

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Трофимук Андрей Дмитриевич

ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
«ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ-ОКСИД ГРАФЕНА»

1.3.8 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Дидейкин Артур Ториевич

Санкт-Петербург
2025

Оглавление

Введение.....	4
1. Литературный обзор.....	11
1.1. Графен, оксид графена, восстановленный оксид графена.....	11
1.2. Пористые материалы на основе графена и родственных материалов.....	13
1.3. Детонационный наноалмаз и луковичная форма углерода.....	16
1.4. Двухкомпонентные системы из детонационного наноалмаза и оксида графена.....	19
1.5. Выводы и постановка цели и задач исследования.....	22
2. Образцы и методы исследования.....	23
2.1. Методы исследования.....	23
2.1.1. Энергодисперсионная спектроскопия.....	23
2.1.2. Порошковая рентгеновская дифракция.....	23
2.1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	24
2.1.4. Растровая электронная микроскопия.....	24
2.1.5. Спектрофотометрия.....	24
2.1.6. Метод низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (метод БЭТ, ВЕТ).....	25
2.1.7. Оценка удельного электрического сопротивления.....	25
2.1.8. Атомно-силовая микроскопия.....	25
2.1.9. Просвечивающая электронная микроскопия.....	26
2.1.10. Динамическое светорассеяние и доплеровский электрофорез.....	26
2.1.11. Статическое светорассеяние.....	26
2.1.12. Малоугловое рентгеновское рассеяние.....	27
2.1.13. Малоугловое нейтронное рассеяние.....	27
2.2. Однокомпонентные системы.....	27
2.2.1. Деагрегированные детонационные наноалмазы.....	28
2.2.2. Агрегаты детонационного наноалмаза.....	31
2.2.3. Устойчивые агрегаты детонационного наноалмаза.....	31
2.2.4. Последовательная термообработка порошков детонационного наноалмаза без доступа окислителя и на воздухе.....	33
2.2.5. Оксид графена.....	34
3. Особенности формирования систем из детонационного наноалмаза и оксида графена в водной среде.....	38
3.1. Методика получения двухкомпонентных систем.....	38

3.2. Влияние знака электрокинетического потенциала детонационного наноалмаза на формирование двухкомпонентных систем.....	39
3.3. Влияние особенностей строения гидрозолей детонационного наноалмаза на формирование самосборки двухкомпонентных систем.....	45
4. Структура и свойства двухкомпонентных систем из детонационного наноалмаза и оксида графена после удаления воды и нагрева в вакууме.....	50
4.1. Аэрогели, получаемые из двухкомпонентных систем.....	50
4.2. Получение двухкомпонентных систем и их нагрев без доступа окислителя	58
4.3. Исследование полученных двухкомпонентных структур.....	59
5. Возможности управления структурой материала из детонационного наноалмаза и оксида графена.....	67
5.1. Влияние электрофоретической подвижности частиц в водной среде на электрофоретическую подвижность двухкомпонентной смеси.....	67
5.2. Влияние среднего количества слоёв в исходном оксиде графена на удельную поверхность двухкомпонентного материала.....	68
6. Возможности уменьшения медианного размера частиц детонационного наноалмаза.....	73
6.1. Выделение наименьших ДНА из полидисперсных систем.....	73
6.2. Прямое изменение размеров частиц ДНА.....	77
Заключение.....	85
Список работ, опубликованных автором по теме диссертации.....	86
Благодарности.....	87
Список литературы.....	88

Введение

Как известно, под «графеном» понимают изолированную (или закреплённую на неуглеродной подложке) двумерную протяжённую бездефектную гексагональную сетку из атомов углерода в sp^2 -гибридизации толщиной в один атомарный слой [1]. При описании экспериментальных результатов графеном часто называют и графеноподобные материалы, отличающиеся от «идеального графена» числом слоёв или дефектностью структуры.

Интерес научного сообщества к исследованиям графена и графеноподобных материалов резко возрос после присуждения в 2010 г. К.С. Новоселову и А.К. Гейму Нобелевской премии за «решающие эксперименты, касающиеся двумерного материала графена». Этот интерес не угасает все последующие годы [2, 3].

Одно из уникальных свойств графена, привлекающих внимание исследователей и разработчиков новых типов электронных приборов, заключается в рекордно высоком значении удельной поверхности (более $2500 \text{ м}^2/\text{г}$). Однако возникающее при сближении (и ничем не скомпенсированное) π - π взаимодействие слоёв графена [4], обусловленное силами Ван-дер-Ваальса, приводит к слипанию листов графена и кратному падению доступной удельной поверхности всего материала [5–7].

Поскольку взаимодействия Ван-дер-Ваальса быстро убывают с расстоянием (r^{-6}), несложно показать, что их действием можно пренебречь, когда листы графена разнесены на расстояние порядка единиц нанометров. Во многих практически важных случаях [6, 8, 9] разнесение листов графена на такое расстояние оказывается оптимальным.

Существует, как минимум, два основных технологических приёма для создания структур, в которых листы графена разнесены друг относительно друга на расстояние порядка единиц нанометров: формирование аэрогелей [10] и введение между графеновыми листами наноразмерных частиц [11, 12].

Формирование аэрогелей позволяет удалить из системы растворитель, избегая процессов сольватации и смачивания, однако проблема возможного слипания пластин за счёт действия Ван-дер-Ваальсовых сил при сближении листов не решается.

Внедрение между листами графена (или графеноподобного материала) наноразмерных частиц также позволяет создать систему разделённых графеновых листов, слипанию которых эти частицы препятствуют механически. При этом очевидно, что на свойства двухкомпонентной структуры из графеновых листов и наноразмерных частиц могут влиять размер используемых частиц, метод их

связывания с графеном, распределение наночастиц по листу графена и характер связи между листом графена и наночастицами.

В литературе о создании двухкомпонентных систем (графен и наночастицы) сообщалось ранее [13–16]. Особое внимание, на наш взгляд, привлекает метод разделения листов графена алмазными наночастицами, в том числе частицами, полученными методом детонационного синтеза – детонационными наноалмазами (ДНА), средний размер которых составляет 4-5 нм [17]. Использование таких частиц, в качестве «разделителей» графеновых листов позволяет, по нашему мнению, получить систему «свободно подвешенных» графеновых листов с наноразмерными порами, не изменяя при этом химический состав материала.

Результаты детального изучения кристаллической структуры частиц ДНА позволили в последние годы разработать технологию получения устойчивых гидрозолей ДНА из промышленных порошков [18–20]. За счёт химической модификации поверхности оказалось возможным получать устойчивые коллоиды индивидуальных частиц ДНА, обладающих как положительным [21], так и отрицательным [22] зарядом в воде.

Отметим, что частицы ДНА можно использовать не только для создания двухкомпонентных систем «наноалмаз-графен», но и систем «наноалмаз-оксид графена».

Как известно, оксид графена (ОГ) является окисленной формой графена, не имеющей стехиометрически точной структуры [23]. Известно также, что карбонильные функциональные группы в ОГ преимущественно расположены на краях частиц (и, соответственно, дефектах), а эпоксидные и гидроксильные — преимущественно на базальной плоскости [24–26]. При этом общее атомное соотношение числа атомов кислород/углерод («О/С») в ОГ может варьироваться в диапазоне от 0.4 [24] до нуля [27].

Кислородсодержащие функциональные группы в ОГ обеспечивают коллоидную стабильность частиц в водной среде за счёт гидролиза групп, приводящего к формированию отрицательного заряда [24, 27, 2]. При этом частицы ОГ в гидрозолях можно рассматривать как отрицательно заряженную плоскость. Отметим, что в силу неоднородного распределения функциональных групп на поверхности следует ожидать неоднородной плотности заряда по листу ОГ.

Разработанные методы получения частиц ДНА с положительным зарядом в гидрозолях и частиц ОГ с отрицательным зарядом в гидрозолях открывают возможность самосборки двухкомпонентных систем путём кулоновского взаимодействия разноимённо заряженных двумерных и нульмерных нанообъектов.

Создание таких систем и изучение их свойств является предметом диссертационной работы.

Здесь следует отметить, что к моменту начала диссертационной работы о результатах исследований двухкомпонентных структур ДНА-ОГ сообщалось только в нескольких публикациях ([12, 13, 28, 29]), но ни в одной из упомянутых работ не был развит подход, позволяющий определить и объяснить оптимальное массовое соотношение компонентов в смеси для создания системы с максимально возможной удельной поверхностью.

Цель настоящего исследования заключалась в развитии технологии создания углеродных систем из разноимённо заряженных наноразмерных частиц детонационных наноалмазов и протяжённых двумерных частиц оксида графена и исследовании структурных особенностей и физических свойств формирующихся трёхмерных систем.

Решение основной задачи осложнялось формированием в гидрозолях ДНА надструктур (вторичных кластеров) [30], размер которых существенно превышает по размеру отдельную частицу. Кроме того, необходимо было выяснить, сохраняется ли структурная организация двухкомпонентных систем, сформированная в гидрозолях, после удаления воды из материала. Также решение основной задачи требовало разработки метода контроля количества слоёв графена (или графеноподобных материалов) в получаемых двухкомпонентных системах.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- Исследовать особенности взаимодействия частиц детонационного наноалмаза (ДНА) и листов оксида графена (ОГ) в гидрозолях;
- Изучить структурные особенности двухкомпонентных систем «ДНА-ОГ»;
- Исследование морфологии двухкомпонентных структур «ДНА-ОГ» после удаления из системы воды;
- Исследовать влияние особенностей строения гидрозолей ДНА на процесс самосборки двухкомпонентных систем;
- Разработать подходы получения частиц ДНА из промышленного порошка с медианным размером менее 5 нм.

Научная новизна работы:

- Предложен метод получения структур из положительно заряженных наночастиц детонационного алмаза и отрицательно заряженных наночастиц оксида графена,

основанный на взаимной компенсации зарядов коллоидных частиц (метод «самосборки»);

- Впервые систематически исследованы особенности формирования двухкомпонентных систем «детонационный наноалмаз-оксид графена» в водной среде при различных знаках заряда частиц ДНА и различном соотношении масс компонентов;
- Впервые комплексом методов, включающим методы малоуглового рентгеновского рассеяния, доплеровского электрофореза, динамического светорассеяния, рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния, растровой электронной микроскопии, газовой сорбции при низких температурах, исследовано строение двухкомпонентных структур наноалмаз-графен;
- Предложен метод оценки количества слоёв графена в двухкомпонентных структурах из детонационного наноалмаза и оксида графена;
- Показано, что структура из ОГ и ДНА, сформированная в гидрозоле, сохраняется после удаления воды и термообработки материала без доступа окислителя (как минимум до 1400 °С в течение 1 часа);
- Приведена и обоснована оценка сверху максимального значения удельной поверхности, которого можно достигнуть для таких структур;
- Предложены методы получения частиц ДНА из промышленного порошка с медианным размером менее 5 нм;
- Предложена качественная модель, объясняющая устойчивость части алмазной фракции к разработанным ранее процессам деагрегации.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- Предложенный в работе метод позволяет получать структуры с равномерно распределёнными по листам графена частицами детонационного наноалмаза, препятствующими слипанию листов графена;
- Предложенный в работе метод позволяет получать пористый sp^2 -углеродный материал, который можно использовать для изготовления сорбентов, фильтров и устройств накопления электрической энергии;
- Предложенный в работе подход получения двухкомпонентных систем «детонационный наноалмаз-оксид графена» может быть использован для изготовления суперконденсаторов;

- Предложенная модель строения агрегатов нанодiamondных частиц, формирующихся в процессе детонационного синтеза, позволяет полностью описать процесс деагрегации.

Методология и методы исследования. Двухкомпонентные структуры получали смешением водных суспензий детонационного нанодiamondа и оксида графена при определённых концентрациях компонентов.

Для характеристики исходных материалов и получаемых структур использован комплекс методов: энергодисперсионная спектроскопия (EDAX, EDS), порошковая рентгеновская дифракция (РФА, XRD), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия, рамановская спектроскопия), атомно-силовая микроскопия (АСМ), малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР, SAXS), малоугловое нейтронное рассеяние (МУНР, SANS), статическое светорассеяние (CPC, SLS), динамическое светорассеяние (DPC, DLS), доплеровский электрофорез (дзета-метрия), растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), спектрофотометрия (UV-vis), анализ удельной поверхности по кривым сорбции-десорбции азота (метод БЭТ, BET), оценка удельного электрического сопротивления четырёхконтактным методом.

Положения, выносимые на защиту:

1. Процесс самоорганизации двухкомпонентных наноструктур «детонационный нанодiamond-оксид графена» в водной среде происходит за счёт кулоновского притяжения отрицательно заряженных частиц оксида графена (ОГ) и положительно заряженных частиц гидрированного детонационного нанодiamondа (ДНА).
2. Максимальное значение удельной поверхности двухкомпонентного материала из детонационного нанодiamondа (ДНА) и оксида графена (ОГ) достигается при однородном распределении частиц ДНА по поверхности ОГ.
3. Термообработка в вакууме двухкомпонентной структуры «детонационный нанодiamond – оксид графена» не влияет на величину удельной поверхности, определяемую массовым соотношением компонентов.
4. Алмазные наночастицы, формируемые в процессе детонационного синтеза, образуют как минимум два типа агрегатов, отличающихся друг от друга площадью контакта между первичными кристаллитами.

Личный вклад. Все эксперименты, описанные в диссертации, выполнены лично автором или при его непосредственном участии.

Вклад автора также состоит в формулировке и постановке задач, разработке экспериментальных методов, получении образцов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке докладов и публикаций по материалам диссертации.

Пять публикаций по теме диссертации подготовлены автором (в статусе представляющего автора) или при непосредственном участии автора (в статусе одного из основных авторов).

Достоверность полученных результатов обусловлена комплексной постановкой эксперимента, широким набором современных методов исследования наноматериалов, согласованием полученных результатов и данных из литературы (в том числе согласование с работами других коллективов, вышедшими после публикаций автора). Дополнительным подтверждением достоверности полученных данных и корректности их интерпретации служит публикация результатов в профильных рецензируемых журналах.

Апробация работы. Результаты исследований, вошедшие в диссертацию, докладывались на следующих конференциях и совещаниях (везде — в статусе основного докладчика):

- *Совещание «Вопросы получения и применения синтетических алмазных порошков» (12 ноября 2024, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург).* Устный доклад.
- *Международная конференция «Нанокристаллы и Алмаз» (НКА'2024) (1–5 июля 2024, Санкт-Петербург).* Постерный доклад.
- *Молодежная конференция по физике полупроводников «Зимняя школа 2024» (29 февраля – 4 марта 2024, Санкт-Петербург, Зеленогорск).* Устный доклад.
- *Международная конференция Физика.СПб/2023 (23–27 октября 2023, Санкт-Петербург).* Постерный доклад.
- *Четвертая российская конференция ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D КРИСТАЛЛ (14–18 августа 2023, Новосибирск, НГУ).* Устный доклад.
- *IX Всероссийский молодежный научный форум с международным участием «Open Science 2022» (16–18 ноября 2022, Гатчина, ПИЯФ им. Б.П. Константинова).* Устный доклад.

- *XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»* (18–21 октября 2022, Москва, ИМЕТ РАН). Устный доклад.
- *Международная конференция «Физика А.СПб»* (17–21 октября 2022, Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе). Постерный доклад.
- *15th international conference «Advanced Carbon Nanostructures»* (28 июня – 02 июля 2021, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, онлайн). Постерный доклад.
- *The XXIII International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2019)* (15–19 апреля 2019, ОИЯИ, Дубна). Постерный доклад.

Часть работ по теме диссертации поддержана Фондом содействия инноваций (программа «УМНИК», проект № 17912ГУ/2022). Часть результатов исследования, поддержанного Фондом, описана в Главе 6 (*«Возможности уменьшения медианного размера частиц детонационного наноалмаза»*), подразделе 6.2 (*«Прямое изменение размеров частиц ДНА»*).

