

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Ребрикова Анастасия Тихоновна

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

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в лаборатории химической термодинамики на кафедре физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель – **Коробов Михаил Валерьевич**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты – **Алиханян Андрей Сосович**
доктор химических наук, профессор, ФГБУН
Институт общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова РАН, лаборатория
физических методов исследования строения и
термодинамики неорганических соединений,
заведующий лабораторией

Константинова Елизавета Александровна
доктор физико-математических наук,
доцент, Физический факультет МГУ им. М.В.
Ломоносова, кафедра общей физики и
молекулярной электроники, профессор

Димиев Айрат Маратович
кандидат химический наук, Казанский
федеральный университет, Химический
институт им. А.М.Бутлерова, НИИ
Перспективные углеродные наноматериалы,
ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «02» октября 2020 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП–1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

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

С диссертацией, а также со сведениями о регистрации участия в удаленном интерактивном режиме в защите можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/305696139/>

Автореферат разослан «29» июля 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Шилина М. И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 изготовления молекулярно-избирательных мембран, биосенсоров, композитов, материалов для хранения газов, а также как прекурсор для получения графена.

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 и набухание являются важнейшим для практики свойствами ОГ, что обуславливает 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.

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, ксилитолом и сорбитолом. **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 Бродди 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 для мембран 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 В-GO-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. 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.

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.

Положения, выносимые на защиту:

1. Данные по равновесной сорбции и набуханию в системах В-GO и Н-GO (порошки и мембраны) с 18 полярными жидкостями являются воспроизводимыми физико-химическими характеристиками набухших структур оксидов графита;
2. Фазовые превращения в набухших структурах В-GO – полярная жидкость можно рассматривать как инконгруэнтное плавление сольватов В-GO. Закономерности сорбции/набухания в системах Н-GO-полярная жидкость можно объяснить, считая эти структуры твердыми растворами полярных жидкостей в Н-GO;
3. Модель параллельных слоев растворителя в межплоскостном пространстве позволяет объяснить закономерности изменения набухания/сорбции в ряду В-GO-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 изопиестическим методом и методом 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.

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 всероссийских 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).

Объём и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), основных результатов и выводов, списка сокращений, а также списка цитируемой литературы и опубликованных работ, 4 приложений. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 65 рисунков и 18 таблиц. Список литературы включает 145 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Во введении представлено обоснование актуальности изучения сорбционных свойств и взаимодействия ОГ с полярными органическими жидкостями для построения моделей сорбции и диффузии полярных жидкостей в порошках и мембранах ОГ, перечислены объекты исследования, сформулированы цель диссертации и ее задачи.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Глава «Обзор литературы» состоит из 4-х разделов. В **первой** части приведен обзор основных методов синтеза ОГ и рассмотрены предложенные в литературе химические модели, описывающие структуру ОГ. Также подробно рассмотрены основные методы анализа, характеризующие материал и его сорбционные свойства. Во **второй** части собраны сведения о процессах сорбции/набухания,

происходящих при взаимодействии ОГ с полярными органическими жидкостями. Сорбция полярных жидкостей ОГ приводит к интеркаляции молекул полярной жидкости в межплоскостное пространство. Выдвигается предположение об образовании слоев сорбированной полярной жидкости в межплоскостном пространстве ОГ. В **третьей** части обсуждаются свойства сорбированной жидкости в межплоскостном пространстве ОГ и ее подвижность. Экспериментальные данные о физико-химических свойствах сорбированной жидкости противоречивы: так, сорбированные молекулы по некоторым данным представляют собой жидкую фазу, а по некоторым – твердую. В **четвёртой** части приведён обзор, посвященный применению метода электронного парамагнитного резонанса к изучению оксида графита и композитов ОГ. Собственный сигнал ОГ представляет собой неструктурированный синглет. Применение методики ЭПР с радикалами зондами для исследования материалов ОГ в литературе не описано.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данная глава состоит из двух разделов: «Исследуемые образцы и реактивы», и «Методы исследования и приборы». В первом разделе представлены характеристики использованных образцов порошков и мембран ОГ. Мембраны были синтезированы по методике, описанной в [1]. В качестве полярных жидкостей были использованы следующие вещества: вода бидистиллированная, ацетонитрил, ряд нормальных спиртов от метанола-1 до нонанола-1, *N,N*-диметилформамид (ДМФА), *N*-метил-2-пирролидон (НМП), тетрагидрофуран (ТГФ), диметилсульфоксид (ДМСО), ксилитол, сорбитол, пропионитрил, 2,2,2-трифторэтанол.

Во втором разделе приведена методика удаления воды из образцов, описаны методики физико-химических исследований, использованные в работе.

