: ТГА, ИК, РФЭС, и спектроскопия  $^{13}\text{C}$  ЯМР в твердом теле. Поэтому, к изучению ОГ в растворах мы применили новый метод, обсуждаемый ниже в Разделе 5.

### 4.3. Критическое обсуждение двух-компонентной структурной модели ОГ.

В 2011 году британским химиком Роурке с коллегами была предложена так называемая «двухкомпонентная структурная модель» ОГ. Согласно этой модели, ОГ состоит из двух компонентов: а) слабо окисленных, практически нетронутых листов графена, и б) адсорбированных на этих листах малоразмерных полициклических органических молекул, которые авторы модели назвали обломками окисления «oxidative debris» (OD). Последний ответственен за большинство известных свойств интегрального ОГ. При кипячении в растворах концентрированных щелочей таких как NaOH и KOH, OD смывается, обнажая «истинный» или же, по терминологии авторов модели, «отмытый оксид графена» (ООГ). При этом остается без ответа важный вопрос: а что же является прекурсором для образования OD? В графите нет источника углерода кроме самого графита. Получается, что при окислении часть графита должна деградировать до мелких полициклических молекул, в то время как другая часть оставаться практически неокисленной. Сегодня, зная детали механизма окисления графита (см. разделы 2 и 3), мы понимаем, что такое невозможно. Несмотря на имеющиеся противоречия, двухкомпонентная модель завоевала определенную популярность; на момент выхода нашей работы, оригинальная статья Роурке набрала более 200 цитирований; множество авторов обратились к данной модели для интерпретации собственных результатов. Таким образом, данная модель превратилась из мнения одного исследователя в теорию и начала оказывать заметное влияние на всю область ОГ.



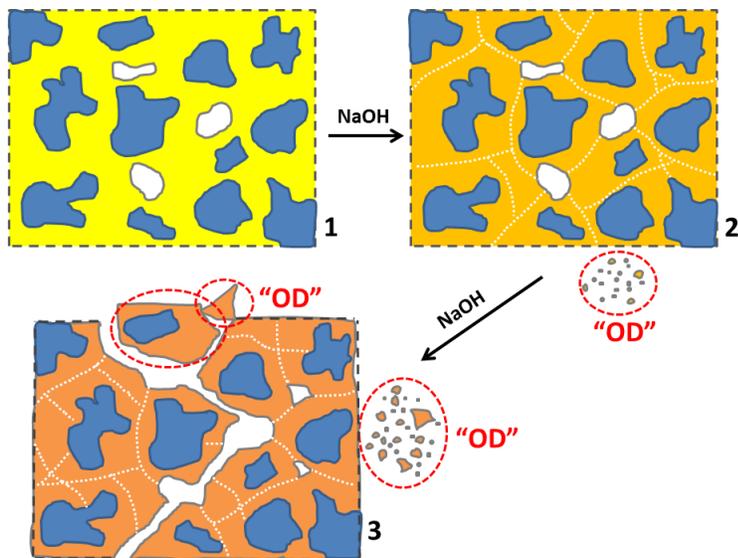
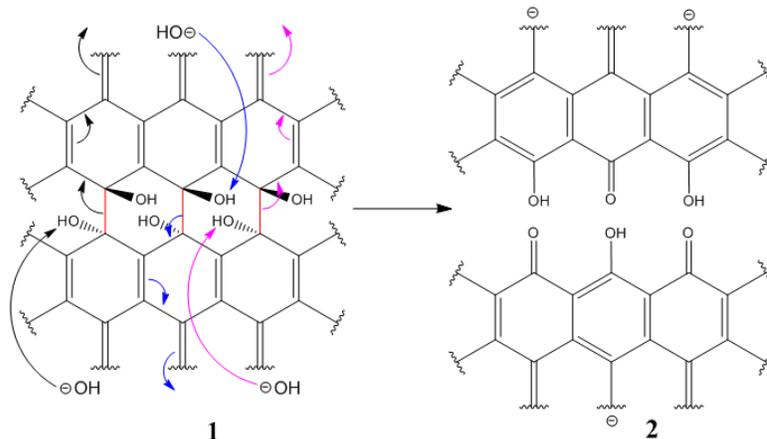
**Рис. 19.** Изображения СЭМ двух образцов ОГ: (a,b) обычный ОГ. (c,d) ОГ после обработки в растворе NaOH. После обработки щелочью листы ООГ обладают меньшим размером и имеют рваные края, что свидетельствует об их дефрагментации путем хаотичного разрыва С-С связей.