1. Литературный обзор

1.1. Графен, оксид графена, восстановленный оксид графена

После присуждения Нобелевской премии Гейму и Новосёлову по физике за «передовые опыты с двумерным материалом — графеном» многократно увеличилось количество работ, посвящённых как самому графену [31], так и его производным [32] (а также схожим объектам, в частности — дисульфиду молибдена [33]). Интерес к графену и родственным материалам не ослабевает и по сей день [34, 35].

Под «графеном» понимают изолированную (или закреплённую на неуглеродной подложке) двумерную протяжённую бездефектную гексагональную сетку из атомов углерода в sp^2 -гибридизации толщиной в один атомарный слой [1].

Одно из уникальных свойств графена, привлекающих внимание исследователей и разработчиков новых типов электронных приборов, заключается в рекордно высоком значении удельной поверхности (более $2500 \text{ м}^2/\text{г}$), что в разы превосходит удельную поверхность используемых в быту и технике пористых материалов (таких как аэросил или активированный уголь). По этой причине значимая часть работ материаловедческого сообщества посвящена созданию устройств и получение композитных материалов с максимально возможной удельной поверхностью [7], а также разработке методов получения бездефектного протяжённого графена в промышленных масштабах [36]. Существенно бóльшая удельная поверхность, чем у графена, достижима лишь для надмолекулярных соединений и композитов [37–39].

Отметим, что в материаловедении принято различать расчётную и доступную удельную поверхность. Доступная поверхность (например, электрохимически доступная поверхность, ECSA [40]), очевидно, не превосходит поверхность, оцениваемую из геометрических представлений, однако эти величины оказываются пропорциональны друг другу.

Однако возникающее при сближении (и ничем не скомпенсированное) π - π взаимодействие слоёв графена [4], обусловленное силами Ван-дер-Ваальса, приводит к слипанию листов графена и кратному падению доступной удельной поверхности всего материала [5–7].

Поскольку силы Ван-дер-Ваальсового взаимодействия быстро убывают с расстоянием (r^{-6}), несложно показать, что их действием можно пренебречь, когда листы графена разнесены на расстояние порядка единиц нанометров. Во многих практически важных случаях [6, 8, 9] разнесение листов графена на такое расстояние оказывается оптимальным.

Отметим, что поверхностное натяжение приводит также к изгибу графена [41], однако доступная удельная поверхность искривлённого листа во многих случаях практически сопоставима с удельной поверхностью неискривлённого листа [6, 41].

Зачастую для формирования графеновых и графеноподобных материалов используют оксид графена (ОГ), являющийся продуктом эксфолиации графита в присутствии сильного окислителя.

Наиболее массовый (и исследованный) метод получения ОГ — метод Хаммерса [42], а также его многочисленные вариации (например, [43]). Метод Хаммерса (и его модификации) основан на интеркаляции серной кислоты и перманганата калия в межслоевое пространство графита в присутствии нитрат-ионов с последующим окислением углерода.

Отметим для полноты представления и другие известные и знаковые методы синтеза ОГ. Метод Броди (Brodie) [44] — исторически первый — основан на окислении графита хлоратом калия в концентрированной азотной кислоте. Штауденмайер (Staudenmaier) [45] доработал метод Броди и предложил использовать смесь концентрированной серной кислоты и дымящей ($> 90\%$) азотной кислоты. Метод Гофманна (Hofmann) [46] отличается от метода Штауденмайера концентрацией азотной кислоты ($\sim 70\%$), что существенно упрощало синтез без ухудшения качества и уменьшения выхода продукта. В методе по Туру (Tour) [47], в отличие от наиболее распространённого на сегодня метода Хаммерса, не используют нитрат-ионы вовсе, а окисление графита ведут при больших концентрациях перманганата калия в смеси концентрированных серной и ортофосфорной кислот. Здесь же отметим работы, в которых показано, что листы ОГ можно получить «раскрытием» с одновременным окислением по методу Хаммерса углеродных нанотрубок [48].

Ввиду разнообразия используемого природного графита, попыток варьирования метода Хаммерса и непостоянного химического состава продукта структура получаемого ОГ долгое время была предметом дискуссии. Наиболее современная и общепринятая модель была предложена в работе [23]; согласно модели Лерфа-Клиновского, ОГ состоит как из неокисленных участков sp^2 -углерода (с ароматическими связями), так и из пространственно разделённых алифатических шестичленных циклов с гидроксильными и эпоксидными (1, 2-) группами. Ароматические связи в графеновом листе окислить сложнее, чем дефекты или края, поэтому окисление графита (и последующее расщепление) начинается с краёв. По этой причине карбонильные функциональные группы преимущественно

расположены на краях частиц (и, соответственно, дефектах), а эпоксидные и гидроксильные — преимущественно на базальной плоскости [24–26].

Следует отметить, что некоторые вопросы синтеза и структуры ОГ обсуждаются до сих пор: например, влияние условий синтеза на структуру получаемых частиц [43, 49], а также дополнение и уточнение структурных моделей [50].

Кислородсодержащие функциональные группы в ОГ подвержены гидролизу, приводящему к формированию отрицательного заряда [24, 27, 2], при этом за счёт кулоновского расталкивания не происходит агрегации частиц ОГ и, как следствие, образуются устойчивые водные суспензии. Частицы ОГ в гидрозолях можно рассматривать как отрицательно заряженную плоскость, однако в силу неоднородного распределения функциональных групп на поверхности частицы следует ожидать неоднородной плотности заряда по листу ОГ.

Следует отметить: в ряде работ с ОГ (особенно в работах, посвящённых композитам на основе ОГ) применяется ультразвуковое облучение — как правило для гомогенизации и/или перемешивания суспензии. Отметим, что в [51] показано прямое влияние ультразвуковой обработки даже малой мощности на структуру и размер частиц ОГ. По этой причине задача систематического исследования композитов, получаемых из ОГ, дополнительно усложняется.

Общее атомное соотношение «О/С» в ОГ, определяемое как используемой методикой окисления графита, так и обработкой полученного материала, можно варьировать в диапазоне как минимум от 0.4 [24] до 0 [27]. В частности, ОГ возможно восстановить и получить структуру с атомным отношением «О/С» $\rightarrow 0$ [2, 32, 52, 53]. В литературе структуры, полученные восстановлением ОГ, принято называть «восстановленный оксид графена» (ВОГ), чтобы подчеркнуть предысторию материала.

Поскольку частицы ОГ в водной среде разнесены друг относительно друга, возможно предварительно связать с листом ОГ какие-либо иные наноразмерные частицы, а затем создать условия для восстановления ОГ. Таким образом, в частности, возможно получить разделённые листы ВОГ.

1.2. Пористые материалы на основе графена и родственных материалов

Идея использования наноуглеродных структур для изготовления пористых материалов основана, в частности, на возможности конструировать материалы с

наноразмерными порами, при этом малая атомная масса углерода обеспечивает существенный выигрыш в удельной поверхности.

Существуют работы, в которых графеновые участки в конечном материале формируются *in situ* — например, используя никелевую пену в качестве жертвенного материала [54]. Однако подавляющее количество работ, целью которых было получение макроразмерных материалов на основе графена (и его производных) с максимальной удельной поверхностью, основаны на использовании и модификации уже готового графена / вОГ (например, [55, 14, 10, 56, 15, 57]).

Наиболее часто используемый подход — формирование аэрогелей из водных суспензий при возгонке замороженного растворителя [58], сверхбыстрой сушке (например, микроволновым излучением [59]) или из сверхкритического флюида CO_2 [60, 61]. Получение аэрогелей зачастую подразумевает возгонку замороженного растворителя — прямой фазовый переход из твёрдой фазы в газообразную. Такой технологический приём позволяет удалить из системы растворитель и избежать процессов сольватации и смачивания, которые зачастую приводят к существенному изменению структуры, образующейся при заморозке и/или стекловании системы.

Известны работы, в которых исследованы процессы и методы, приводящие к самосборке графеновых листов в суспензии при добавлении восстанавливающих агентов [62], а также во время восстановительной сушки без каких-либо добавок вовсе [63, 64]. Здесь же упомянем и похожие углеродные материалы, получаемые не из графена [65], а также пористые структуры, не относимые к аэрогелям, но, тем не менее, с развитой поверхностью [66].

Эти и подобные подходы действительно позволяют получить материал с удельной поверхностью порядка $400\text{--}3100\text{ м}^2/\text{г}$ [61, 67–71]. Заметим, что в ряде работ на эту тему оценка удельной поверхности не приводится, но такую оценку можно сделать из приводимых авторами данных по величине электрической ёмкости или проводимости в получаемом материале (например, [59, 63]).

Однако проблема Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между частицами графена (или вОГ) при формировании аэрогелей остаётся актуальной. Агрегация частиц становится главной проблемой при использовании таких материалов, например, в электрохимических системах [72], в которых электрическая ёмкость устройства прямо пропорциональна доступной для электролита площади поверхности.

Проблема усугубляется неустойчивостью двумерной структуры в трёхмерном пространстве [41], из-за чего изгиб листа графена необходимо чем-то компенсировать. Подходы, основанные на ориентации и фиксировании графеновых

листов на подложках (например, [73]) не могут быть использованы для получения трёхмерной пористой углеродной структуры. Тем не менее, иногда сам факт изгиба листа графена используют для создания пористого материала (например, [6]).

Перспективным подходом, на наш взгляд, выглядит внедрение между листами графена наноразмерных объектов, которые препятствовали бы действию сил Ван-дер-Ваальса. При этом использование нанобъектов в качестве «разделителей» (в литературе — «spacers», «cross-linkers») графеновых частиц позволяет одновременно сформировать микронные и субмикронные поры. Важно отметить: следует искать пути именно внедрения наночастиц между листами графена, поскольку простое смешение наночастиц и графена не позволяет добиться равномерного распределения наночастиц и, следовательно, также не решает проблему агломерации листов графена (или ВОГ).

Известны работы, в которых сообщалось об изготовлении материалов, представляющие частицы графена, между которыми интеркалированы «разделители» (широкий обзор дан, например, в [4]). Вариативность химического состава «разделителей» широка: обычно такие материалы синтезируются под конкретную задачу (например, для суперконденсаторов [15], магнитовосприимчивых сорбентов [74] или электрохимических ячеек [75]). В некоторых работах используют сравнительно большие молекулы для разделения частиц графена [59, 60, 76, 77], полимерные соединения (как правило, с минимально возможной молекулярной массой) [78] и продукты карбонизации полимерных структур [79]. Известны работы, в которых для разделения графеновых частиц использованы наноразмерные частицы металлов или оксидов металлов [11, 74, 80–82], а также углеродные наночастицы [8, 16, 83–85].

Обычно удельная поверхность получаемых двухсоставных материалов не превышает $600 \text{ м}^2/\text{г}$ [11, 60, 76, 84]. Редкие исключения — около $800 \text{ м}^2/\text{г}$ [5] — объясняются либо малым количеством добавленного разделителя, либо изогнутостью графеновых листов.

Особое внимание, на наш взгляд, привлекает метод разделения листов графена алмазными наночастицами, в том числе частицами, полученными методом детонационного синтеза — детонационными наноалмазами (ДНА). Использование таких частиц, в качестве «разделителей» графеновых листов позволяет, по нашему мнению, получить систему «свободно подвешенных» графеновых листов с наноразмерными порами, не изменяя при этом химический состав материала.

1.3. Детонационный наноалмаз и луковичная форма углерода

Детонационный наноалмаз (ДНА) — наноразмерные кристаллы с алмазной структурой, получаемые из избыточного углерода продуктов детонации взрывчатых веществ при недостатке окислителя [86]. Обычно для получения ДНА используют смесь тротила и гексогена, и медианный размер получаемых отдельных кристаллитов составляет 4-5 нм [17] (но есть и работы и с иными составами взрывчатых веществ [87, 88]). Иногда во взрывчатую смесь добавляют функциональные примеси для получения легированных наноалмазов [89].

В результате подрыва взрывчатого вещества при недостатке окислителя получается алмазосодержащая шихта: смесь алмазных наночастиц, неалмазной формы углерода (преимущественно — графит), примесей металлов (и их оксидов), а также различных неметаллических примесей. Поскольку алмазное ядро химически инертно, последовательная обработка в горячих концентрированных кислотах и щелочах позволяет выделить алмазную фазу [86].

Долгое время была актуальной проблема деагрегации алмазных агрегатов, выделенной из алмазосодержащей шихты. С одной стороны, данные высокоразрешающей просвечивающей микроскопии, рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии показывали, что выделяемая из продуктов детонации алмазная фаза состоит из агрегатов огранённых частиц, причём медианный размер монокристаллов порядка 4-5 нм [18, 90, 91]. С другой стороны даже при обработке частиц, приводящей к формированию в воде достаточного для устойчивости электрокинетического потенциала (дзета-потенциала), не удавалось получить суспензии отдельных частиц, которые можно было бы исследовать, например, методом динамического светорассеяния. Лишь годы спустя проблема деагрегации (а заодно и доочистки) была решена [20, 22].

Уровень развития технологий очистки и деагрегации коммерчески доступных порошков ДНА позволяет получать высокочистые порошки и золи, которые можно применять в медицине [92, 93], нейтронной физике [94] и для прецизионных опытов в области коллоидной химии [95].

Отметим, что несмотря на уровень развития технологий очистки и деагрегации, полученные золи отдельных частиц, как правило, значимо полидисперсны [18, 19]. Кроме того, выход известных методов дезагрегации зачастую не превышает 50% по массе исходной алмазной фазы.

Как и макроразмерные алмазы, кристаллы частиц ДНА химически инертны. Однако развитая поверхность ДНА, являясь по существу дефектом алмазной решётки, не так устойчива как ядро наночастицы, что позволяет менять состав

поверхностных функциональных групп развитыми методами органической и неорганической химии [95–101]. Закономерно появились работы, в которых функционализация поверхности ДНА позволила получить высокостабильные гидрозоли отдельных частиц [21, 22, 100, 102]. При этом, варьируя состав функциональных групп на поверхности ДНА, возможно получить гидрозоли как с положительно [21, 95], так и с отрицательно [22, 100] заряженными частицами.

Отметим: не во всех случаях ясна природа коллоидной устойчивости частиц ДНА в гидрозоле. Известно как минимум две группы методов обработки поверхности наноалмазных порошков, которые можно условно разделить на «окисление» (увеличение количества кислородсодержащих функциональных групп) и «восстановление» (уменьшение количества кислородсодержащих функциональных групп).

Методы, в которых происходит окисление поверхности ДНА (например, [22, 100]), приводят в том числе к формированию карбоксильных групп ($-\text{COOH}$) на поверхности наноалмаза. В водной среде карбоксильные группы диссоциируют по кислотному типу [103], что приводит к формированию отрицательного заряда частиц ДНА в водных коллоидах [104].

Известны методы, приводящие к восстановлению поверхностных групп ДНА (например, [21]). Из данных ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопия (XPS) известно, что в результате обработки ДНА с окисленной поверхностью в потоке водорода при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ на поверхности ДНА кратно уменьшается количество карбоксильных и гидроксильных групп и появляются алифатические углеводородные группы [104]. Известно также, что такие частицы образуют устойчивые гидрозоли за счёт формирования заряда на поверхности частиц, значение которого оказывается достаточным для преобладания кулоновского взаимодействия над прочими силами и процессами. Тем не менее, дискуссия о причинах возникновения этого заряда всё ещё идёт. Наиболее состоятельной на сегодняшний день кажется модель инъекции электронов в воду с последующим взаимодействием с растворённым кислородом [95, 105].

Частицы ДНА, обработанные методами, приводящими к окислению или восстановлению углерода на поверхности частиц, обладают электрокинетическим потенциалом (дзета-потенциалом), по величине превосходящим коагуляционный порог устойчивости (для воды — порядка $\pm 30\text{ мВ}$). И хоть в ряде случаев природа формирования заряда на частицах ДНА в гидрозолях до конца не ясна, нет сомнений, что коллоидная устойчивость таких суспензий реализуется именно за счёт кулоновского отталкивания частиц.