Изопиестический метод был использован для определения количественной сорбции при температуре 298К. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовался для определения сорбции при температуре плавления полярной жидкости. Методика ДСК основывалась на предположении, что сорбированная жидкость не участвует в процессах плавления/кристаллизации [2,3]. Методом ДСК также были определены энтальпии фазовых превращений и состава высокотемпературных и низкотемпературных сольватов, образующихся в системах с ОГ [4]. Термогравиметрические (ТГ)

измерения проводились в режиме «изотермической сушки» для выявления слоев в равновесных набухших структурах ОГ, фиксировались изменения скорости десорбции органической жидкости при переходе от структуры к структуре. Метод рентгенофазового анализа (РФА) использовался для определения межплоскостного расстояния в образцах ОГ. Дифрактограммы образцов ОГ и мембран из ОГ получены на трех различных установках. Основная часть работы была выполнена на дифрактометре PANanalytical X'pert с $\text{CuK}\alpha$ излучением в режиме отражения. Дифрактограммы регистрировали при охлаждении/нагревании в температурном диапазоне от 380 К до 150 К. Часть дифрактограмм были получены на экспериментальных станциях источника синхротронного излучения ID22 и ID11 в Гренобле, Франция. На станции ID22 используемая длина волны была $\lambda=0,46794094 \text{ \AA}$, для ID11 $\lambda=0,30996 \text{ \AA}$.

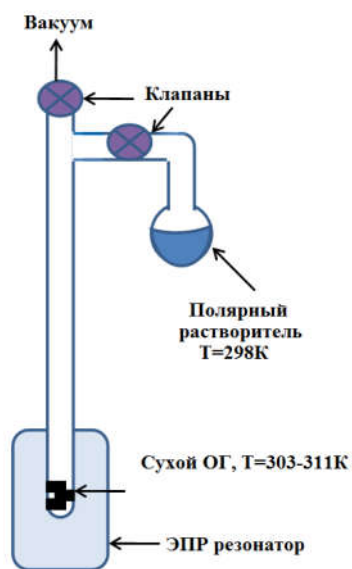


Рисунок 1. Схематическое представление образца ОГ, насыщаемого полярной жидкостью через газовую фазу

В данной работе метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) применялся для решения следующих задач: 1) изучения подвижности жидкости в набухших структурах из ОГ; 2) определения степени упорядоченности мембран; 3) регистрации фазовых превращений в набухших порошках ОГ. В работе были использованы спиновые зонды: 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-*N*-оксил (TEMPO) и 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-*N*-оксил (TEMPOH). Была разработана методика введения радикалов-зондов в образцы ОГ. Для изучения подвижности жидкости в набухших структурах ОГ образцы готовились

приведением в равновесие образца ОГ, допированного радикалами, с парами ненасыщенной полярной жидкости. Между жидкостью и образцом поддерживалась разница температур, которая обеспечивала значительное недосыщение материала растворителем, причем недосыщение варьировалось. Таким образом, была исключена возможность конденсации свободной полярной жидкости в образец ОГ, вместе с тем межплоскостное пространство ОГ было насыщено органической жидкостью. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

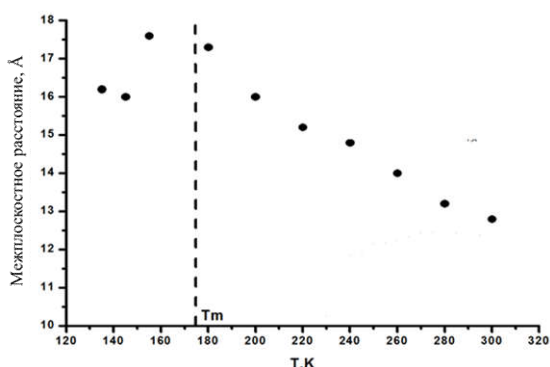


Рисунок 2. Температурная зависимость межплоскостного расстояния в системе H-GO-CH₃OH при нагревании [5]

Данные, приведенные в таблице 1, показывают, что сорбция в H-GO при комнатной температуре выше, чем в B-GO для всех исследованных полярных жидкостей. Прослеживается тенденция к увеличению сорбции при переходе от комнатной температуры к температуре плавления полярных жидкостей, как для H-GO, так и для B-GO. В таблице 2 приведены соответствующие данные по сорбции и набуханию для систем B-GO - нормальные спирты от метанола до нонанола-1. Отмечены два типа зависимостей сорбции/набухания от температуры.

Сорбция полярных жидкостей в H-GO увеличивается с уменьшением температуры от комнатной до точки плавления полярной жидкости. Одновременно с этим для набухших структур H-GO с H₂O, CH₃OH, C₂H₅OH [5,6] зафиксировано монотонное увеличение межплоскостного расстояния и достижение максимума в точке плавления. (см. рисунок 2). При этом на ДСК кривых во всех подобных системах не было зафиксировано никаких тепловых эффектов.