Происхождение OD можно непротиворечиво объяснить разрушением ОГ на мелкие фрагменты при кипячении в щелочах. То есть, OD не существует на листах ОГ изначально, а образуется при их дезинтеграции. В подтверждение данной гипотезы нами были представлены изображения СЭМ для обычных листов ОГ и ООГ, полученных после нагревания в щелочных растворах (рис. 19).

Значительно меньший размер и рваные края листов ОГ после обработки щелочью свидетельствуют о произошедшей во время обработки дефрагментации, в том числе, с образованием очень мелких

частиц, которые можно отнести к OD. Мы предполагаем, что разрыв С-С связей и образование фрагментов OD происходит под воздействием щелочи по приведенной справа схеме. Реакция протекает по механизму, предложенному нами ранее в рамках

структурной модели ДСМ. Всесторонняя характеристика ООГ, проведенная стандартными методами, подтвердила вероятность предложенного механизма реакции. В работе предложены схемы реакций, приводящие к превращению гем-диолов сначала в кетоны, и затем в карбоксилы и карбоксилаты, в полном

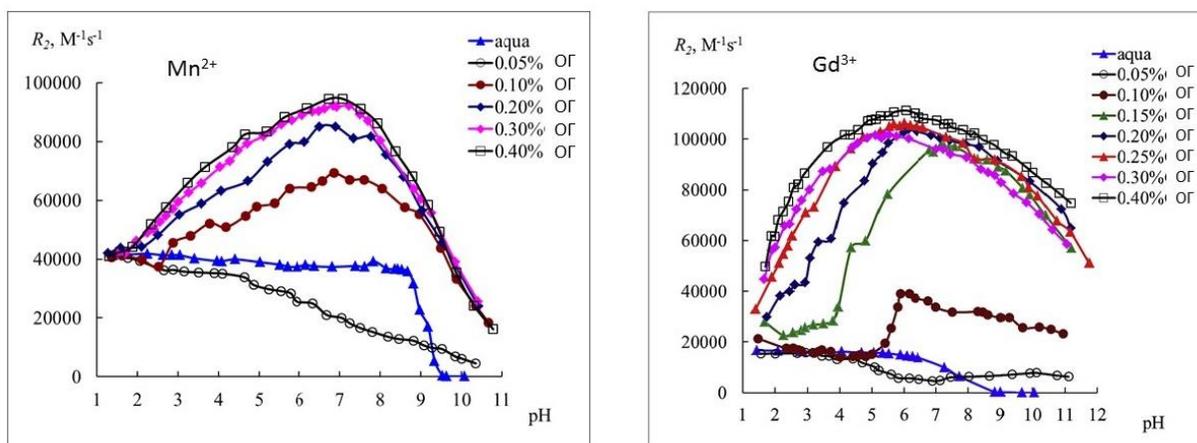


соответствии с характеристикой ООГ методами РФЭС и ИК спектроскопии. На рис. 20 схематично представлен процесс дефрагментации листов ОГ при обработке растворами сильных щелочей, сопровождаемый образованием OD.