Тем не менее, не смотря на высокий удельный заряд частиц, известно, что в гидрозолях ДНА (как с окисленной, так и с восстановленной поверхностью) существуют структурные организации частиц ДНА (т.н. «вторичная агломерация», «вторичные кластеры», структуры типа «снежинка», «гелевые кластеры»). Так, в [30] методом малоуглового нейтронного рассеяния показано, что такие вторичные кластеры преимущественно представлены цепочками и «дендритами» (разветвлёнными цепочками), а также показано, что цепочечные структуры сохраняются при четырёхкратном уменьшении концентрации относительно точки гелеобразования (4 масс.%). В работе предложена феноменологическая модель организации частиц ДНА в золе, согласно которой несколько первичных частиц (диаметр каждой частицы — 4-5 нм) собираются в «координационные сферы» (диаметр — 10 нм), которые в свою очередь объединяются в разветвлённые цепочки (поперечный размер — 20-40 нм).

В [106] была предложена модель, объясняющая расхождение экспериментальных данных с теорией ДЛФО, а также описывающая взаимодействие между первичными частицами ДНА в водной среде. В основе модели — идея о несферическом распределении заряда на поверхности частиц (и, как следствие, несферической форме двойного электрического слоя в гидрозоле). Кроме того, в работе была сделана оценка: только 15% частиц вовлечены в формирование гелеподобной структуры.

В [107] гидрозоли и гидрогели ДНА были исследованы комплексом методик: малоугловым (SANS), сверхмалоугловым (VSANS) и ультрамалоугловым (USANS) рассеянием нейтронов. Такой подход позволил исследовать структурную организацию частиц ДНА в гидрозолях и гидрогелях в диапазоне 1-1000 нм. Результаты подтверждают гипотезу о многоуровневой организации частиц, высказанную в [30]. Кроме того, авторы продемонстрировали, что при образовании гидрогеля из гидрозоля ДНА гелеподобная сетка формируется из уже присутствующих в золе кластеров частиц ДНА.

В [108] получены и проанализированы ПЭМ-изображения гидрозолей ДНА (Z+ и Z-) сразу после быстрой (микросекунды) заморозки (крио-ПЭМ). В работе прямым измерением продемонстрировано наличие вторичных кластеры, которые формируют первичные частицы ДНА в гидрозоле, а также показано, что частицы ДНА (Z+) и частицы ДНА (Z-) формируют вторичные кластеры с разными фрактальными размерностями. В отличие от предыдущих работ, на снимках ПЭМ вторичные кластеры составлены из частиц, касающихся друг-друга гранями непосредственно,

однако остаётся дискуссионным вопрос, влияет ли стеклообразование при заморозке геля на структуру вторичных кластеров.

Известно также, что из частиц ДНА возможно получить луковичную форму углерода (ЛФУ), если нагревать порошок ДНА в вакууме ($T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) [109] или облучению гамма-квантами [110] или электронным пучком [111]. Известно также, что ЛФУ из ДНА возможно получать при нагреве порошка ДНА не только в вакууме, но и в атмосфере инертного газа [112]. В этих (и последующих) работах было показано, что ЛФУ состоят из вложенных друг в друга замкнутых sp^2 -углеродных сфер различного диаметра с межслоевым расстоянием порядка 0.34-0.42 нм [113], из-за чего и получили своё название («луковичная форма углерода» / «onion-like carbon»; структура вида «матрёшка» / «russian dolls carbon»).

Примечательно, что подбирая режим термообработки, этот фазовый переход возможно осуществить не полностью, получив промежуточную структуру [114] (называемую в литературе «bucky-diamond» [115]). Частицы bucky-diamond состоят из алмазного ядра (внутренний слой) и фуллереноподобной sp^2 -углеродной оболочки (внешний слой), причём соотношение этих фаз в частице можно варьировать. Так, помимо прочего, возможно управлять удельным сопротивлением получаемого материала [116].

Наконец, отметим работу [117], в которой продемонстрировано не только превращение частицы ДНА в ЛФУ (при обработке частиц ДНА в вакууме лазерным пучком), но и обратное превращение частицы ЛФУ в алмазную частицу (при обработке ЛФУ лазерным пучком при атмосферном давлении).

1.4. Двухкомпонентные системы из детонационного наноалмаза и оксида графена

Отметим, что частицы ДНА можно использовать не только для создания двухкомпонентных систем «наноалмаз – графен», но и систем «наноалмаз – оксид графена».

Поскольку известны методы получения частиц ДНА с положительным зарядом в гидрозолях, возможно создать условия для самосборки двухкомпонентной системы за счёт кулоновского взаимодействия разноимённо заряженных двумерных и нульмерных нанообъектов.

Здесь следует отметить, что к моменту начала диссертационной работы о результатах исследований двухкомпонентных структур ОГ-ДНА сообщалось только в нескольких публикациях.

В [118] частицы ДНА к частицам ОГ прививали через формирование ковалентных связей. Авторы одновременно как разделили листы ОГ частицами ДНА, так и решили задачу равномерного распределения наполнителя по матрице композита, создав условия для вовлечения модифицированных наночастиц в процесс полимеризации эпоксидной смолы. Однако в данном случае эпоксидная смола является матрицей, а углеродные добавки — наполнителем, поэтому подобный подход не является решением задачи формирования углеродных двухкомпонентных наноструктур.

В работе [12] получен материал из ОГ и частицам алмаза, поверхность которых покрыта гидроксированными группами. Авторы подвергали коммерческий наноалмаз деагрегации помолом с циркониевыми шариками в диметилсульфоксиде. Затем деагрегированный наноалмаз редиспергировали в воде (медианный размер частиц ДНА 30 нм, электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) +17 мВ), смешивали с суспензией ОГ, после чего смесь подвергали ультразвуковому диспергированию. По всей видимости, в данном эксперименте частицы алмаза связались с листом ОГ как за счёт кулоновского взаимодействия (поскольку ОГ в воде имеет отрицательный дзета-потенциал [2]). Сложно представить образование какой-либо ковалентной связи между ОН-группой на поверхности алмаза и функциональными группами ОГ в водной среде; более того, авторы указывают на факт участия ОН-групп наноалмаза в восстановлении ОГ. В работе не приведена оценка удельной поверхности, а также распределение пор по размерам получившегося материала. Кроме того, по представленным данным невозможно сделать вывод о влиянии (или отсутствии влияния) ультразвуковой обработки на структуру ОГ, а также о равномерности распределения ДНА, поэтому сложно сделать какой-либо вывод о структуре конечного материала.

В работе [119] частицы ОГ разделяли частицами положительно заряженного в гидрозоле наноалмаза, однако затем к собранной структуре добавляли анилин. Анилин, состоящий из бензольного кольца и аминогруппы, выступал в качестве поверхностно-активного вещества, вызвавшего механическую деформацию полученных структур, поэтому невозможно оценить характер распределения частиц наноалмаза по поверхности листа ОГ. Кроме того, по представленным данным невозможно оценить влияние анилина на распределение частиц ДНА по поверхности частиц ОГ.

В работе [13] для разделения листов ОГ использовали суспензии из коммерческого порошка ДНА (средний размер агрегатов — 30 нм) без какой-либо дополнительной обработки. Добавлением нитрата аммония к суспензии наноалмаза

pH системы доводили до 10, при этом заряд частиц алмаза в коллоидах был порядка -57 мВ. Гидрозоле ДНА с добавленным нитратом аммония и гидрозоле ОГ смешивали, полученный коллоид обрабатывали ультразвуком, после чего полученный продукт обрабатывали в атмосфере аргона при температурах 200, 500 и 1100 °С. Авторы отмечают, что полученные нерегулярные поры, по всей видимости, формируются из-за выделения газов при совместном термическом восстановлении ОГ и ДНА. По всей видимости, в гидрозоле частицы ДНА связывались с листами ОГ за счёт Ван-дер-Ваальсовых сил, поскольку кулоновские силы в данной системе работают на расталкивание. Это не позволяет говорить о хоть сколько-нибудь равномерном (и контролируемом) распределении частиц ДНА по листу ОГ, а в совокупности с вероятным разрушением листа ОГ — и о структуре.

Известен также патент Hyundai Motor Company [120], в котором описывается способ получения композитных структур из водных суспензий ОГ и ДНА. Ключевая особенность способа сводится к образованию ковалентных связей через карбоксильные группы алмаза, получаемые через окисление на воздухе. Известно, что окисленная поверхность алмаза приводит к отрицательному заряду частиц в гидрозолях [22, 100], а значит и в этом случае не приходится говорить о гетерокоагуляции и принципе «самосборки» разноимённых заряженных частиц в гидрозоле. Однако стоит отметить, что подход через образование ковалентных связей может обеспечить равномерность распределения частиц ДНА по поверхности листа ОГ. Схожий подход продемонстрирован в работе [121] — частицы ДНА связывали с листом ОГ ковалентными связями (через реакции амидирования или этерификации).

В [29] исследована структурная организация двухкомпонентных систем (ОГ и ДНА), образующихся при смешивании гидрозолей ДНА и ОГ. В работе продемонстрировано, что вторичные кластеры, характерные для частиц ДНА в гидрозолях [107], осаждаются на лист ОГ в виде плоских разветвлённых фрактальных образований. Отметим, что неочевидно, сохраняются ли эти вторичные кластеры при восстановлении ОГ.

Известна также работа [28], в которой частицы ДНА (медианный размер — 40 нм) с поверхностью, формирующей положительный заряд в метаноле, приводили в контакт с окисленным графитом на подложке из SiO₂/Si, формирующим в метаноле отрицательный заряд. Исследователи достигли эффекта самосборки за счёт действия кулоновских сил между разноименно заряжёнными объектами в золе. Кроме того, показано, что частицы ДНА преимущественно локализуются на границах и дефектах пластинки графена, поскольку на них приходился наибольший потенциал.

Отметим, что ни в одной из упоминаемых работ не был предложен метод, позволяющий оценить оптимальное массовое соотношение компонентов в смеси.

1.5. Выводы и постановка цели и задач исследования

Краткий анализ литературных данных показывает, что интерес к изучению детонационных наноалмазов, оксида графена и их производных за последние 15 лет существенно вырос. Помимо прикладного интереса — получение стойкого к деградации высокопористого графенового материала с максимально возможной удельной поверхностью — задача носит и фундаментальный характер: исследование взаимодействия разноимённо заряженных двумерных и нуль-мерных наночастиц в водной среде. Кроме того, в контексте существенно увеличения выхода деагрегации и выделения частиц разных размеров не менее важной оказывается необходимость дальнейшего развития технологии получения золей отдельных частиц детонационного наноалмаза.

Целью настоящего исследования является изучение особенностей формирования и строения двухкомпонентных систем, получаемых из детонационного наноалмаза (ДНА) и оксида графена (ОГ) в водной среде, а также в исследовании свойств получаемых систем и их устойчивости при формировании аэрогелей и sp^2 -углеродных материалов из них.

Решение основной задачи осложнялось формированием в гидрозолях ДНА надструктур (вторичных кластеров) [30], существенно превышающим по размеру отдельную частицу, а также возможной нестабильностью синтезированных структур после удаления воды. Кроме того, требуется разработка метода контроля количества слоёв графена в получаемых двухкомпонентных системах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- Исследовать особенности взаимодействия частиц ДНА и листов ОГ в гидрозолях;
- Изучить структурные особенности двухкомпонентных систем «ДНА-ОГ»;
- Исследовать влияние особенностей строения гидрозолей ДНА на самосборку двухкомпонентных систем;
- Исследовать устойчивость двухкомпонентных систем «ДНА-ОГ»;
- Изучить возможность получения частиц ДНА из промышленного порошка с медианным размером менее 5 нм.

2. Образцы и методы исследования

2.1. Методы исследования

Для характеристики исходных материалов и получаемых структур использовали следующие методы:

- Энергодисперсионная спектроскопия (EDAX, EDS);
- Порошковая рентгеновская дифракция (РФА, XRD);
- Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия, рамановская спектроскопия);
- Растровая электронная микроскопия (РЭМ);
- Спектрофотометрия (UV-vis);
- Метод низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (метод БЭТ, BET);
- Оценка удельного электрического сопротивления четырёхконтактным методом;
- Атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Для исследования организации частиц ДНА и ОГ использованы следующие методы:

- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ);
- Динамическое светорассеяние (ДПС, DLS) и доплеровский электрофорез (дзета-метрия);
- Статическое светорассеяние (СПС, SLS);
- Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР, SAXS);
- Малоугловое нейтронное рассеяние (МУНР, SANS).

2.1.1. Энергодисперсионная спектроскопия

Анализ элементного состава образцов (ЭДС, EDAX) выполнен с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH с системой определения элементного состава AdvancedAztecEnergy на основе полупроводникового энергодисперсионного детектора X-act (Oxford Instruments NanoAnalysis Ltd., Великобритания).

2.1.2. Порошковая рентгеновская дифракция

Рентгенофазовый анализ образцов «DND_a», «DND_n», «DND_n_vac1400», «DND_n_vac1400_air» проводили с использованием дифрактометра SmartLab 3,

выполненного в геометрии Брэгга-Брентано и оснащённого детектором DteX250(H) (Rigaku Corporation, Япония) (длина волны $\lambda = 0.1541$ нм).

Рентгенофазовый анализ образцов серии «DND(Z+)_GO_[XX]_aer» и серии «DND(Z-)_GO_aer» проводили с использованием дифрактометра Bruker D2 PHASER, выполненного в геометрии Брэгга-Брентано и оснащённого детектором LYNXEYE (Bruker AXS, Германия) (длина волны $\lambda = 0.1541$ нм).

Рентгенофазовый анализ образцов «DND(Z-)» и «DND(Z+)» проводили с использованием дифрактометра ДРОН-8, выполненного в геометрии Брэгга-Брентано (длина волны $\lambda = 0.1541$ нм).

Все исследуемые образцы перед исследованием высушивали, затем растирали в агатовой ступке. Все образцы, кроме «DND(Z-)» и «DND(Z+)», исследовали с использованием кварцевых кювет. Образцы «DND(Z-)» и «DND(Z+)» исследовали с использованием кремниевых кювет.

2.1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопию комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия, Раман-спектроскопия) проводили с использованием многофункциональной установки «NTEGRA Spectra» (НТ-МДТ, Россия), оснащённой полупроводниковым лазером ($\lambda = 532$ нм), объективом со стократным увеличением и дифракционной решёткой с разрешением 600 штрихов/мм. Все исследуемые образцы высушивали, растирали в агатовой ступке и наносили на поликремниевые подложки. Все измерения проводили при комнатной температуре.

2.1.4. Растровая электронная микроскопия

РЭМ-изображения образцов серий «DND(Z+)_GO_[XX]_aer» и «DND(Z-)_GO_aer» были получены с использованием растрового электронного микроскопа JSM 7001F (JEOL, Япония) в режиме детектирования вторичных электронов.

2.1.5. Спектрофотометрия

Спектры поглощения (UV-vis) получали с использованием спектрофотометра UV-VIS-NIR spectrophotometer UV 3600 (Shimadzu, Япония), оснащённого интегрирующей сферой [122]. Все спектры получены для гидрозолей с концентрацией 0.005 ± 0.001 масс.%. Спектры представлены в единицах оптической плотности $D = \alpha d$, где α – коэффициент поглощения, d – ширина кварцевой кюветы (10 мм).

2.1.6. Метод низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (метод БЭТ, BET)

Адсорбцию азота для образцов серий «DND_d_GO_vac» и «DND_a_GO_vac» исследовали с использованием установки Micromeritics 3FLEX при температуре 77 К. Перед исследованием образцы дегазировали в вакууме при 300 °С в течение 24 ч. Кривые сорбции-десорбции анализировали по методу БЭТ. Диаметр пор рассчитывали по методу теории функционала плотности (DFT).