В работе предложено простое термодинамическое объяснение возникновения подобных максимумов. Предполагается, что равновесные набухшие структуры H-GO (и B-GO в H₂O) представляют собой твердый раствор полярной жидкости в ОГ. Сорбционное равновесие рассматривается как фазовое равновесие между набухшим ОГ и чистой жидкой или твердой полярной жидкостью. Возникновение максимумов объясняется изменением знака парциальной энтальпии сорбции в точке фазового перехода сорбируемой жидкости.

Таблица 1. Сорбция различных полярных жидкостей ОГ, рассчитанная на грамм материала, при двух температурах: 298 К и температуре плавления растворителя, а также межплоскостные расстояния в набухших структурах

Полярная жидкость	Н-GO							
	ДСК, (Т _{пл})			d, (Т _{пл})	Изопиестический, 298			d, 298 К
	г/г	моль/г	см ³ /г	Å±0,1	г/г	моль/г	см ³ /г	Å ± 0,1
CH ₃ OH	0,95 ± 0,05	0,030	1,23	19,4 [6]	0,48 ± 0,02	0,015	0,61	13,0
CH ₃ CN	0,48 ± 0,03	0,012	0,62	16,6	0,34 ± 0,01	0,008	0,44	14,1
ДМФА	0,93 ± 0,03	0,013	0,93	-	0,63 ± 0,01	0,009	0,67	-
НМП	1,18 ± 0,12	0,012	1,14	-	0,55 ± 0,01	0,006	0,53	-
ДМСО	0,83 ± 0,03	0,011	0,76	-	0,78 ± 0,01	0,010	0,71	-
ТГФ	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			d, 298 К
	г/г	моль/г	см ³ /г	Å±0,01	г/г	моль/г	см ³ /г	Å ± 0,01
CH ₃ OH	0,55 ± 0,04	0,017	0,69	12,2 [6]	0,31 ± 0,07	0,010	0,40	9,0 [6]
CH ₃ CN	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	0,54 ± 0,05	0,0054	0,39	-	0,52 ± 0,06	0,005	0,38	9,8
CH ₃ CH ₂ CN	0,34 ± 0,04	0,0061	0,43	9,1	0,34 ^a	0,006 ^a	0,43 ^a	9,3
ДМФА	0,74 ± 0,03	0,010	0,78	14,7	0,41 ± 0,05	0,006	0,43	10,3
НМП	0,90 ± 0,12	0,009	0,87	-	0,44 ± 0,01	0,004	0,43	-
ДМСО	0,49 ± 0,08	0,006	0,45	-	0,42 ± 0,01	0,005	0,38	-
ТГФ	0,64 ± 0,05	0,009	0,72	-	0,35 ± 0,01	0,005	0,40	-

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

Таблица 2. Сорбция нормальных спиртов В-GO и межплоскостные расстояния в набухших структурах

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

^a Оценка значения на основании данных ДСК

Оценка энтальпий сорбции полярных жидкостей в Н-GO подтверждает возможность выполнения такого условия. Максимум межплоскостного расстояния, зарегистрированный для набухшей структуры Н-GO в Н₂O при изменении

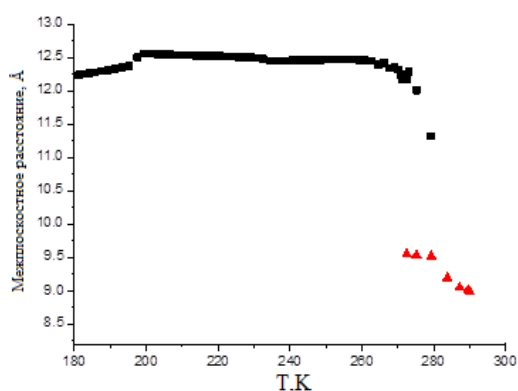


Рисунок 3. Зависимость межплоскостного расстояния от температуры в системе В-GO – СН₃CN в условиях избытка ацетонитрила

давления (Т=const) в точке фазового перехода Н₂O-лед (IV), можно объяснить аналогично. Монотонное изменение сорбции/набухания обнаружено для ряда набухших структур В-GO (ТГФ, НМП).

Для некоторых структур В-GO с полярными жидкостями (СН₃CN, СН₃OH, ДМФА и др.) зависимость межплоскостных расстояний и сорбции от температуры носит иной характер. Наблюдаются широкие

температурные интервалы, где сорбция и межплоскостные расстояния не зависят от температуры, а затем в узком температурном интервале наблюдается скачкообразное изменение этих параметров. Например, на рисунке 3 представлено резкое изменение межплоскостного расстояния в системе В-GO-CH₃CN. Изменение сопровождается тепловым эффектом, который был зарегистрирован методом ДСК (см. рисунок 4А для системы с октанолом-1). Аналогичные изменения межплоскостных расстояний наблюдаются в системах В-GO-октанол-1 и нонанол-1 от 27,8 до 23,3 Å для октанола-1 (см. рисунок 4Б, 4В) и с 26,2 до 30,6 Å для нонанола-1.