**Рис. 20.** Схема дефрагментации ОГ, и образования так называемого OD.

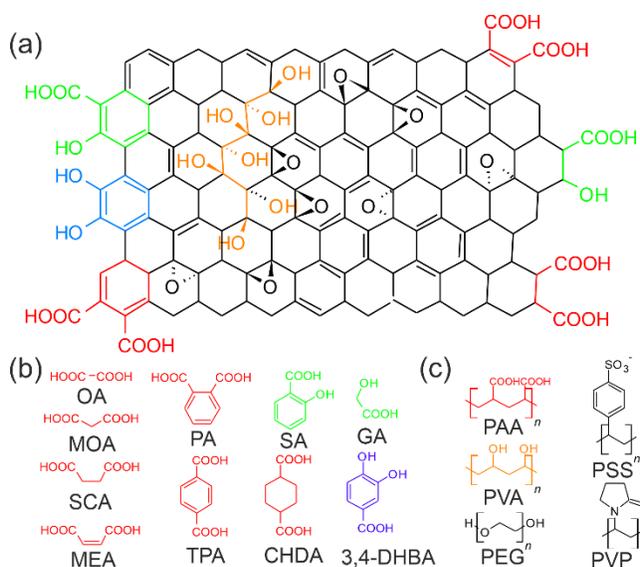
## 5. Взаимодействие ОГ с солями металлов в водных средах. Метод ЯМР релаксации протонов.

Для изучения реакции ОГ с парамагнитными катионами Fe(III), Gd(III), Mn(II) в водных средах нами впервые был использован метод ЯМР релаксации протонов, где катионы металлов выполняют роль зондов. Введение ОГ в растворы Mn(II) и Gd(III) приводит к резкому изменению релаксивности растворов (рис. 21), что свидетельствует о замещении воды из первой координационной сферы катионов металлов и замедлении их вращения ввиду связывания с кислородными группами ОГ. При этом связывание с ОГ эффективно защищает ионы металлов от гидролиза даже при  $\text{pH} > 10$ . Насыщение связывания наступает при концентрации ОГ 0.2-0.3% при концентрации металла 0.5 ммоль/л. Таким образом, «сорбция» металлов оксидом графена, описанная многими исследователями, представляет собой не что иное как образование химической связи по координационному механизму. При этом, металлы выступают как кислоты Льюиса, а фрагменты ОГ как основания Льюиса.



**Рис. 21.** Кислотно-основная зависимость спин-спиновой релаксивности  $R_2$ , для растворов ОГ/Mn(II) и ОГ/Gd(III) при разном соотношении ОГ/металл. Концентрация металлов в результирующих системах 0.5 ммоль/л во всех экспериментах.

Также исследовано взаимодействие ОГ с Gd(III) при многократном избытке конкурирующих одно- и двух-валентных металлов. Установлено: при частичном вытеснении ионов Gd(III) с мест прочного связывания они не обнаруживаются в растворе, что свидетельствует о том, что они продолжают быть связаны с ОГ. Для подобного взаимодействия с металлом функциональные группы ОГ должны обладать кислотным характером.



В отдельной работе мы предприняли попытку имитировать структуру фрагментов ОГ, ответственных за связывание металлов, при помощи модельных лигандов, представляющих собой различные типы низкомолекулярных и полимерных соединений (рис. 22).

**Рис. 22.** Перечень модельных соединений, выбранных с целью имитации возможной структуры ОГ с точки зрения модели ЛК.

Все эти модельные соединения содержат те или иные функциональные группы, присущие ОГ с точки зрения модели ЛК. Исследования показали, что ни одно из протестированных соединений не дает значений релаксивности, даже близко схожих с ОГ. Особенно важно отметить что даже полиакриловая кислота с обилием карбоксильных групп с высокой степенью свободы не способна хелатировать ионы Fe(III) так же прочно как это делает ОГ.

В отдельной работе было изучено взаимодействие между ионами Mn(II) и ОГ, приготовленным по методу Броди (ОГБ). Установлено что ОГБ способен прочно связывать ионы Mn(II), предохраняя их от гидролиза, несмотря на полное отсутствие в его структуре сульфатов и практически полное отсутствие карбоксильных групп. Таким образом, оксид графена обладает особыми свойствами связывания катионов металлов, необъяснимыми с точки зрения модели ЛК. Способность ОГ прочно связывать ионы металлов, объясняется нами как вызванная металлом модификация структуры, включающая разрыв C-C связей с образованием енольных фрагментов с возможностью эффективной делокализации заряда. Иными словами, здесь снова используется концепция динамической или изменчивой структуры ОГ.