Адсорбцию азота для образцов серий «DND(Z+)_GO_[XX]_aer» и «DND(Z-)_GO_aer» исследовали с использованием установки, разработанной в лаборатории свободнорадикальных и радиационных химических процессов ИПХФ РАН [123]. Перед исследованием образцы дегазировали в вакууме, ступенчато поднимая температуру вплоть до 450 °С в течение 12 часов. Кривые сорбции-десорбции анализировали по методу БЭТ.

2.1.7. Оценка удельного электрического сопротивления

Для оценки удельного электрического сопротивления (образцы «DND_d», «DND_n», «DND_n_vac1400», «DND_n_vac1400_air») из образцов удаляли воды, затем из полученных порошков формировали таблетки (плотность прессования $\rho = 1.0 \pm 0.1$ г/см³). Таблетки оснащали плоскопараллельными медными контактами, таблетки и контакты упаковывали в электроизоляционный материал (ПВХ). Электрическое сопротивление измеряли четырёхконтактным методом

2.1.8. Атомно-силовая микроскопия

Для образцов «DND(Z-)» и «DND(Z-)_gly» были получены топографические изображения с участков 5·5 мкм с использованием микроскопа Dimension 3100 (Veeco, США), оснащённого кантилевером с радиусом закругления 2 нм (TESP-SS, Bruker, Германия). Подложку из слюды подготавливали методом отслаивания атомных слоев с помощью клейкой ленты до получения атомарно гладкой поверхности. Затем на подложку наносили поли-L-лизин, после 60 секунд каплю смывали дистиллированной водой. Наконец, на подготовленную подложку наносили разбавленные суспензии (0.0005 масс.%) образцов «DND(Z-)» или «DND(Z-)_gly». Суспензии выдерживали на подложке 10 минут, избыток воды отбирали пипеткой Пастера, после чего образец сушили на воздухе ($T = 40$ °С, 5 минут).

Для анализа распределения частиц по размерам для образца «DND(Z-)» был проанализирован участок, содержащий 3574 частицы, для образца «DND(Z-)_gly» был проанализирован участок, содержащий 2590 частиц.

2.1.9. Просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМ-изображения были получены с использованием микроскопа Jeol JEM-2100F (Jeol, Япония) (разрешение — 0.19 нм) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для получения ПЭМ-изображений образцов «DND(Z+)_GO_[XX]» и «DND(Z-)_GO_[XX]» гидрозоли разбавляли водой до концентрации 0.001 масс.%, полученные суспензии наносили на медные сетки (400 меш) и оставляли высыхать на воздухе.

Для анализа распределения по размерам по ПЭМ-изображениям образцов «DND(Z-)» и «DND(Z-)_gly» на медных сетках (150 меш) предварительно осаждали графеновые листы (согласно методике, описанной в [124]). На подготовленные медные сетки наносили разбавленные гидрозоли образцов «DND(Z-)» и «DND(Z-)_gly» и оставляли высыхать образцы на воздухе. Для анализа распределения частиц по размерам для образца «DND(Z-)» был проанализирован снимок, содержащий 1062 частицы, для образца «DND(Z-)_gly» был обработан снимок, содержащий 796 частиц.

2.1.10. Динамическое светорассеяние и доплеровский электрофорез

Анализ размеров частиц в гидрозолях (образцы «DND_a», «DND_n», «DND(Z+)», «DND(Z-)», «DND(Z-)», «DND(Z-)_gly») проводили методом динамического рассеяния света (ДРС, DLS) с использованием Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания).

Электрофоретическую подвижность всех образцов в суспензиях определяли методом лазерного доплеровского электрофореза с использованием Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания).

2.1.11. Статическое светорассеяние

Анализ размеров частиц оксида графена в водной среде, а также водных суспензий двухкомпонентных систем проводили методом статического рассеяния света (СПС, SLS) с использованием Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical, Великобритания) с приставкой Hydro 2000S (Malvern Panalytical, Великобритания).

2.1.12. Малоугловое рентгеновское рассеяние

Исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) проводили на установке БиоМУР (Курчатовский источник синхротронного излучения, НИЦ «Курчатовский институт», Москва) [125] (энергия пучка — 8.58 кэВ, длина волны = 1.445 Å). Для измерений использованы два режима установки: в одном расстояние от образца до детектора составляло 1.0 м, в другом — 2.5 м.

Гидрозоли (серии «DND(Z+)_GO_[XX]» и «DND(Z-)_GO_[XX]») измеряли в тонких кварцевых капиллярах (диаметр 1.5 мм, толщина стенок 0.01 мм), в качестве фоновых образцов использовали капилляры, заполненные растворителем (водой). Аэрогели (серии «DND(Z+)_GO_[XX]_aer» и «DND(Z-)_GO_aer») измеряли между двумя слоями полиимидной пленки (каптона), в качестве фона также использовали два слоя каптона.

2.1.13. Малоугловое нейтронное рассеяние

Исследования методом малоуглового нейтронного рассеяния (МУНР) проводили с использованием установки ЮМО на ИБР-2 (Объединённый институт ядерных исследований, г. Дубна) [126] (длины волн нейтронов = 0.05 – 0.80 нм, переданный импульс $q = 0.06 - 4.00 \text{ нм}^{-1}$).

2.2. Однокомпонентные системы

В рамках диссертационного исследования были получены и охарактеризованы все исходные образцы: оксид графена (ОГ), а также деагрегированные детонационные наноалмазы (ДНА) с окисленной поверхностью («DND(Z+)») и восстановленной поверхностью («DND(Z-)»), агрегированные частицы ДНА («DND_a»).

Дополнительно была исследована алмазная фракция, представляющая собой неразрушимые в процессе деагломерации образования из первичных частиц ДНА («DND_n»).

Для исследования структуры устойчивых к деагрегации образований из первичных частиц ДНА проводили последовательную термообработку порошков без доступа окислителя и на воздухе.

2.2.1. Деагрегированные детонационные наноалмазы

Под «деагрегированными детонационными наноалмазами» в данной работе понимается индивидуальные кристаллиты детонационного наноалмаза, полученные из коммерчески доступных порошков. Выделенная после химической обработки и процесса деагрегации фракция частиц ДНА формирует после редиспергирования устойчивый золь индивидуальных частиц.

Очистку и деагрегацию порошка (поставщики — НП ЗАО «Синта» (Беларусь) и СКТБ «Технолог» (Россия)) проводили по методике, описанной в [22]: порошок дополнительно очищали от химических примесей, затем высушивали и обрабатывали в атмосфере воздуха ($T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 часов), после этого редиспергировали в деионизованной воде, многократно облучали ультразвуком и отделяли наименьшую фракцию центрифугированием¹. Образец в тексте обозначен как «**DND(Z-)**».

Суспензию образца «DND(Z-)» высушивали в роторном испарителе, перетирали и обрабатывали согласно [21] в потоке водорода ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 часа)². Полученный порошок редиспергировали в деионизованной воде. Полученный образец в тексте обозначен как «**DND(Z+)**».

Образец «DND(Z-)» без перемешивания приливали к глицерину (поставщик — НеваРеактив, класс чистоты — «х.ч.»), причём отношение объёмов глицерина и гидрозоля ДНА $V_{\text{ДНА}} / V_{\text{глицерин}} = 1:1$. Капсулы с глицерином и гидрозолем ДНА центрифугировали (60 000 g, 40 минут), надосадочную жидкость отделяли и очищали от остаточного глицерина в диализном мешке (12-14 кДа). Полученный образец в тексте обозначен как «**DND(Z-)_gly**». Выход относительно образца «DND(Z-)» — 13 масс. %.

Элементный анализ образцов «DND(Z-)» и «DND(Z+)» представлен в Таблице 1. Видно, что подавляющее количество сигнала в обоих образцах приходится на атомы углерода (из которого состоит решётка ДНА) и кислорода (функциональные группы на окисленной поверхности ДНА) — в сумме более 99 ат.% и 99 вес.%. Остальные включения привнесены процессом деагрегации и очистки. Метод энергодисперсионной спектроскопии не фиксирует атомы водорода, однако об изменении функционального состава образца в результате нагрева в потоке водорода можно судить по уменьшению доли кислорода в элементном составе (Таблица 1) и

¹ Автор благодарит Алексенского А.Е. (к.х.н.) за предоставленные гидрозоли деагрегированного детонационного наноалмаза с окисленной поверхностью.

² Автор благодарит Вуль С.П. (к.ф.-м.н.) за помощь в термообработке порошков детонационного наноалмаза в потоке водорода.

изменению знака электрокинетического потенциала (дзета-потенциала) в воде (-50 мВ для образца DND(Z-) и +45 мВ для образца DND(Z+); модель Хюккеля).

Таблица 1 — Элементный состав образцов «DND(Z+)» и «DND(Z-)». Данные усреднены по нескольким случайным точкам.						
DND(Z-)						
	C	O	Si	Cl	Ti	Всего
Ат. %	94.134	5.800	0.0007	0.066	0.0003	100
Вес. %	92.212	7.601	0.0013	0.185	0.0017	100
DND(Z+)						
	C	O	Si	Cl	Ti	Всего
Ат. %	97.534	2.398	0.002	0.066	0	100
Вес. %	95.918	3.854	0.004	0.224	0	100

На Рисунке 1 представлены дифрактограммы образцов «DND(Z-)» и «DND(Z+)», а на Рисунке 2 представлены распределения по размерам в гидрозолях этих же образцов в пересчёте на объём. Видно, что частицы представлены преимущественно частицами с размером порядка единиц нм. Методом динамического светорассеяния регистрируются также частицы крупных агрегатов.

Из совокупности данных можно сделать вывод: образцы «DND(Z+)» и «DND(Z-)» представляют собой устойчивые гидрозоли химически чистых деагрегированных частиц детонационного наноалмаза с размером отдельной частицы порядка 4-5 нм, а также агрегаты из представленных частиц.

Также из литературы известно [29, 30], что в гидрозолях ДНА существуют вторичные кластеры, в которых расстояние между частицами сопоставимо с размерами самих частиц (т.н. «мягкие кластеры», «вторичная агломерация», структуры типа «снежинка», «гелевые кластеры»). Подробно это явление обсуждается в Разделе 3.2. Одновременно с этим в гидрозолях ДНА всегда наблюдаются остаточные агрегаты частиц, размеры которых зависят от метода синтеза и последующих методов очистки и деагрегации [22, 127–130].

Подытожим: в используемых золях деагрегированных алмазов сосуществуют:

- а) изолированные частицы ДНА с гидродинамическим диаметром 4-5 нм;
- б) вторичные кластеры индивидуальных частиц ДНА с гидродинамическим диаметром 30-40 нм;
- в) агрегаты ДНА с гидродинамическим диаметром 40-80 нм.

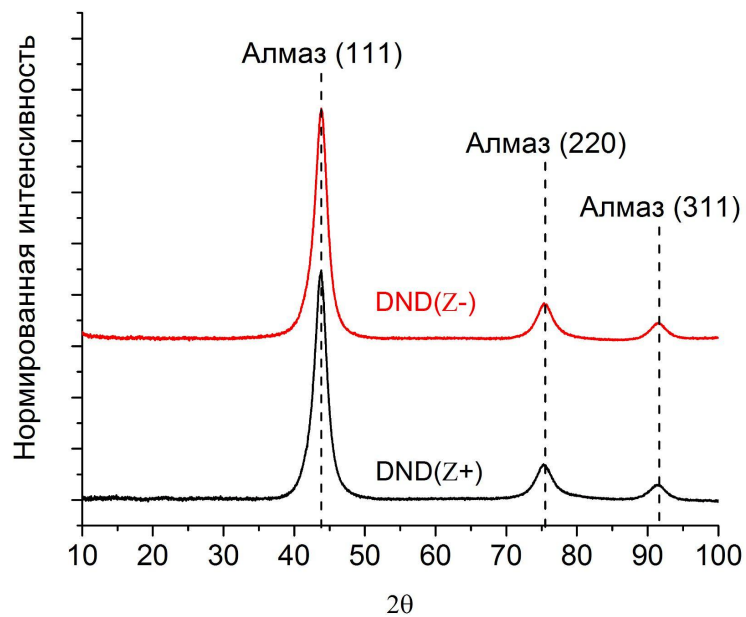


Рисунок 1 — Дифрактограммы образцов «DND(Z-)» и «DND(Z+)». Базовая линия скорректирована. Дифрактограммы нормированы на один диапазон и разнесены по вертикали для наглядности.

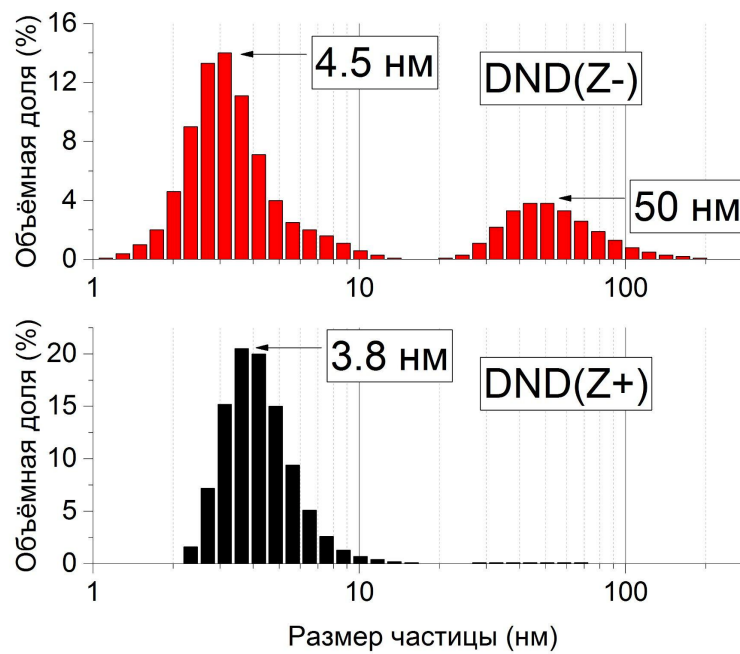


Рисунок 2 — Распределение частиц ДНА(Z-) (отмечено красным) и ДНА(Z+) (отмечено чёрным) по размерам.

2.2.2. Агрегаты детонационного наноалмаза

Под «агрегатами детонационного наноалмаза» в данной работе понимается порошок ДНА, подвергнутый дополнительной химической очистке и нагреву на воздухе. Порошки деагрегированных детонационных наноалмазов получали из порошка, полученного от СКТБ «Технолог» (РФ). Очистку коммерческого порошка проводили по методике, описанной в [22]: порошок от поставщика дополнительно очищали от химических примесей, затем обрабатывали в атмосфере воздуха ($T = 450$ °С, 6 часов). Полученный порошок обрабатывали согласно [21] в потоке водорода ($T = 600$ °С, 3 часа). Полученный образец в тексте обозначен как «**DND_a**».

2.2.3. Устойчивые агрегаты детонационного наноалмаза

Под «устойчивыми агрегатами детонационного наноалмаза» в данной работе понимается выделенная и дополнительно очищенная от технологических примесей фракция детонационного наноалмаза, устойчивая к процессу деагрегации.

Порошок устойчивых агрегатов детонационного наноалмаза получали из остаточных образцов деагрегации коммерческого порошка (поставщик — СКТБ «Технолог», РФ). Очистку и деагрегацию коммерческого порошка проводили по методике, описанной в [22]: порошок от поставщика дополнительно очищали от химических примесей, затем обрабатывали в атмосфере воздуха ($T = 450$ °С, 6 часов), после этого редиспергировали в деионизованной воде, многократно облучали ультразвуком и отделяли наименьшую фракцию центрифугированием. После прекращения выделения наименьшей фракции остаток (≈ 50 % массы от исходного порошка) отделяли, высушивали на воздухе ($T = 130$ °С), редиспергировали в воде и центрифугировали (4 000 g, 1 минута) для отделения неалмазных побочных включений. Надосадочную жидкость отделяли и высушивали ($T = 130$ °С). Полученный образец в тексте обозначен как «**DND_n**». Выход относительно полученного от поставщика порошка: ≈ 50 масс.%.