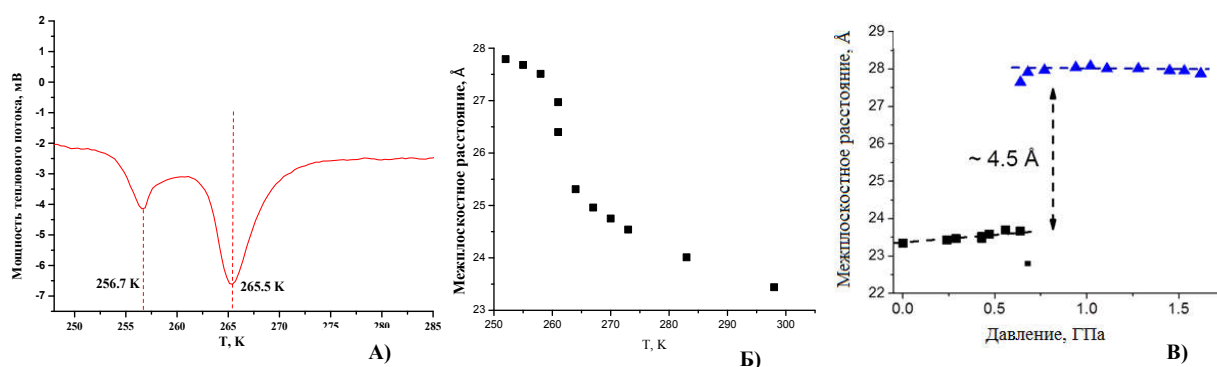


Рисунок 4. А) ДСК-кривая системы В-GO-октанол-1 в избытке полярной жидкости, где $\mu_{\text{октанол-1}}/\mu_{\text{В-GO}} = 1,23$; Б) Зависимость межплоскостного расстояния в системе В-GO-октанол-1 от температуры, (В) от давления

При воздействии повышенного давления в системе В-GO-октанол-1 наблюдается аналогичное скачкообразное изменение межплоскостного расстояния на 3,5-4,5 Å (см. рисунок 4В).

Набухшие структуры с постоянной сорбцией можно в некотором приближении рассматривать как «сольваты» определенного состава. Скачкообразное изменение межплоскостного расстояния и поглощение тепла при уменьшении количества сорбированной полярной жидкости соответствует трансформации сольвата в сольват другого постоянного состава, то есть инконгруэнтному плавлению. Наиболее точная оценка температуры превращения получается при обработке кривых нагрева ДСК.

Два типа температурной зависимости сорбции/набухания (случаев Н-GO и В-GO) можно рассматривать как два крайних случая одного и того же явления, а именно инконгруэнтного плавления твердых сольватов ОГ с узкой или широкой областями гомогенности, соответственно. Термодинамические параметры всех

наблюдавшихся в настоящей работе превращений типа инконгруэнтное плавление собраны в таблице 3.

Таблица 3. Данные инконгруэнтного плавления набухших структур в системах В-GO-полярная жидкость

Фазовое превращение	T, К	ΔH , Дж/г В-GO, ± 5	ΔS , Дж/ К/г В-GO, $\pm 0,02$	Δd , Å, $\pm 0,1$	ΔV , см ³ /г В-GO, $\pm 0,1$
B-GO (CH ₃ CN) _{0,23} → B-GO (CH ₃ CN) _{0,11} + 0,12(CH ₃ CN)	294	12	0,04	3,5	0,35
B-GO (CH ₃ OH) _{0,30} → B-GO (CH ₃ OH) _{0,17} + 0,13(CH ₃ OH)	285	9	0,03	3,3	0,30
B-GO (ДМФА) _{0,18} → B-GO (ДМФА) _{0,10} + 0,08(ДМФА)	280	7	0,03	4,4	0,35
B-GO (C ₈ H ₁₇ OH) _{0,15} → B-GO (C ₈ H ₁₇ OH) _{0,12} + 0,03(C ₈ H ₁₇ OH)	266	25	0,09	3,5 (4,5)	0,27
B-GO (C ₉ H ₁₉ OH) _{0,21} → B-GO (C ₉ H ₁₉ OH) _{0,14} + 0,07(C ₉ H ₁₉ OH)	284	70	0,24	4,0	0,64