Прочное связывание ионов металлов оксидом графена в водных средах находит свое дальнейшее отражение в структуре сухих твердых продуктов, полученных взаимодействием оксида графена с металлами. В частности, нами были исследованы продукты взаимодействия ОГ с Lu(III), Eu(III), Ni(II), Cu(II), Sr(II), Pd(II) и рядом других металлов, использованных в виде их растворимых солей. Исследования проводились стандартным набором методов, используемых в области углерода, плюс ПЭМ с атомарным разрешением. Характеристики твердых продуктов

взаимодействия ОГ с металлами свидетельствуют о том, что металлы в исследованных соединениях находятся в виде отдельных атомов-ионов, связанных с ОГ. Это, в свою очередь, свидетельствует об их сравнительно прочной связи с кислородными группами ОГ.

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Разработан и успешно применен новый метод мониторинга за изменениями в структуре графита посредством оптической микроскопии и микроскопии КРС. На сегодняшний день данный метод активно используется для решения подобных задач научными группами по всему миру.
2. Подробно исследован процесс взаимных переходов ИСГ разных порядков. Впервые на микроуровне продемонстрированы неизвестные ранее детали динамики интеркалята в двумерных галереях графита. Показана определяющая роль кристаллической структуры графита в сценариях переходов.
3. Изучен и впервые детально описан механизм образования ОГ при окислении графита методом Хаммерса. Показано что процесс состоит из трех стадий: интеркаляция графита серной кислотой с образованием ИСГ-1; превращение ИСГ-1 в первичный оксид графита; расслоение первичного оксида графита и химическая модификация тонкой химической структуры ОГ при промывке продукта водой. Промежуточные продукты, образующиеся на каждой из стадий, могут быть выделены и охарактеризованы.
4. Установлено что реакция окисления графита ускоряется в несколько раз при наличии в реакционной массе небольшого количества (8-12 масс %) воды, и не протекает в безводных условиях. На этом основании сделан вывод о том, что вода является непосредственным участником реакции. Сделано предположение, что агентом, атакующим атомы углерода, и ответственным за массоперенос кислорода, могут являться молекулы воды, а не кислородные производные Mn(VII) как это ранее считалось.
5. Обнаружено, что на стадии превращения ИСГ-1 в первичный оксид графита облучение локальных участков образовавшегося ранее оксида графена монохроматическим излучением приводит к их превращению обратно в состояние ИСГ-1. Такая кажущаяся «обратимость» трактуется нами как миграция С-О связей из области облучения в соседние неокисленные зоны графена. Сделано предположение, что на конечных стадиях реакции массоперенос кислорода от края

частицы к центру происходит в значительной степени за счет миграции кислородных групп вдоль плоскости графена.

6. Понимание постадийного механизма окисления графита позволило нам пересмотреть предложенный ранее механизм продольного раскрытия многостенных углеродных нанотрубок. Установлено что раскрытие происходит не химическим окислением С=С связей производными перманганата, как это ранее считалось, а посредством механического разрыва стенок, вызванного расширением межстеночного пространства, связанного, в свою очередь, с интеркаляцией серной кислотой. Показано что могут быть подобраны условия реакции, когда нанотрубки уже раскрыты, но образующиеся при этом графеновые наноленты еще не окислены. Степень окисленности и расслоения полученных графеновых нанолент могут варьироваться в широком диапазоне.

7. На основе качественной и количественной оценки кислотных свойств ОГ, предложена новая «Динамическая Структурная Модель» ОГ, описывающая его состояние в водных средах. ДСМ предполагает мобильный, изменяющийся под воздействием внешних факторов характер структуры ОГ. В частности, предполагается, что в водных и в особенности в щелочных средах происходит разрыв С-С связей с образованием в точке разрыва енольных функциональных групп. Енольные группы в сопряжении с кетонами образуют виниленовые кислоты, обладающие повышенными кислотными свойствами.