Элементный анализ образца «**DND_n**» представлен в Таблице 2. Видно, что подавляющее количество сигнала приходится на атомы углерода (из которого состоит решётка ДНА) и кислорода (функциональные группы на окисленной поверхности ДНА) — в сумме более 99 ат.% и 99 масс.%.

Все рефлексy на дифрактограмме образца «**DND_n**» (Рисунок 3) относятся к наноразмерному алмазу. Определённая по методу БЭТ удельная поверхность порошка³ (изотермы представлены на Рисунке 4) — порядка 230 м²/г, при этом

³ Автор благодарит Стовягу Е.Ю. (к.х.н.) за помощь в исследовании образцов методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

диаметр пор в образце преимущественно порядка десятков нм, что в разы больше размеров индивидуальных частиц. В гидрозоле при достаточном для устойчивости дзета-потенциале (-35 мВ, модель Хюккеля) частицы представлены агрегатами (Рисунок 5). Из совокупности данных можно сделать вывод: образец «DND_n» представляет собой химически чистый порошок, состоящий из плотно упакованных агрегатов детонационного наноалмаза с размером агрегатов порядка 70-100 нм.

Таблица 2 — Элементный состав образца «DND_n». Данные усреднены по нескольким случайным точкам.

	C	O	Al	Si	Cl	Ca	Ti	Fe	Всего
Ат. %	93.27	6.67	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	100
Масс. %	91.14	8.67	0.06	0.01	0.06	0.03	0.02	0.01	100

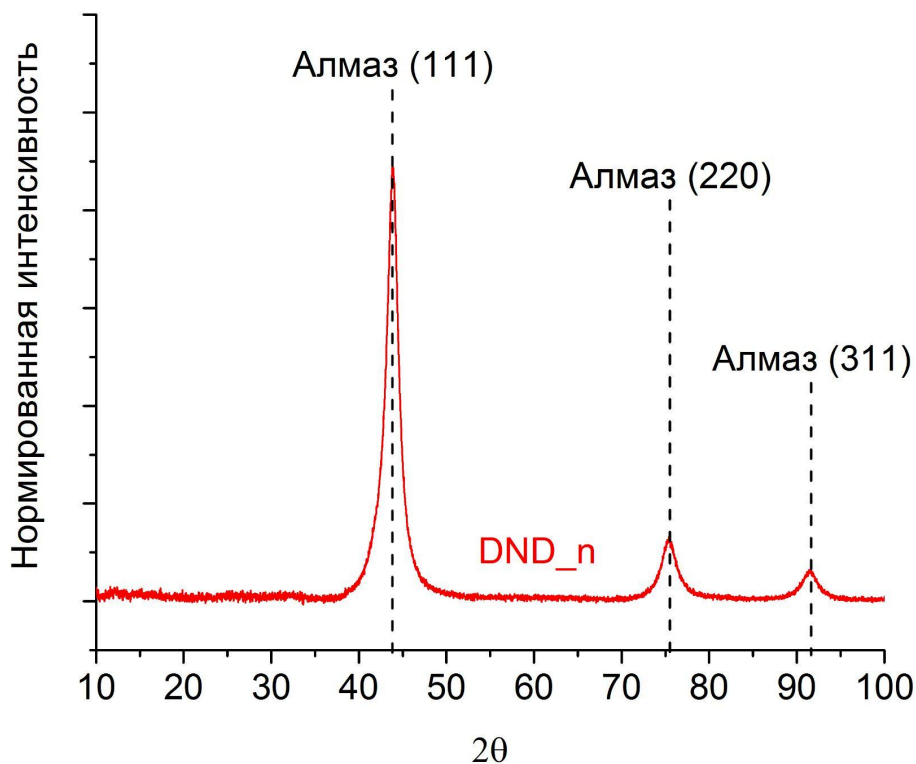


Рисунок 3 — Дифрактограмма образца «DND_n» [А-1]. Базовая линия скорректирована.

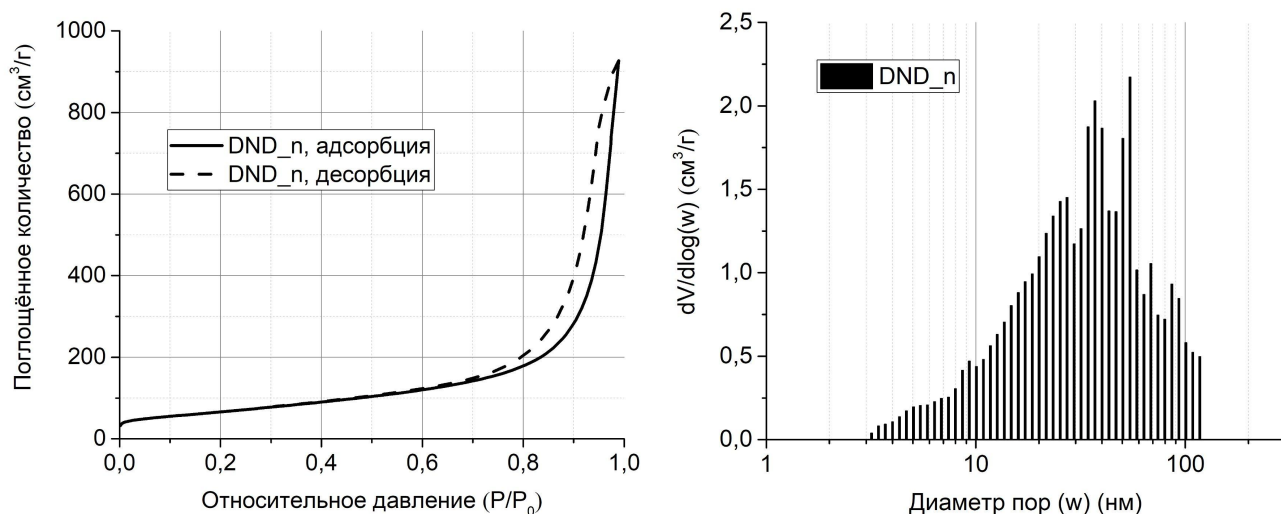


Рисунок 4 — Изотерма сорбции-десорбции (слева) и распределение пор по размеру (справа) для образца «DND_n» [A-1].

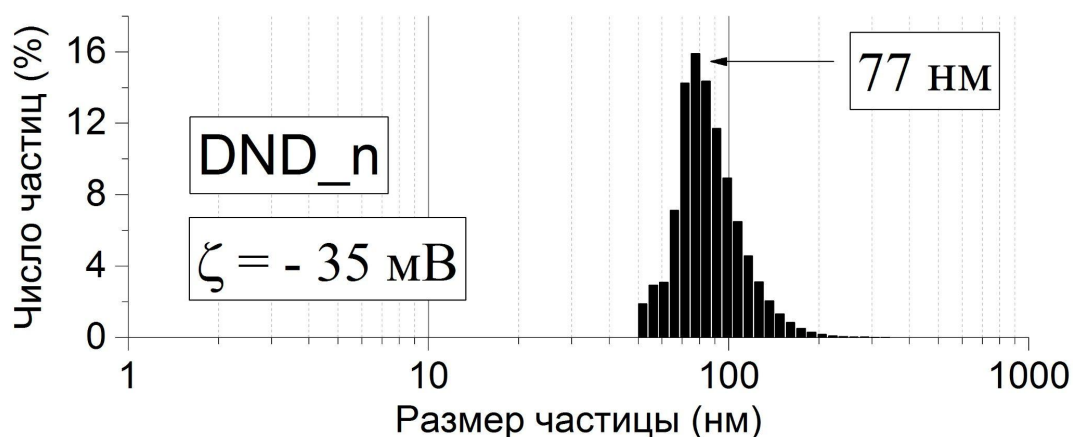


Рисунок 5 — Распределение частиц по размерам в гидрозоле для образца «DND_n» [A-1]. Указано значение дзета-потенциала частиц.

2.2.4. Последовательная термообработка порошков детонационного наноалмаза без доступа окислителя и на воздухе

Образец «DND_n» нагревали при постоянной откачке газов (остаточное давление в камере $< 1 \cdot 10^{-3}$ Па) при $T = 1400$ °С в течение 1 часа. Полученный образец в тексте обозначен как «DND_n_vac1400». Выход относительно образца «DND_n» — порядка 95 масс.%.

Образец «DND_n_vac1400» нагревали на воздухе при $T = 480\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 часов, затем при $T = 510\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 часов. Полученный образец в тексте обозначен как «DND_n_vac1400_air». Выход относительно образца «DND_n_vac1400» — порядка 30 масс.%.

2.2.5. Оксид графена

Водные суспензии оксида графена (ОГ) были получены по модифицированному методу Хаммерса [42] из природного графита (ГСМ-1)⁴. Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) листов ОГ составлял $-90 \pm 20\text{ mV}$ (модель Смолуховского). И в процессе синтеза ОГ, и во всех экспериментах с образцами, содержащими ОГ, систему не подвергали облучению ультразвуком во избежание разрушения и/или деформации листов ОГ. Во всех экспериментах использовали суспензии ОГ с концентрацией 0.1 — 0.2 масс.%. Полученный образец в тексте обозначен как **GO**.

На Рисунке 6 представлено распределение по размерам частиц ОГ в гидрозоле, полученное методом статического светорассеяния (лазерной дифракции, SLS). Дзета-потенциал частиц ОГ в воде составлял $-90 \pm 20\text{ мВ}$ (модель Смолуховского). Видно, что отказ от использования ультразвука при работе с ОГ позволяет получить листы протяжённостью в единицы и десятки микрон.

На Рисунке 7 представлены спектры поглощения ОГ в водной среде. Суспензию ОГ разбавляли водой так, чтобы попасть в доверительный диапазон измерений по значению ad . Как показано в ряде работ (например, в [122] на примере с ДНА) использование интегрирующей сферы позволяет исключить вклад релеевского рассеяния в общее падение интенсивности сигнала. Отметим, что необходимость использования спектрофотометра с интегрирующей сферой вызвана существенным вкладом релеевского рассеяния в общий сигнал, что в свою очередь косвенно подтверждает вывод по данным лазерной дифракции — в суспензии в значимом количестве присутствуют протяжённые частицы ОГ.

При этом отметим, что сам спектр поглощения ОГ соотносится с литературными данными (например, [43, 131, 132]): наблюдаются характерные для ОГ особенности на 230 нм ($\pi \rightarrow \pi^*$) и 310 нм ($n \rightarrow \pi^*$).

⁴ Автор благодарит Рабчинского М.К. (к.ф.-м.н.) за предоставленный гидрозоль оксида графена.

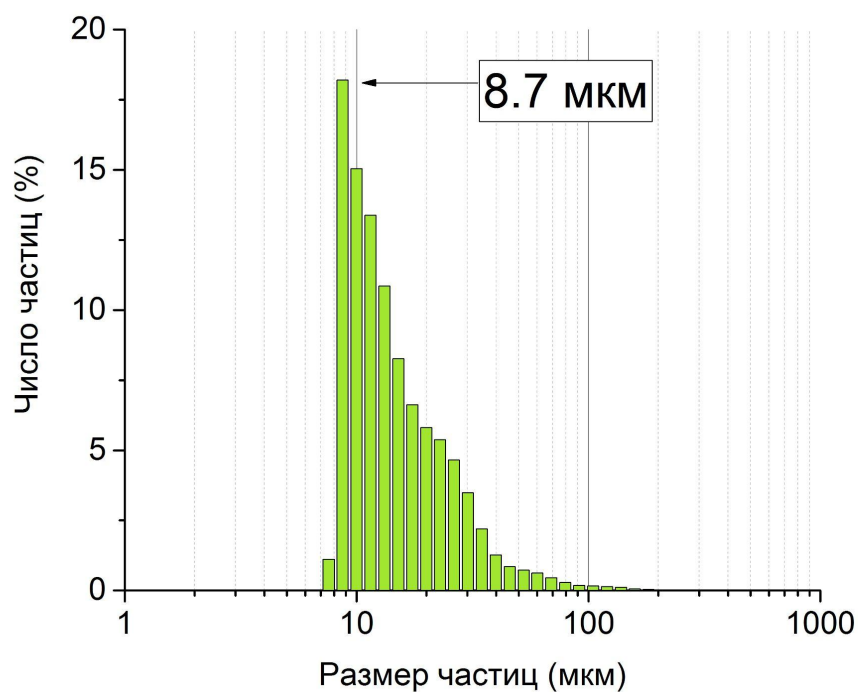


Рисунок 6 — Распределение частиц ОГ по размерам в гидрозоле, полученное методом лазерной дифракции (SLS).

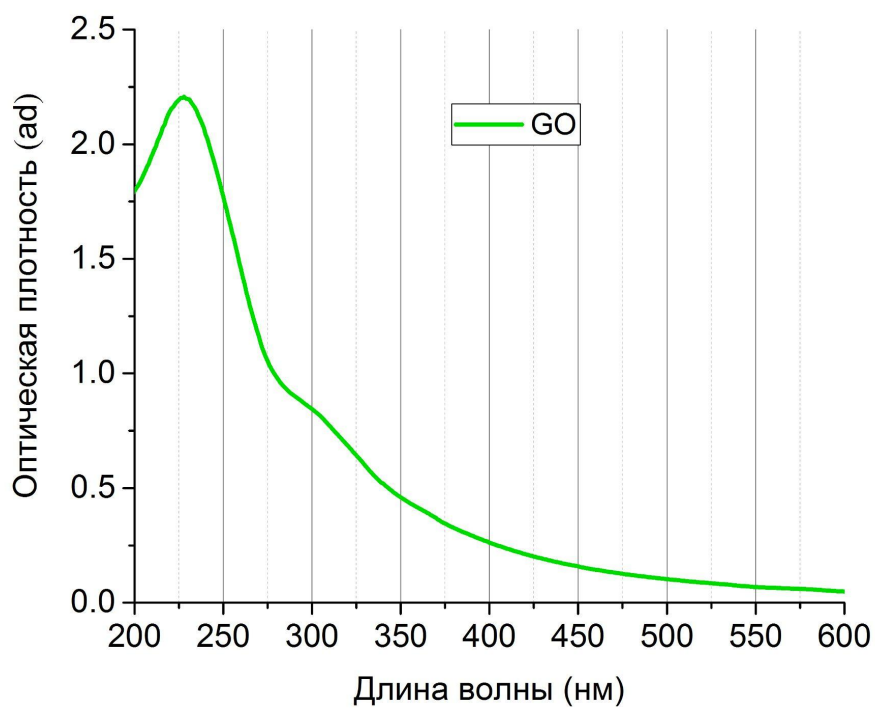


Рисунок 7 — Спектр поглощения образца GO в водной среде.

Выводы по главе:

Метод энергодисперсионной спектроскопии (EDS, EDAX) позволяет исследовать элементный состав используемых материалов в виде порошков или плёнок. Поскольку частицы ДНА и ОГ состоят преимущественно из атомов с небольшой массой, метод оказывается крайне чувствителен к посторонним примесям (например, к атомам титана, железа, хлора, серы, кремния, марганца).

Дополняющие метод энергодисперсионной спектроскопии методы рентгенофазового анализа (РФА, XRD) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия, Raman-спектроскопия) позволяют получить информацию о фазовом составе ДНА, ОГ, луковичной форме углерода, восстановленном оксиде графена (в том числе и при одновременном сосуществовании продуктов в исследуемых образцах). Кроме того, по уширению дифракционного максимума и величине асимметричного сдвига можно оценить размер исследуемых частиц ДНА. Методы атомно-силовой спектроскопии (АСМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволяют оценить размер частиц непосредственно.

Зная элементный и фазовый состав частиц в исследуемых материалах, а также зная их структуру и размеры, с помощью метода спектрофотометрии (UV-vis) возможно определить коэффициент экстинкции материалов при воздействии на них излучением с длинами волн 200-1000 нм. Для ДНА и ОГ такая информация может служить дополнительным методом качественной и количественной идентификации материалов.