В литературе при описании набухших структур ОГ активно используется представление об образовании слоев полярной жидкости в межплоскостном пространстве ОГ. В настоящей работе была предпринята попытка описать слои полярных жидкостей при помощи сорбционных данных. Как видно из таблицы 1, для В-GO сорбция, выраженная в единицах объема интеркалированной жидкости в см³ на массу в граммах ОГ, 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 см³/г. При понижении температуры до температуры плавления полярной жидкости объемная сорбция увеличивается практически в два раза и составляет в среднем $0,75 \pm 0,08$ см³/г (кроме ДМСО и воды, у которых температура плавления близка к 298 К), при этом межплоскостное расстояние увеличивается на 2,5-3,5 Å, что указывает на формирование двух слоев жидкости в межплоскостном пространстве

B-GO. 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 (CH_3OH , CH_3CN , ТГФ, ДМФА, НМП).

При сорбции нормальных спиртов межплоскостное расстояние в B-GO растет по ряду от метанола до нонанола-1, как при комнатной температуре, так и при температуре плавления растворителя. Рост межплоскостного расстояния при комнатной температуре в литературе ранее объяснялся удлинением цепочки в молекулах нормальных спиртов ($\sim 1,5$ Å при добавлении группы CH_2 , и предполагавшейся вертикальной ориентации молекул спирта, β -структуры) [10]. В ходе экспериментов при помощи методов РФА и ТГ были получены доказательства образования многослойных набухших структур с параллельной

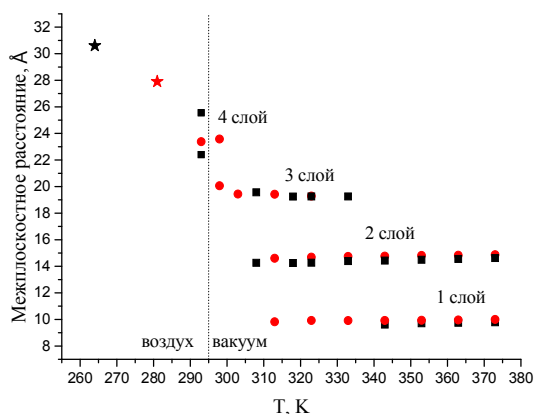


Рисунок 5. Межплоскостные расстояния в системах B-GO – октанол-1 (красные точки) и B-GO – нонанол-1 (черные точки) при вакуумной откачке и варьировании температуры

графеновым плоскостям ориентацией сорбированной жидкости. Для определения количества слоев в набухшей структуре B-GO с нормальными спиртами при комнатной температуре были проведены эксперименты РФА с вакуумной откачкой. Полярную жидкость постепенно удаляли из систем B-GO при температурах ниже 373 К. На рисунке 5 представлены результаты для систем B-GO-октанол-1 и нонанол-1. В данных системах при комнатной температуре в равновесии со свободными полярными жидкостями

существует четырехслойная структура, при вакуумной откачке постепенно одна за другой проявляются структуры от трех- до однослойной. Данные о количестве слоев были получены для всех систем B-GO-нормальный спирт. Во всех случаях в набухших структурах фиксируется несколько межплоскостных расстояний, а промежуточные межплоскостные расстояния не наблюдались.

Термогравиметрическая кривая изотермической десорбции для системы B-GO-гептанол-1 представлена на рисунке 6. Из рисунка видно, что производная массы по времени (скорость десорбции) меняется скачками, что указывает на

последовательный переход от одной набухшей структуры к другой. Результаты ТГ позволяют оценить сорбционную емкость отдельных слоев.

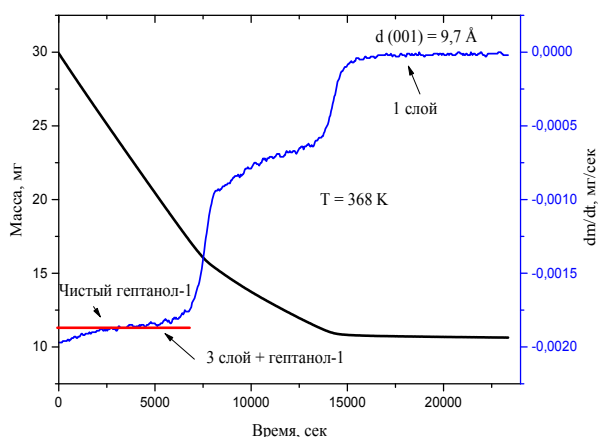


Рисунок 6. Термогравиметрическая кривая системы В-ГО-гептанол-1, полученная при изотермическом испарении при температуре 368 К. Красный отрезок – скорость испарения чистого гептанола-1, определенная в отдельном эксперименте

можно заметить, что значение сорбции для одного слоя, выраженного в единицах объема сорбированной полярной жидкости на 1 г В-ГО, составляет для различных полярных жидкостей практически одинаковую величину. Молярная сорбция для различных жидкостей имеет больший разброс. Площади, занимаемые одним сорбированным слоем на плоской поверхности, составляют 50-70% от максимальной площади графенового листа. Наиболее точные значения сорбции получены для самого 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.