8. Произведено критическое обсуждение так называемой «двухкомпонентной структурной модели» ОГ, и проведен систематический анализ поведения ОГ в сильно щелочных средах. Экспериментальные данные, использованные ранее для построения двухкомпонентной модели, были интерпретированы альтернативным образом в рамках ДСМ ОГ. Показано что так называемый «окислительный мусор», который, согласно модели, адсорбирован на поверхности графена, может образовываться дефрагментацией листов ОГ при его обработке в жестких щелочных условиях.

9. Впервые, методом ЯМР релаксации протонов систематически исследованы реакции взаимодействия ОГ с катионами парамагнитных ионов в водных средах. Показано что взаимодействие ОГ с ионами металлов, ранее трактовавшееся в литературе как «сорбция», представляет собой химическое взаимодействие с образованием связи по координационному механизму: функциональные группы ОГ вытеснят молекулы воды из первой координационной сферы иона металла. Показано, что ОГ является эффективным хелатором с уникальным набором и

пространственным расположением функциональных групп. Предложен возможный механизм трансформации структуры ОГ при взаимодействии с ионами металлов в рамках ДСМ.

10. Традиционным для области ОГ набором инструментальных методов изучены твердые сухие продукты взаимодействия ОГ с рядом металлов. Установлено что в продуктах взаимодействия ОГ-металл, металлы не образуют наночастиц, а находятся в атомарном (ионном) состоянии, будучи химически связанными с ОГ.

11. На основании собственных экспериментальных наблюдений и анализа имеющихся литературных данных сформулирована концепция о мобильном характере структуры ОГ как главном факторе, ответственном за строение и химическое поведение ОГ. В частности, мобильный характер структуры объясняет хорошо известный, но непонятный факт одновременного существования в структуре ОГ графеновых и окисленных доменов. Такая мобильность структуры ОГ возможна благодаря высокой степени сопряженности химических связей.

#### Список публикаций по теме диссертационной работы

1. Svalova, A. Individual Ni atoms on reduced graphene oxide as efficient catalytic system for reduction of 4 - nitrophenol / A. Svalova, V. Brusko, E. Sultanova, M. Kirsanova, T. Khamidullin, I. Vakhitov, **A. M. Dimiev** // Appl. Surf. Sci. – 2021. – V.565. – P.150503. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150503>; (IF Web of Science 6,71; Q1), 50%.
2. Shayimova, J. Carboxyl groups do not play the major role in binding metal cations by graphene oxide / Shayimova, J. R.R. Amirov, A. Iakunkov, A. Talyzin, **A.M. Dimiev** // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2021. – V.23. – P.17430-17439. [doi.org/10.1039/D1CP01734A](https://doi.org/10.1039/D1CP01734A); (IF Web of Science 3,676; Q1), 60%.
3. Khamidullin, T.; Galyaltdinov, Sh.; Valimukhametova, A.; Brusko, V.; Khannanov, A.; Maat, S.; Kalinina, I.; **Dimiev, A.M.** Simple, Cost-Efficient and High Throughput Method for Separating Single-Wall Carbon Nanotubes with Modified Cotton, *Carbon*, 2021, 178, 157-163. [doi.org/10.1016/j.carbon.2021.03.003](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.03.003); (IF Web of Science 9.594; Q1), 50%.
4. Khannanov, A.; Kiiamov, A.; Galyaltdinov, Sh.; Tayurskii, D.; **Dimiev, A.M.** Pristine Graphite Oxide Retains its C-axis Registry in Methanol. The Way to Alternative Purification Method. *Carbon*, 2020, 173, 154-162. [doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.005](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.005); (IF Web of Science 9.594; Q1), 40%.
5. Solodov, A.; Shayimova, J.; Amirov, R.R.; **Dimiev, A.M.** Mimicking the Graphene Oxide Structure by Interaction of Fe(III) and Gd(III) with Model Small-Size Ligands. The NMR Relaxation Study. *J. Molec. Liq.* 2020, 302, 114344. [doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114344](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114344). (IF Web of Science 6.165; Q1), 30%.
6. **Dimiev, A.M.**; Shukhina, K.; Khannanov, A. Mechanism of graphene oxide formation. The role of water, reversibility of the oxidation, and mobility of the C-O bonds. *Carbon*, 2020, 166, 1-14. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.05.005; (IF Web of Science 9.594; Q1), 70%.
7. Solodov, A.; Shayimova, J.; Amirov, R.R.; **Dimiev, A.M.** Binding modes of Fe(III) with graphene oxide in aqueous solutions. Competition with Sr<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ions and Fe(III)