Метод динамического светорассеяния (ДПС, DLS) позволяет получить информацию о распределении частиц по размерам в устойчивых коллоидных растворах с размером частиц до 1 мкм, что актуально для гидрозолей ДНА. Метод статического светорассеяния (SLS) позволяет исследовать коллоидные растворы (в том числе и неустойчивые) с размером частиц от 0.1 мкм до 1 мм, что актуально для суспензии ОГ, а также для двухкомпонентных систем. Дополняющий оба метода метод доплеровского электрофореза позволяет измерять подвижность частиц в гидрозоле при приложении электрического поля, а значит позволяет характеризовать как частицы в исходных гидрозолях, так и в смесях. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) позволяет дополнить сведения о структурной организации частиц ДНА, ОГ и смесей ДНА и ОГ как в форме гидрозолей, так и в форме аэрогелей.

Исследования, проведённые при использовании анализа кривых сорбции-десорбции азота (BET), спектроскопии комбинационного рассеяния

(КР-спектроскопия, Raman-спектроскопия), растровой электронной микроскопии (РЭМ), малоугловом рентгеновском рассеянии (МУРР) и малоугловом нейтронном рассеянии (МУНР) дают информацию о морфологии и структурной организации образцов, полученных при удалении воды или нагреве в вакууме композитов, полученных из водных суспензий ДНА и ОГ.

Набор используемых методов исследования позволяют получить необходимый и достаточный набор данных о составе, структуре и свойствах как исходных ДНА и ОГ, так и двухкомпонентных систем из ОГ и ДНА, причём и в форме гидрозолей, и после удаления воды и нагрева.

3. Особенности формирования систем из детонационного наноалмаза и оксида графена в водной среде

В настоящей главе приведены результаты исследований формирования двухкомпонентных систем из гидрозолей детонационного наноалмаза (ДНА) (Z^+ и Z^-) и оксида графена (ОГ) [А-3, А-4].

Использование суспензий частиц ДНА с разным знаком заряда позволило исследовать как случай гетерокоагуляции (самосборки) (для систем «ДНА(Z^+) — ОГ»), так и случай образования двухкомпонентных структур из одноимённо заряженных частиц (для систем «ДНА(Z^-) — ОГ»). Исследование широкого диапазона соотношения компонентов позволило обнаружить для системы «ДНА(Z^+) — ОГ» точку эквивалентности зарядов частиц. Структурные исследования малоугловыми методами позволили доказать, что частицы ДНА(Z^+) на листе ОГ осаждаются двумерными разветвлёнными структурами. При этом показано, что частицы ДНА(Z^+), связываясь с листом ОГ, практически не изменяют его планарности.

Основными методами исследования в данной главе стали доплеровский электрофорез, лазерная дифракция, малоугловое нейтронное рассеяние, малоугловое рентгеновское рассеяние, просвечивающая электронная микроскопия.

3.1. Методика получения двухкомпонентных систем

Для получения двухкомпонентных систем в закрытый от солнечных лучей стеклянный стакан с деионизованной водой при постоянном перемешивании одновременно небольшими порциями (100-1000 мкл) добавляли гидрозоли «GO» и «DND(Z^+)» либо «GO» и «DND(Z^-)» соответственно. Отношения одновременно добавляемых суспензий ДНА и ОГ подбирали исходя из требуемого отношения масс в конечном образце (в пересчёте на сухое вещество). Отношение масс ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$) в конечном образце варьировали в диапазоне 0.4÷7.0. После смешения смесь дополнительно оставляли перемешиваться в течение 15 минут.

Поскольку, согласно оценкам, в части образцов заведомо содержался избыток частиц ДНА, не связанных с листом ОГ, полученные образцы центрифугировали при режимах: $1.8 \cdot 10^4$ g, 10 минут для образцов DND(Z^+)_GO и $1.8 \cdot 10^4$ g, 20 минут для образцов DND(Z^-)_GO. После центрифугирования супернатанты удаляли, а осадки разбавляли деионизованной водой аналогичного объема после каждого

центрифугирования. Процедуру отмывки от несвязанного ДНА повторяли до тех пор, пока оптическая плотность надосадочной жидкости не становилась ниже 0.5 при длине волны 200 нм. Полученные образцы в тексте обозначены как «DND(Z+)_GO_[XX]» и «DND(Z-)_GO_[XX]» соответственно, где «XX» соответствует отношению масс в исходной смеси (расчётное отношение $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$).

Аналогично готовили суспензии для исследования методом МУНР.

3.2. Влияние знака электрокинетического потенциала детонационного наноалмаза на формирование двухкомпонентных систем

На Рисунке 8 представлены зависимости электрофоретических подвижностей образцов «DND(Z+)_GO» и «DND(Z-)_GO» от массовой доли частиц ДНА в смесях. Соотношения масс приведены в расчете до удаления избытка ДНА. Пунктирной горизонтальной линией отмечена электрофоретическая подвижность частиц ОГ в гидрозоле без добавления ДНА.

Из непосредственного измерения электрофоретических подвижностей полученных смесей «DND(Z+)_GO» сразу после приготовления видно, что при соотношении масс порядка $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$ наблюдается смена знака суммарного заряда. Очевидно, при этом соотношении достигается взаимная компенсация зарядов. Тем не менее, при удалении избытка ДНА из системы точка электрической нейтральности немного смещается. При этом чем больше ДНА добавляется в систему, тем проще он отмывается, причём количество отмываемых частиц ДНА прямо пропорционально количеству избыточного ДНА.

Ожидаемо, электрофоретическая подвижность образцов «DND(Z-)_GO» существенно меньше нуля и качественно не зависит от количества добавленного ДНА.

В Таблице 3 представлены зависимости значения медианы $D(0.5)$ распределения частиц смесей DND(Z+)_GO и DND(Z-)_GO по размерам в водной среде от отношения масс компонентов (в пересчёте на сухое вещество)⁵. Поскольку частицы ДНА(Z-) и ОГ в водной среде вследствие одинакового заряда отталкиваются друг от друга, их смешение не должно приводить к существенному изменению размеров листов ОГ. Это и наблюдается по данным лазерной дифракции — медиана распределения размеров смесей DND(Z-)_GO незначительно отличается от медианы

⁵ Автор благодарит Швидченко А.В. (к.ф.-м.н.) за помощь в исследовании образцов методом лазерной дифракции.

распределения чистого ОГ. Более того, при увеличении массовой доли ДНА в смеси средневзвешенное значение медианы ожидаемо падает.

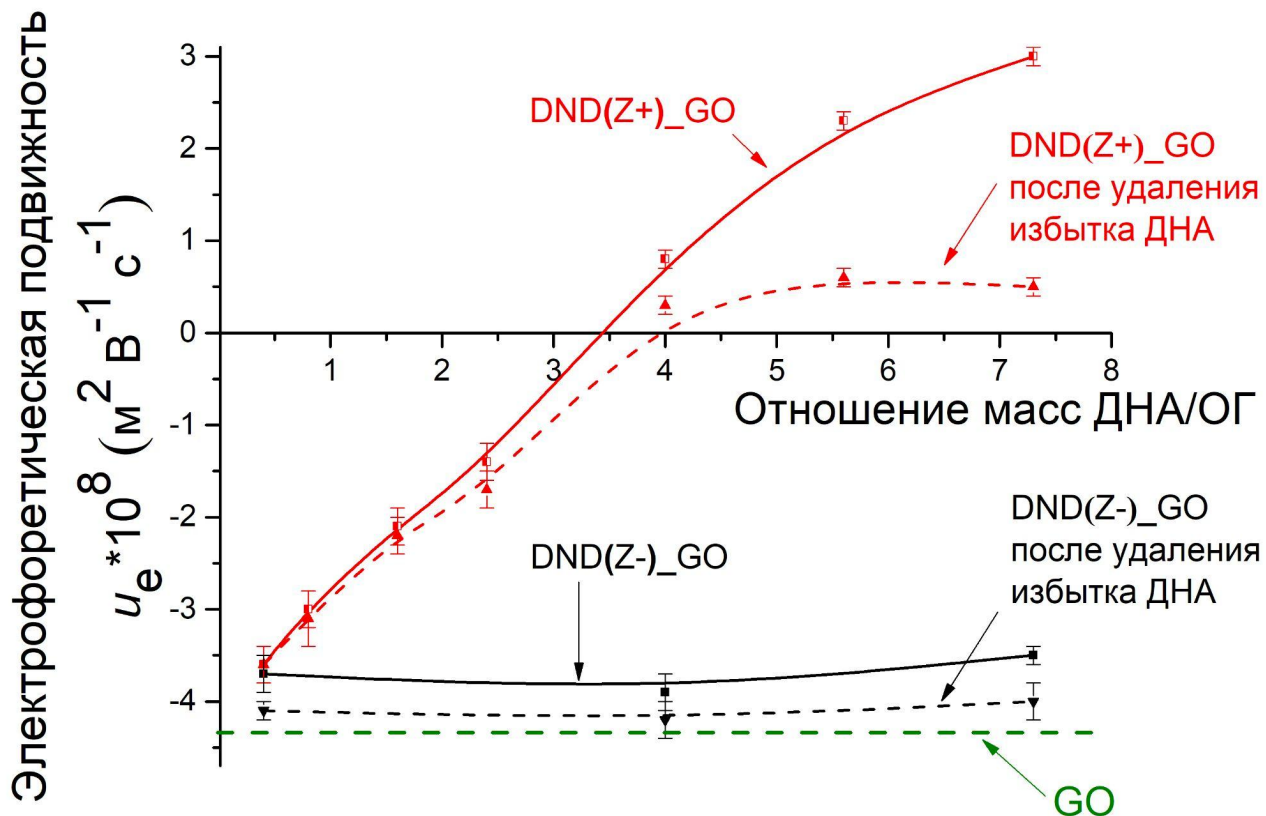


Рисунок 8 — Зависимости электрофоретических подвижностей образцов DND(Z+)_GO и DND(Z-)_GO от массовой доли частиц ДНА в смесях [А-3]. Соотношения масс приведены в расчете до удаления избытка ДНА.

Иная картина наблюдается при смешении суспензий ДНА(Z+) и ОГ. Противоположный знаки зарядов ДНА и ОГ в водной среде создают условия для гетерокоагуляции. По всей видимости, это и происходит — медиана распределения двухкомпонентных систем увеличивается в несколько раз — кратное возрастание размеров свидетельствует об агломерации листов ОГ, покрытых частицами ДНА, и формировании трёхмерных структур.

При этом отметим, что максимум медианы наблюдается не в окрестностях точки, соответствующей точке взаимной компенсации зарядов (при соотношении масс ДНА к ОГ порядка 3.5 : 1.0), а при небольшом недостатке ДНА (при соотношении масс ДНА к ОГ порядка 2.5 : 1.0). Это расхождение могло бы быть объяснено существенным изгибом листов ОГ, но как показано в Разделе 3.3, лист ОГ при осаждении частиц ДНА(Z+) значительно не изгибается. Поэтому наиболее

вероятной причиной является связывание одной частицы ДНА сразу с несколькими листами ОГ. При увеличении количества частиц ДНА последние распределяются по листам ОГ равномернее. Этот факт дополнительно подчёркивает необходимость пропорционального смешения гидрозолей ДНА и ОГ небольшими порциями.

Таблица 3 — Зависимость значения медианы $D(0.5)$ распределения частиц по размерам от соотношения масс компонентов для образцов DND(Z-)_GO и DND(Z+)_GO [А-3]. Соотношение масс компонентов приведено до удаления избытка ДНА.			
		$D(0.5)$, мкм	$D(0.5)$, мкм
	$m_{\text{ДНА}} / m_{\text{ОГ}}$ (до удаления избытка ДНА)	До удаления избытка ДНА	После удаления избытка ДНА
Смеси гидрозолей деагрегированного ДНА(Z+) и ОГ	0.4	9.8	11.4
	0.8	18.9	13.7
	1.6	25.8	16.1
	2.4	33.8	11.5
	4.0	9.2	4.2
	5.6	5.4	3.3
	7.3	5.3	3.5
Гидрозоль ОГ	0	8.3	-
Смеси гидрозолей деагрегированного ДНА(Z-) и ОГ	0.8	9.4	8.6
	4.0	7.7	6.6
	7.3	6.2	4.0

При удалении из двухкомпонентных систем избытка ДНА наблюдается существенное уменьшение медианы распределения как для образцов DND(Z+)_GO, так и для образцов DND(Z-)_GO. Вероятно, в данном случае происходит дополнительное связывание частиц ДНА между собой за счет сил Ван-дер-Ваальса, что, в конечном итоге, приводит к уплотнению полученных структур. Оговоримся,

что также не стоит упускать из вида вероятность снижения медианы распределения вследствие компактирования образцов при помещении их в поле тяжести.

Суспензии DND(Z⁺)_GO (до и после отмывки от несвязанных частиц ДНА) и DND(Z⁻)_GO (после отмывки от избытка ДНА) наносили на медные сетки, высушивали и исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Рисунок 9)⁶. Видно, что знак заряда частиц ДНА напрямую влияет на характер распределения частиц по листу ОГ (и, как показывают данные лазерной дифракции, и на структуру). Отметим, что при использовании ДНА(Z⁻) эффект связывания частиц с листами ОГ значительно слабее, что, видимо, обусловлено как взаимным отталкиванием частиц ДНА друг от друга, так и взаимным отталкиванием одноимённо заряженных частиц ДНА(Z⁻) и ОГ в водной суспензии. Поскольку и листы ОГ, и частицы ДНА(Z⁻) характеризуются сравнительно большим удельным зарядом одного знака, осаждение частиц ДНА на лист ОГ в таком случае должно осуществляться на неокисленные (или наименее окисленные) участки листа ОГ. И действительно — на ПЭМ-изображениях отчётливо видно, что частицы ДНА(Z⁻) формируют на листе ОГ протяжённые неравномерные структуры. Отметим, что эффект кластеризации ДНА(Z⁻) на поверхности ОГ подтверждён при исследовании аналогичных систем методом малоуглового нейтронного рассеяния (МУНР) [133]. Эта особенность формирования структуры может быть использована для непосредственной визуализации степени однородности окисления ОГ.

При использовании же частиц ДНА(Z⁺) последние оказываются сравнительно однородно распределены по листу ОГ, причём с увеличением концентрации (и даже при заведомо избыточном количестве частиц) эта особенность сохраняется. На ПЭМ-изображениях отчётливо видны участки, содержащие несколько слоёв ДНА, что можно интерпретировать как точки наибольшей плотности заряда на листе ОГ (а значит — области максимальной концентрации кислородсодержащих гидроксильных и эпоксидных групп).

По всей видимости, центрифугирование с целью отмывки суспензий от избытка ДНА, приводит к дополнительному увеличению количества связанного ДНА. Увеличение концентрации и плотности расположения наночастиц после центрифугирования обусловлено дополнительным связыванием частиц наноалмазов уже посредством сил Ван-дер-Ваальса с областями sp^2 -гибридизованного углерода поверхности ОГ, локально сохраняющихся после синтеза.

⁶ Автор благодарит Кириленко Д.А. (д.ф.-м.н.) за помощь в исследовании образцов методом просвечивающей электронной микроскопии.