Сорбционные данные описывают «слой» как некоторый объем, одинаковый для различных полярных жидкостей. С другой стороны, оценки занимаемых слоями площадей указывают на то, что сорбированная жидкость занимает не все доступное пространство внутри набухшей структуры. Набухшие структуры представляют собой «материалы с колоннами», в которых молекулы растворителей выполняют роль «колонн», поддерживающих межплоскостные расстояния. Последнее замечание полезно для объяснения диффузии молекул через материалы на основе ОГ [11].

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 4 собраны сорбционные данные, полученные различными методами, но относящиеся к одному слою. Анализируя эти данные

Таблица 4. Сорбция полярных жидкостей В-GO, соответствующая одному слою, T = 298-380 K

Полярная жидкость	Сорбция		
	Число слоев ^a	см ³ жидкости/г В-GO	моль*10 ³ /г В-GO
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 [9]	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
H ₂ O	1	0,33	18
CHCl ₃ [9]	1	0,40	5,2
Среднее	1	0,36±0,06	5,4±3,8

^a Количество слоев в набухших структурах, находящихся в равновесии с сорбируемой полярной жидкостью при различных температурах.

Раздел 3.2 посвящен применению метода ЭПР для изучения систем ОГ. 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 оценить подвижность полярного растворителя, интеркалированного в межплоскостное пространство ОГ, разработать методику оценки ориентационной упорядоченности графитовых слоев для нескольких различных графитовых мембран и получить дополнительную информацию о фазовых превращениях типа «инконгруэнтное плавление» в системах

В-GO-полярная жидкость. Впервые была разработана методика введения зондов в межплоскостное пространство ОГ.

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

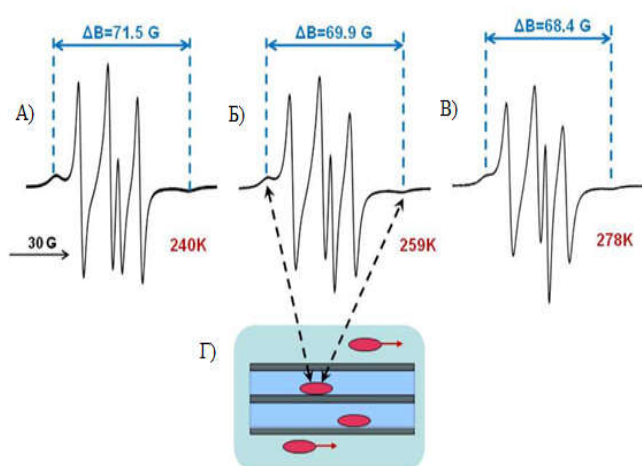


Рисунок 7. Экспериментальные спектры ЭПР системы Н-GO-CH₃CN-TEMPOL при различных температурах А) 240К; Б) 259К; В) 278К; Г) схематическое изображение образца, красными овалами обозначен радикал TEMPOL

приведен на рисунке 7. Уменьшение расстояния свидетельствует об увеличении коэффициента вращательной диффузии радикалов на поверхности. Информацию о системе получали моделированием спектров ЭПР тремя видами частиц.

На рисунке 8 представлены экспериментальные температурные зависимости расстояний между

крайними компонентами спектра (ΔB) для систем В-GO-CH₃CN-TEMPOL и Н-GO-CH₃CN-TEMPOL, а также коэффициенты вращательной диффузии радикалов на поверхности (D), полученные путем моделирования спектров ЭПР. В случае Н-GO значения ΔB монотонно уменьшаются, а значения D постепенно увеличиваются с увеличением 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.

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 8 наглядно демонстрирует, что фазовое превращение набухшей структуры в системе В-GO-CH₃CN происходит в температурном интервале, а не в точке, что связано с неоднородностью структуры ОГ.