- chelators. *J. Molec. Liq.* 2020, 302, 112461. doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112461; (IF Web of Science 6.165; Q1), 30%
8. Khannanov, A., Gareev, B., Batalin, G., Amirova, L.M., **Dimiev, A.M.** Counterion concentration profiles at the graphene oxide / water interface. *Langmuir*, 2019, 35, 13469-13479. doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01882; (IF WoS 3,882; Q1), 30%
  9. **Dimiev, A.M.**; Shukhina, K.; Behabtu, N.; Pasquali, M.; Tour, J.M.; Stage Transitions in Graphite Intercalation Compounds. The Role of the Graphite Structure. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 19246-19253. doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06726; (IF Web of Science 4,29; Q1), 30%
  10. Solodov, A.; Neklyudov, V.; Shayimova, J.; Amirov, R.; **Dimiev, A.M.** Magneto-Optical Properties of the Magnetite-Graphene Oxide Composites in Organic Solvents. *ACS Appl. Mater. Interf.* 2018, 10, 46, 40024-40031. DOI: 10.1021/acsami.8b15129; (IF Web of Science 8.1; Q1), 25%.
  11. Khannanov, A.; Kiiamov, A.; Valimukhametova, A.; Tayurskii, D.A.; Kaiser, U.; Eigler, Z.; Vagizov, F.G.; **Dimiev, A.M.** Gamma-Iron Phase Stabilized at Room Temperature by Thermally Processed Graphene Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 9051-9055. doi.org/10.1021/jacs.8b04829; (IF Web of Science 14.7; Q1), 20%
  12. Amirov, R.R.; Shayimova, J.; **Dimiev, A.M.** Distribution of Gd(III) ions at the graphene oxide/water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, 527, 222-229. doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.044; (IF Web of Science 8,12; Q1), 50%.
  13. **Dimiev, A.M.**; Khannanov, A.; A.; Kiiamov, A.; Vakhitov, I.; Shukhina, K.; Tour, J.M. Revisiting the mechanism of oxidative unzipping of multiwall carbon nanotubes to graphene nanoribbons. *ACS Nano*, 2018, 12, 3985-3993. doi.org/10.1021/acsnano.8b01617; (IF Web of Science 13.9; Q1), 70%.
  14. Amirov, R.R.; Shayimova, J.; **Dimiev, A.M.** Analysis of competitive binding of several metal cations by graphene oxide reveals the quantity and spatial distribution of carboxyl groups on its surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20, 2320 - 2329. doi.org/10.1039/C7CP07055A; (IF Web of Science 4.1; Q1), 40%.
  15. Amirov, R.R.; Shayimova, J.; Nasirova, Z.; **Dimiev, A.M.** Chemistry of graphene oxide. Reactions with transition metal cations. *Carbon*, 2017, 116, 356-365. doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.095; (IF Web of Science 7.08; Q1), 60%.
  16. Amirova, L., Surnova, A., Balkaev, D., Musin, D.; Amirov, R., **Dimiev, A.M.** Homogeneous Liquid Phase Transfer of Graphene Oxide into Epoxy Resins. *ACS Appl. Mater. Interf.* 2017, 9, 11909-11917. doi.org/10.1021/acsami.7b02243; (IF Web of Science 8.1; Q1), 40%.
  17. Khannanov A.; Neklyudov, V.; Gareev, B.; Kiiamov, A.; **Dimiev, A.M.** Oxidatively modified carbon as efficient material for removing radionuclides from water. *Carbon*, 2017, 115, 394-401. doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.025; (IF Web of Science 7.08; Q1), 50%.
  18. **Dimiev, A.M.**; Ceriotti, G.; Metzger, A.; Kim, N.D.; Tour, J.M. Chemical mass production of graphene nanoplatelets with ~100% yield. *ACS Nano*, 2016, 10 (1), pp 274–279. doi.org/10.1021/acsnano.5b06840; (IF WoS 13.94; Q1), 30%
  19. **Dimiev, A.M.**; Polson, T.A. Contesting the two-component structural model of graphene oxide and reexamining the chemistry of graphene oxide in basic media. *Carbon*, 2015, 93, 544-554. doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.058; (IF Web of Science 6.34; Q1), 90%