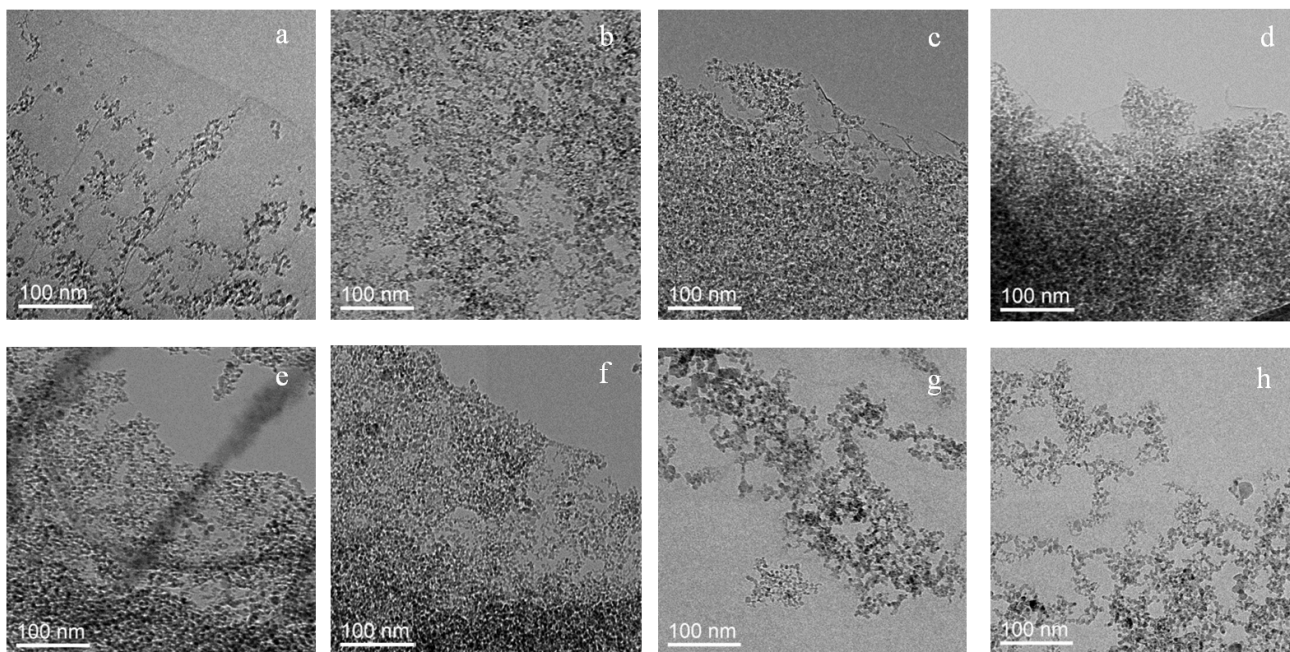


Рисунок 9 — ПЭМ-изображения высушенных на воздухе композитов в виде суспензий [А-3]:

DND(Z+)_GO_[0.4] до (a) и после (b) промывки,
 DND(Z+)_GO_[4.0] до (c) и после (d) отмывки,
 DND(Z+)_GO_[7.1] до (e) и после (f) отмывки,
 DND(Z-)_GO_[0.8] (g) после отмывки
 и DND(Z-)_GO_[7.1] (h) после отмывки.

Как было упомянуто в Разделе 1, малоугловые методы позволяют исследовать структурную организацию частиц в золях *in situ*. Для суспензии ОГ, а также суспензий DND(Z+)_GO_[0.4], DND(Z+)_GO_[4.0], DND(Z-)_GO_[0.8] и DND(Z-)_GO_[7.0] (все образцы — после удаления несвязанного ДНА) получены данные малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР, SAXS)⁷. Кривые МУРР представляют собой зависимости интенсивности рассеяния излучения (I) от переданного импульса (q). На Рисунке 10 данные представлены в виде степенных зависимостей, линиями проведены аппроксимации ($I(q) \propto q^{-D}$, где D — показатель степени).

Образец GO (суспензия исходного оксида графена) имеет кривую рассеяния, аппроксимируемую степенной зависимостью с $D \approx 2.0$. Рассеяние такого характера обычно интерпретируется как рассеяние от плоских структур [134], что соответствует представлениям о структуре ОГ в воде.

⁷ Автор благодарит Кульвелиса Ю.В. (к.ф.-м.н.) за помощь в исследовании образцов методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

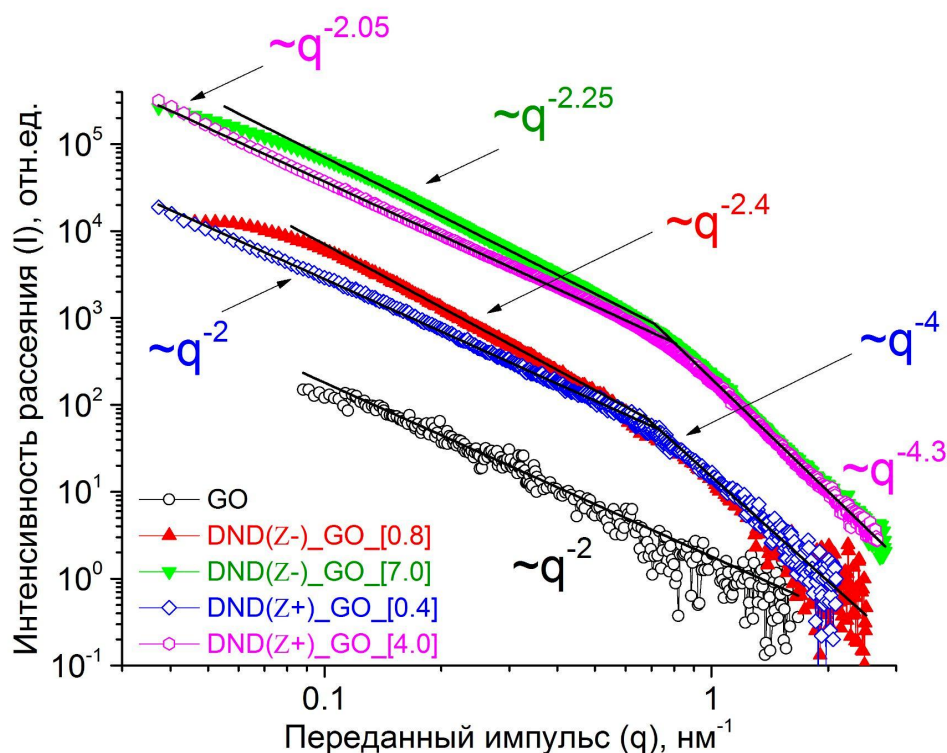


Рисунок 10 — Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для суспензии ОГ и двухкомпонентных структур в виде суспензий [А-3]. Точки — экспериментальные данные; прямые линии — аппроксимации по степенной модели $I(q) \sim q^{-D}$ с указанием показателя степени D .

МУРР-кривые всех образцов, содержащих ДНА (как ДНА(Z+), так и ДНА(Z-)) имеют несколько характерных особенностей, описанных ранее для гидрозолей ДНА [30, 106]. К таким особенностям отнесём:

а) участок кривой при $q > 1.0 \text{ нм}^{-1}$ с показателем $D \approx 4.0 \div 4.3$, что соответствует гладким частицам с острыми гранями;

б) участок кривой при $q < 1.0 \text{ нм}^{-1}$ с показателем $D \approx 2.0 \div 2.3$, что соответствует либо двумерным кластерам из первичных частиц ДНА [106], либо несущественному искривлению листа ОГ (подробное обсуждение приведено в Разделе 3.2).

Отметим различие в кривых образцов двухкомпонентных систем с различным знаком заряда частиц ДНА. При $q < 0.08 \text{ нм}^{-1}$ кривые образцов «DND(Z-)_GO» имеют излом, который не может быть аппроксимирован степенной функцией с $D = 2.0$ (или близкой к ней). Кривые образцов DND(Z+)_GO такой особенности не имеют. Учитывая, что степенная зависимость с $D = 2.0$ интерпретируется как фрактал с размерностью 2 (т.е. как строго плоская структура), существенное

отклонение от этой зависимости можно интерпретировать как существенное нарушение планарности графенового листа.

3.3. Влияние особенностей строения гидрозолей детонационного наноалмаза на формирование самосборки двухкомпонентных систем

Ранее сообщалось об обнаружении в гидрозолях детонационного наноалмаза вторичных кластеров, представляющих собой упорядоченную совокупность частиц ДНА со средним размером кластера 35-40 нм, причём частицы в таком кластере находятся на расстоянии порядка диаметра частицы [29, 30]. Такие надструктуры в литературе обозначены как «мягкие кластеры», «снежинки» и «вторичные агломераты», «вторичные кластеры». Существование вторичных кластеров в гелях и золях ДНА подтверждено методами малоуглового, сверхмалоуглового и ультрамалоуглового нейтронного рассеяния [107], а сравнительно недавно — методом крио-ПЭМ [108]. Кроме того, сообщалось, что при разбавлении гидрозолей вторичные кластеры сохраняются и также детектируются (что показано в [107]). Как показано в ряде публикаций (например, в упоминаемых ранее [29, 107, 108]), вторичные кластеры частиц в золях зачастую представлены фрактальными структурами.

Как уже отмечалось в Разделе 3.1, кривые МУРР двухкомпонентных систем, содержащих частицы ДНА, при $q < 1.0 \text{ нм}^{-1}$ можно аппроксимировать степенной функцией с показателем $D \approx 2.0 \div 2.3$, что может соответствовать как вторичным кластерам, так и незначительному изгибу планарной структуры ОГ.

На Рисунке 11 представлены данные малоуглового нейтронного рассеяния (МУНР)⁸.

Кривые МУНР водной суспензии ОГ (без добавления ДНА) на всём диапазоне q могут быть аппроксимированы степенной функцией с $D = 2.0$ (аналогично кривым МУРР (Рисунок 10)).

В образцах, содержащих частицы ДНА(Z+) и ОГ, вид кривой рассеяния меняется — можно выделить два характерных участка: с $q < 0.8 \text{ нм}^{-1}$ и $q > 0.8 \text{ нм}^{-1}$.

Участок кривой с $q > 0.8 \text{ нм}^{-1}$ может быть аппроксимирован кривой со степенной функцией с $D = 4.0$, что, аналогично данным МУРР, можно интерпретировать как плотные частицы с резкими гранями [30].

⁸ Автор благодарит Кульвелиса Ю.В. (к.ф.-м.н.) за помощь в исследовании образцов методом малоуглового нейтронного рассеяния.

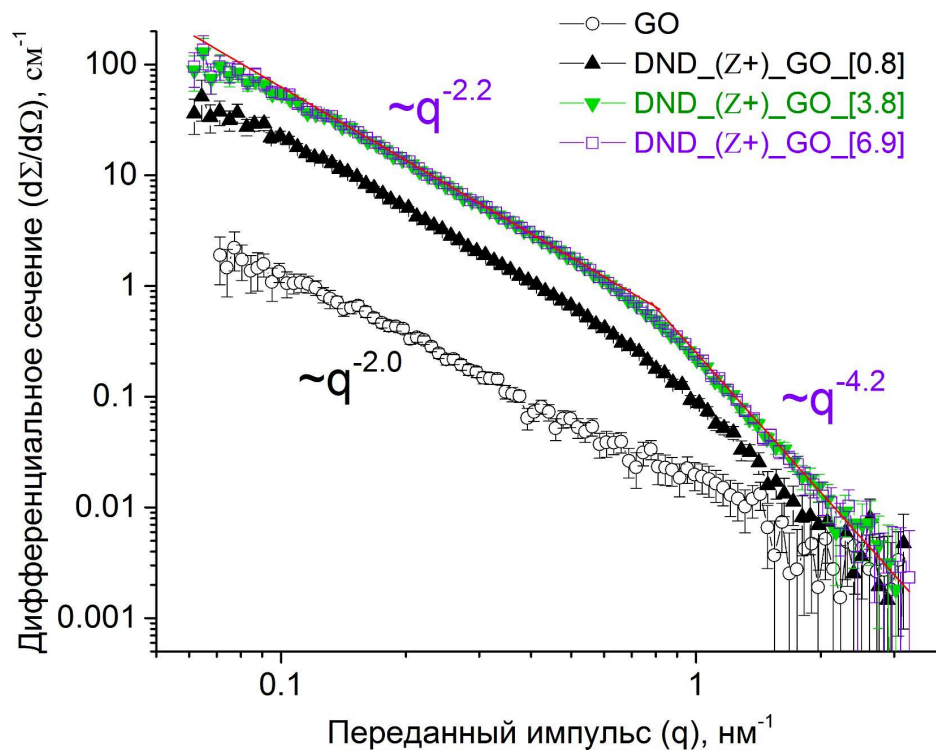
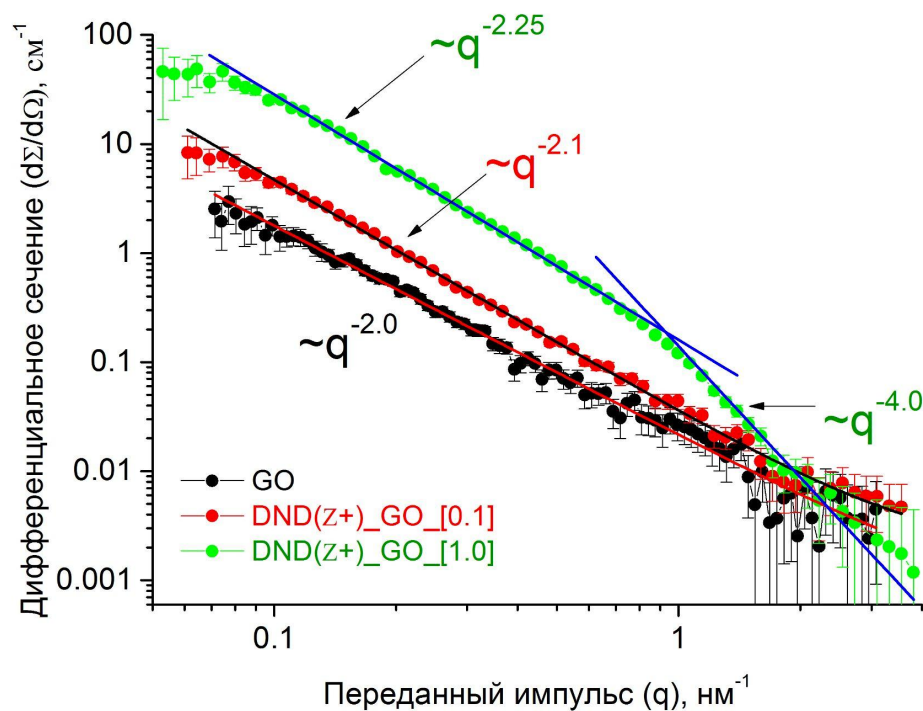


Рисунок 11 — Кривые малоуглового нейтронного рассеяния для суспензии ОГ и двухкомпонентных структур [А-4] до (сверху) и после (снизу) удаления несвязанных частиц ДНА. Точки — экспериментальные данные; прямые линии — аппроксимации по степенной модели $I(q) \sim q^{-D}$ с указанием показателя степени D .

Участок кривой с $q < 0.8 \text{ нм}^{-1}$ может быть аппроксимирован кривой со степенной функцией с $D = 2.1$ и $D = 2.25$ для образцов «DND(Z+)_GO_[0.1]» и «DND(Z+)_GO_[1.0]» соответственно. Такой характер зависимости может быть объяснён:

- а) небольшим искривлением листа ОГ вследствие связывания с частицами ДНА;
- б) вкладом в рассеяние частиц ДНА, не связанных с листом ОГ;
- в) формированием двумерных кластеров ДНА.

Кривые МУНР после удаления несвязанного ДНА (Рисунок 11, снизу) качественно не отличаются от кривых МУНР образцов до удаления несвязанного ДНА. Отметим, что даже при сравнительно низкой массовой доле детонационных наноалмазов в смеси кривая рассеяния качественно отличается от кривой рассеяния для ОГ. И в случае удаления несвязанных частиц ДНА участок кривой с $q < 0.8 \text{ нм}^{-1}$ также можно аппроксимировать кривой со степенной функцией с $D > 2.0$.

Таким образом, изменение со степенной функции с $D = 2.0$ на $D > 2.0$ при добавлении в систему противоположно заряженного ДНА следует интерпретировать либо как незначительные локальные искривления листа ОГ, либо как осаждение плоских кластеров ДНА на поверхность листа ОГ, либо как одновременное проявление этих эффектов. Отметим работу [133], в которой методом МУНР также показано, что в большом диапазоне концентраций как частицы ДНА(Z-), так и частицы ДНА(Z+) при взаимодействии с частицей ОГ изгибают последний.