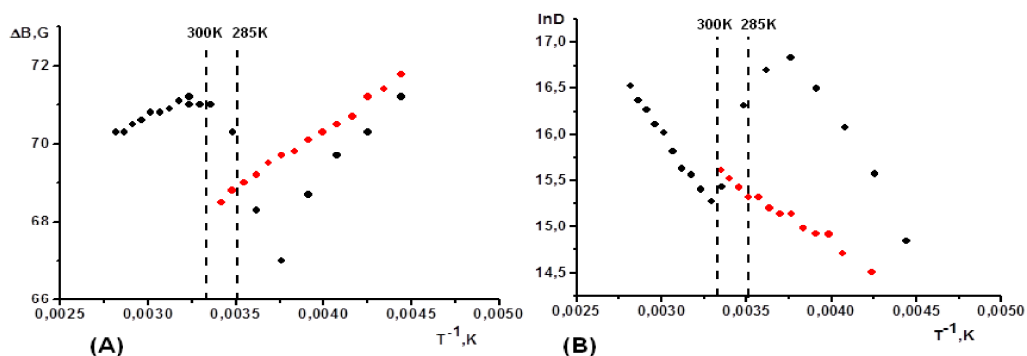


Рис. 8. Температурная зависимость расстояния между крайними компонентами спектра ЭПР (А) и коэффициентов вращательной диффузии (В) радикала TEMPOL в системах Н-GO-CH₃CN (красные символы) и В-GO-CH₃CN (черные символы). Съемка спектров проводилась при нагревании. Вертикальные пунктирные линии обозначают температурный интервал, в котором было обнаружено фазовое превращение в системе В-GO-CH₃CN методами ДСК и РФА

В спектрах ЭПР набухших структур ОГ, содержащих радикалы-зонды, можно увидеть быстро вращающиеся компоненты, характеризующие радикалы,

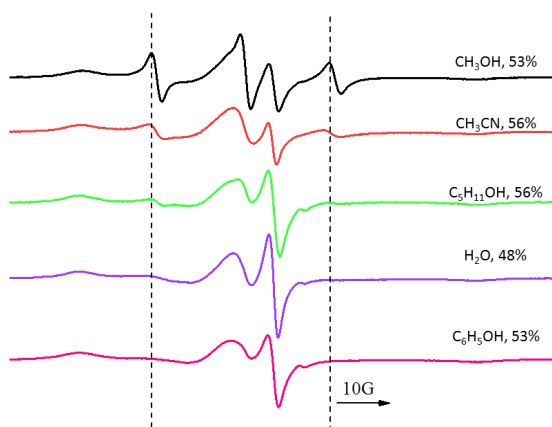


Рисунок 9. Спектры ЭПР системы В-GO-ТЕМРО, находящиеся в равновесии с парами полярных жидкостей и толуола при температуре 311К, для каждой системы указано относительное насыщение паров. Пунктирными линиями отмечены компоненты быстро вращающегося радикала ТЕМРО

которые находятся в свободной жидкости. В ходе дополнительных экспериментов было показано, что эти компоненты присутствуют и в спектрах образцов, не содержащих внешней свободной жидкости. Такие образцы были получены для систем В-GO с метанолом, пентанолом-1, водой и ацетонитрилом с помощью установки, представленной на рисунке 1. Спектры ЭПР образцов, насыщенных по такой методике, представленные на рисунке 9, содержат быстро вращающуюся

компоненту, форма которой близка к форме вращения в свободном растворителе. Подобные спектры получены для порошков и мембран В-GO и Н-GO. Для сравнения на рисунке 9 приведен спектр системы В-GO с неполярным толуолом, который не сорбируется в межплоскостное пространство ОГ. Видно, что компоненты быстро вращающихся частиц в этом случае в спектре не наблюдаются. Интенсивность быстро вращающихся компонентов зависит от количества полярной жидкости в межплоскостном пространстве ОГ.

Быстрое вращательное движение появляется только в набухших образцах, в которых находятся молекулы полярной жидкости, и оно аналогично движению в свободной жидкости. Вращательная подвижность радикалов таким образом указывает на образование жидкоподобной фазы в узком межплоскостном пространстве ОГ. На основании полученных данных можно утверждать, что быстро вращающаяся фракция радикала находится именно в межплоскостном пространстве ОГ и мембраны из ОГ.

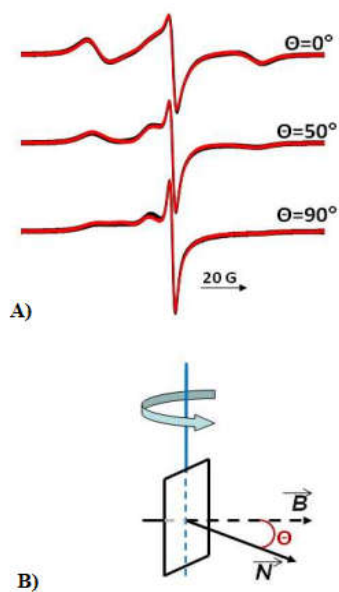


Рисунок 10. Угловая зависимость ЭПР спектров мембраны Н-GO, допированной радикалом TEMPOL. А) при температуре 100К. Экспериментальные спектры отмечены черным, расчетные – красным; В) Вращение образца в магнитном поле спектрометра, B , N - нормаль к поверхности мембраны ОГ