20. **Dimiev, A.M.**; Tour, J.M. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, 2014, 8, 3060-3068. [doi.org/10.1021/nm500606a](https://doi.org/10.1021/nm500606a); (IF WoS 12.88; Q1), 90%
21. **Dimiev, A.M.**; Alemany, L.; Tour, J.M. Graphene Oxide. Origin of Acidity and Dynamic Structural Model. *ACS Nano*, 2013, 7, 576-588. [doi.org/10.1021/nm3047378](https://doi.org/10.1021/nm3047378); (IF WoS 12.88; Q1), 90%
22. **Dimiev, A.M.**; Cierotti, G.; Behabtu, N.; Pasquali, M.; Saito, R.; Tour, J. M. Direct, Real Time Monitoring of Stage Transition in Graphite Intercalation Compounds. *ACS Nano*, 2013, 7, 2773-2780. [doi.org/10.1021/nm400207e](https://doi.org/10.1021/nm400207e); (IF 12.9; Q1), 80%
23. **Dimiev, A.M.**; Bachilo, S.; Saito, R.; Tour, J. M. Reversible formation of Ammonium Persulfate – Sulfuric Acid – Graphite Intercalation Compounds and their Peculiar Raman Spectra. *ACS Nano*, 2012, 6, 7842-7849. [doi.org/10.1021/nm3020147](https://doi.org/10.1021/nm3020147); (IF WoS 12.88; Q1), 90%
24. Genorio, B.; Lu, W.; **Dimiev, A.M.**; Zhu, Y.; Raji, A.; Novosel, B.; Alemany, L.; Tour, J.M.; In-situ Intercalation Replacement and Selective Functionalization of graphene nanoribbon stacks. *ACS Nano*, 2012, 6, 4231-4240. [doi.org/10.1021/nm300757t](https://doi.org/10.1021/nm300757t); (IF WoS 12.88; Q1), 20%.
25. **Dimiev, A.**; Kosynkin, D.V.; Alemany L.B.; Chaguine P.; Tour, J.M. Pristine Graphite Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 2815-2822. [doi.org/10.1021/ja211531y](https://doi.org/10.1021/ja211531y); (IF WoS 14.7; Q1), 75%
26. **Dimiev, A.**, Kosynkin, D.V., Sinitskii, A., Slesarev, A., Sun, Z., Tour, J.M. Layer-by-layer removal of graphene for device patterning. *Science*, 331, 2011, 1168-1172. [DOI: 10.1126/science.1199183](https://doi.org/10.1126/science.1199183); (IF WoS 31.20; Q1), 90%.
27. Kosynkin, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A., Lomeda, J.R., **Dimiev, A.**, Price, B.K., Tour, J.M. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 2009, 458, 872-876. doi:10.1038/nature07872; 15%
28. **Dimiev, A.M.**; Eigler, S. *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications.*, Wiley and sons, London, 2016. ISBN: 978-1-119-06940-9. (монография, 50%)
29. Eigler, S.; **Dimiev A.M.** Functionalization and reduction of graphene oxide, in *Graphene Oxide. Fundamental and Applications* edited by Dimiev, A.M.; Eigler, S. Wiley and Sons, London, 2016. ISBN: 978-1-119-06940-9, (глава в книге, 50%)
30. **Dimiev A.M.** Mechanism of Formation and Chemical Structure of Graphene Oxide, in *Graphene Oxide. Fundamental and Applications* edited by Dimiev, A.M.; Eigler, S. Wiley and Sons, London, 2016. ISBN: 978-1-119-06940-9 (глава в книге, 100%)