Спектры ЭПР чувствительны к положению молекул радикала в магнитном поле спектрометра. На этом основана предложенная методика определения **ориентационной упорядоченности мембран из ОГ**. Из образцов мембран, допированных стабильным нитроксильным радикалом TEMPOL, была предварительно удалена вся жидкость. Полученные экспериментальные данные, см. рисунок 10, показывают сильную угловую зависимость спектров ЭПР мембран Н-GO от ориентации образца в магнитном поле ЭПР-спектрометра. Спектры представляют собой суперпозицию собственного сигнала мембраны и сорбированных на внутренней графитовой поверхности радикалов TEMPOL. Угловая зависимость отчетливо видна в спектрах радикалов на поверхности, хотя спектр собственного сигнала материала также зависит от положения мембраны в магнитном поле спектрометра.

Параметры порядка P_{20} и P_{40} были получены моделированием, они являются суперпозицией двух физических параметров: параметров порядка графитовых плоскостей в мембране ОГ и усредненной ориентации радикалов TEMPOL относительно графитовых плоскостей мембраны (см. таблицу 5). Из таблицы 5 видно, что функции ориентации мембран mGO1 и mGO2 практически идентичны, тогда как мембрана mGO3 имеет худшие параметры. Отметим, что данная мембрана была получена при помощи менее качественного фильтра, что могло сказаться на степени упорядоченности слоев.

Таблица 5. Параметры порядка мембран Н-GO

Мембрана	Параметр порядка	T = 100 К	T = 298 К
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

Таким образом, 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 изготовленной мембраны. При дальнейшем развитии методики необходим подбор радикалов-зондов с оптимальной ориентацией относительно плоскостей мембраны.

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 деляминации 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 H₂O, CH₃CN, CH₃OH, C₅H₁₁OH 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 практически одинаков 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. ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. 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. – Т. 6 – С.272–281.
2. Buchsteiner A. Water dynamics in Graphite Oxide investigated with neutron scattering. / Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2006. – Т. 110 – № 45 – С.22328–38.
3. Cervený S. Dynamics of water intercalated in graphite oxide / Cervený S., Barroso-Bujans F., Alegría Á., Colmenero J. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2010. – Т. 114 – № 6 – С.2604–2612.
4. 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. – Т. 3 – № 7 – С.812–817.
5. 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.
6. You S. Enormous lattice expansion of hummers graphite oxide in alcohols at low temperatures / You S., Sundqvist B., Talyzin A. V. // *ACS Nano* – 2013. – Т. 7 – № 2 – С.1395–1399.
7. Talyzin A. V Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide / Talyzin A. V, You S., Luzan S.M. // *Carbon* – 2013. – Т. 52 – С.171–180.

8. 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. – Т. 117 – № 4 – С.1963–1968.
9. 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. – Т. 48 – № 11 – С.3277–3286.
10. 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. – Т. 203 – № 1 – С.36–42.
11. 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. – Т. 335 – № 6067 – С.442–444.

7. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. 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. IF – 6,970.
2. 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. IF – 7,466.
3. 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. IF – 6,970.
4. 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. – Т. 122 – № 39 – С.22750–22759. IF – 4,309.

5. 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. – Т. 140 – С.157–163. IF – 7,466.
6. 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. – Т. 7 – С.11331–11337. IF – 10,773.

Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций

7. Rebrikova A.T., Avramenko N.V., Talyzin A., Korobov M.V. Swelling of graphite oxide in polar liquids: the model to account for sorption and internal structure // Advanced Carbon Nanostructures-ACNS-2019: Intern. Conf. (St. Petersburg, 1-5 July 2019). Saint Petersburg: publ. St.Peterburg. – 2019. – С. 248.
8. Ребрикова А.Т., Коробов М.В., Авраменко Н.В., Клечиков А., Талызин А. Фазовые превращения и многослойная сорбция в системах оксид графита – нормальные спирты // III Байкальский материаловедческий форум: межд. конф. (Улан-Удэ оз. Байкал, Россия, 9-15 июля 2018). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. – 2018. – С. 112.
9. Ребрикова А.Т., Чумакова Н.А., Коробов М.В., Воробьев А. Х. Подвижные слои сорбированной жидкости в межплоскостном пространстве оксида графита // XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (пос. Поведники, Московская обл. Мытищинский район 12-15 марта 2018. М.: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет. – 2018. – С. 61.
10. Rebrikova A.T., Klechikov A.G., Avramenko N.V., Talyzin A.V., Korobov M.V. Multilayered swelling of solvents into graphite oxide // Advanced Carbon Nanostructures-ACNS-2017: Intern. Conf. (St. Petersburg, 3-7 July 2017). Saint Petersburg: publ. St.Peterburg. – 2017. – С. 214.