Отметим, что увеличение доли ДНА в двухкомпонентной структуре наклон кривых МУНР (а значит и структурную организацию систем) качественно не изменяет, в том числе и при избытке алмазных частиц относительно точки эквивалентности. Это свидетельствует о связывании дополнительных частиц ДНА с плоскостью ОГ (что подтверждается данными ПЭМ (Рисунок 9)) за счёт Ван-дер-Ваальсового взаимодействия или перераспределения заряда. При этом изгиб листов ОГ существенно не изменяется.

Отметим, что в [29] исследованы похожие системы; авторы отмечают, что лишь при избытке ОГ (в 2.4 раза превышающем массу ДНА) характер кривой двухкомпонентной системы изменяется, и при $q < 0.1 \text{ нм}^{-1}$ кривая вновь может быть аппроксимирована степенной функцией с $D = 2.0$. Отметим, что в отличие от [29], в данной работе характер кривой для образцов DND(Z+)_GO на участке $q < 0.1$ однозначно описывается степенной функцией с показателем $D = 2.0$ даже в том случае, когда частиц ДНА по массе в четыре раза больше, чем частиц ОГ. Это наблюдение авторов подтверждается данными МУНР (Рисунок 10): при небольшом количестве добавления ДНА показатель аппроксимирующей функции увеличивается

с 2.0 до 2.4, но при большем избытке ДНА показатель аппроксимирующей функции уменьшается с 2.4 до 2.25.

Как показано в Разделе 4 (Таблица 4), в ряде случаев наблюдается умеренное отклонение максимума удельной поверхности двухкомпонентных систем от соотношения компонентов, соответствующего точке электронейтральности смеси ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$). Такое же расхождение наблюдается и для медианы $D(0.5)$ распределения частиц по размерам от соотношения масс образцов (Раздел 3, Таблица 3). Причина этих расхождений может крыться либо в существенном изгибе листа ОГ (или вОГ) в процессе самосборки и/или в процессе термообработки, либо в сохранении структуры вторичных кластеров индивидуальных частиц ДНА, осаждаемых на лист ОГ.

Как показано в Разделе 4, на РЭМ-изображениях (Рисунок 14) действительно видно, что при формировании аэрогелей из гидрозолей листы ОГ скручиваются и деформируются, а удельная поверхность двухкомпонентной системы кратно возрастает в сравнении с системой, полученной при аналогичных условиях из ОГ без добавления ДНА. При этом отметим, что при удалении из образца воды и нагреве в вакууме удельная поверхность полученного ОГ близка к $400 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как при получении аэрогеля из того же образца удельная поверхность почти вчетверо меньше. Этот факт подтверждает, что при термообработке в вакууме не происходит слипания листов восстановленного ОГ в конечном материале. Также обратим внимание, что после лиофильной сушки образец тоже нагревали в вакууме. Однако после лиофильной сушки (образцы «DND(Z+)_GO_[XX]» и «DND(Z-)_GO_[XX]») образцы нагревали в вакуумированной ампуле до 450°C , а при термообработке в вакуумной печи (образцы «DND_d_GO_[XX]_vac» и «DND_a_GO_[XX]_vac») температуру поднимали вплоть до 1400°C .

Таким образом, можно сделать вывод: к скручиванию листов ОГ приводит именно процесс получения аэрогелей. Кроме того, как было показано методами МУНР и МУРР, лист ОГ при связывании с частицами ДНА(Z+) изгибается незначительно. По этим причинам отклонения от максимума удельной поверхности от массового соотношения материалов в образцах серий «DND_d_GO_[XX]_vac» и «DND_a_GO_[XX]_vac» не может быть объяснено существенным скручиванием листов ОГ.

Как показано в Разделе 4 методом МУРР, формируемые в золе фрактальные разветвлённые структуры ДНА на поверхности ОГ сохраняются и в аэрогелях материалов, полученных в результате самосборки при смешивании гидрозолей ДНА(Z+) и ОГ.

Выводы по главе:

- Показано, что взаимная компенсация зарядов частиц ДНА(Z+) и листов ОГ в водной среде достигается при отношении масс компонентов $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$ (в пересчёте на сухое вещество).
- Показано, что при формировании структур из ДНА(Z+) и ОГ формируются структуры, размер которых кратно больше, чем размер листа ОГ.
- Показано, что частицы ДНА(Z-) при осаждении на лист ОГ формируют протяжённые вытянутые структуры, что нехарактерно при взаимодействии частиц ДНА(Z+) и листов ОГ;
- Показано, что осаждение частиц ДНА(Z-) на листы ОГ приводит к деформированию листов ОГ;
- Показано, что осаждение частиц ДНА(Z+) на листы ОГ не приводит к существованию деформированию или изгибу листов ОГ;
- Показано, что морфология композитов, получаемых из водных суспензий ОГ и ДНА, определяется взаимодействием частиц ДНА и ОГ в водной среде;
- Показано, что отклонение экспериментального максимума удельной поверхности от расчётного значения отношения масс ДНА и ОГ, соответствующего точке электронейтральности в исходной смеси, связано с сохранением в двухкомпонентной структуре вторичных кластеров индивидуальных частиц детонационного наноалмаза (ДНА).

4. Структура и свойства двухкомпонентных систем из детонационного наноалмаза и оксида графена после удаления воды и нагрева в вакууме

В настоящей главе приведены результаты исследований структурной организации, морфологии и устойчивости двухкомпонентных систем, полученных из детонационного наноалмаза (ДНА) и оксида графена (ОГ) [А-2, А-3].

Из коллоидов двухкомпонентных смесей методом лиофильной сушки формировали аэрогели. Показано, что процесс формирования аэрогелей деформирует лист оксида графена. Показано, что наибольшей удельной поверхностью обладает образец, в котором соотношение масс компонентов соответствует точке электронейтральности в гидрозоле.

Также из коллоидов двухкомпонентных смесей выпаривали воду, а полученный сухой продукт термообрабатывали при температурах до 1500 °С без доступа окислителя. Полученную структуру дополнительно обрабатывали в потоке углекислого газа. Показано, что в структурах, содержащих частицы ДНА(Z+), последние более изолированы и распределены на листах графена практически однородно, а сами листы графена пространственно разнесены;

Основными методами в данной главе являются порошковая рентгеновская дифракция, адсорбция-десорбция азота, спектроскопия комбинационного рассеяния

4.1. Аэрогели, получаемые из двухкомпонентных систем

Для получения материалов с максимальной удельной поверхностью, исследования распределения частиц ДНА по частицам ОГ и оценке устойчивости структуры к процессу лиофильной сушки из водных смесей ДНА и ОГ получали аэрогели⁹.

Для получения аэрогелей гидрозоли образцов «DND(Z+)_GO_[XX]» и «DND(Z-)_GO_[XX]» замораживали путем экструзии через медицинский шприц в жидкий азот с постоянной скоростью 25 мл/час с помощью шприцевого насоса Graseby 3150. После замораживания образцы подвергали лиофильной сушке. Полученные образцы в тексте обозначены как «DND(Z+)_GO_[XX]_aer» и «DND(Z-)_GO_aer» соответственно, где «XX» соответствует отношению масс в исходной смеси (расчётное отношение $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$). Для исследования образцов методом БЭТ аэрогели помещали в стеклянную ампулу, из которой постоянно

⁹ Автор благодарит Гудкова М.В. (к.ф.-м.н.) за помощь в получении аэрогелей.

откачивали газ. Аэрогели в ампуле нагревали до 450 °С, продолжая откачивание газов. После нагрева образцы охлаждали до комнатной температуры, поддерживая вакуум в системе.

Получение аэрогелей подразумевает быструю заморозку (как правило — в парах жидкого азота) водных суспензий или гелей с последующей возгонкой растворителя (или сверхкритической сушкой). Такой подход — быстрая заморозка и последующая возгонка — позволяет избежать изменения сформировавшейся в суспензии структуры.

На Рисунке 12 представлены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) аэрогелей, полученных из смесей DND(Z+)_GO и DND(Z-)_GO, а также аэрогеля из ОГ¹⁰. На врезке продублирована кривая для аэрогеля из ОГ.

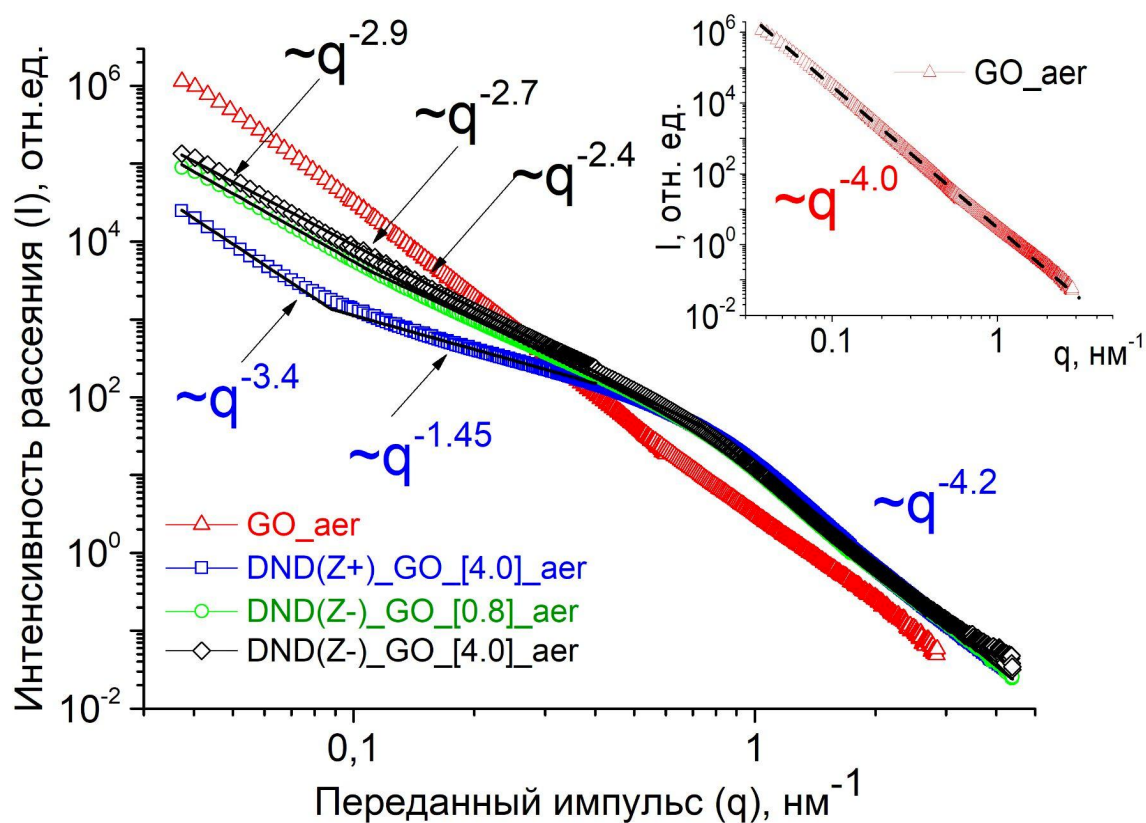


Рисунок 12 — Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для ОГ и двухкомпонентных структур виде аэрогелей [А-3]. На врезке продублирована кривая для аэрогеля из ОГ. Точки — экспериментальные данные; прямые линии — аппроксимации по степенной модели $I(q) \sim q^{-D}$ с указанием показателя степени D .

¹⁰ Автор благодарит Кульвелеса Ю.В. (к.ф.-м.н.) за помощь в исследовании образцов методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Отметим, что для аэрогеля, полученного из суспензии ОГ без добавления ДНА, изменился наклон кривой в сравнении с аналогичными измерениями для суспензии: если для суспензии кривая рассеяния описывалась степенной функцией ($I(q) \propto q^{-D}$) с $D \approx 2.0$ (что соответствовало строго плоским листам), то для аэрогелей $D \approx 4.0$ (что соответствует гладким частицам с острыми гранями). Небольшие отклонения в малых углах характеризуют размеры таких плотных образований (что в пересчёте из обратного пространства в нормальное даёт оценку 120-150 нм). По всей видимости, в результате формирования аэрогелей листы ОГ деформируются и, по всей видимости, слипаются друг с другом.

Кривые аэрогелей, полученных из ОГ и ДНА, качественно отличаются от кривой аэрогеля ОГ без добавления ДНА. При $q > 1 \text{ нм}^{-1}$ участок кривой всех образцов, содержащих ДНА, описывается степенной функцией с $D \approx 4.2$, что также как и в случае гидрозолей можно интерпретировать как характерную особенность частиц ДНА. По-видимому, как и для суспензий, этот участок отвечает первичным плотным частицам ДНА размерами 4–5 нм, которые входят в состав аэрогеля, а отклонение D от 4.0 следует отнести к интерференции на упорядоченных частицах.

Одновременно отметим, что кривые аэрогелей образцов, содержащих ДНА(Z+), качественно отличаются от кривых аэрогелей образцов, содержащих ДНА(Z-). Так, при $q \approx 0.1 \div 0.5 \text{ нм}^{-1}$ ($\approx 20\text{-}60 \text{ нм}$) кривая образца, содержащего ДНА(Z+), описывается степенной функцией с $D \approx 1.45$, что отвечает массовому фракталу с размерностью 1.45. При $q < 0.08 \text{ нм}^{-1}$ кривая снова меняет наклон, и на масштабах, соответствующих сотням нм, описывается степенной функцией с наклоном $D \approx 3.4$, что может быть интерпретировано как поверхностный фрактал [135] (в нашем случае — фракталы на поверхности листа ОГ).

Образцы, содержащие ДНА(Z-), имеют существенно большую интенсивность рассеяния в малоугловой части — порядка 2.4 и 2.7, что отвечает массовым (пространственным) фракталам с соответствующей размерностью. Отметим, что чем ближе размерность фрактала к 3.0 (но не больше 3.0), тем более вероятно, что он представляет собой плотно упакованную многомерную структуру.

Разница в кривых рассеяния МУРР позволяет утверждать, что в структурах, содержащих частицы ДНА(Z+), последние более изолированы и распределены на листах графена практически однородно, что качественно отличает структуры из ДНА(Z+) и ОГ от аналогичных структур, полученных с использованием ДНА(Z-) и ОГ.

На Рисунке 13 представлены дифрактограммы аэрогелей, полученных из ОГ, а также из образцов, содержащих как ОГ, так и ДНА(Z+) или ДНА(Z-)¹¹. На дифрактограмме аэрогеля из ОГ без добавления ДНА отметим характерные особенности ([136, 137]) на $2\theta = 11.3^\circ$ (отражение от плоскостей (00.2) ОГ с базальным расстоянием $d_n = 0.78$ нм), $2\theta = 43^\circ$ (отражение от плоскостей (10)) и $2\theta = 77.7^\circ$ (отражение от плоскостей (11)). Отметим, что для подобных материалов иногда может проявляться гало с максимумом на $2\theta \approx 18^\circ$, которое можно интерпретировать как наноразмерный графит [43].

Наличие наиболее выраженной области на $2\theta = 11.3^\circ$ для аэрогеля, полученного из ОГ, однозначно свидетельствует о наличии периодической структуры из плоскостей ОГ.

В дифрактограммах образцов, содержащих ДНА, появляются три отчётливых максимума, идентифицируемых с отражениями от алмазной решётки: $2\theta = 43.9^\circ$ (отражение от плоскостей (111)), $2\theta = 75.2^\circ$ (отражение от плоскостей (220)) и $2\theta = 91.3^\circ$ (отражение от плоскостей (311)) [86]. Оценка по модели Селякова-Шеррера даёт значение ОКР = 4.7 нм для ДНА(Z+) и ОКР = 4.5 нм для ДНА(Z-), что сопоставимо с данными ДРС (Рисунок 2).

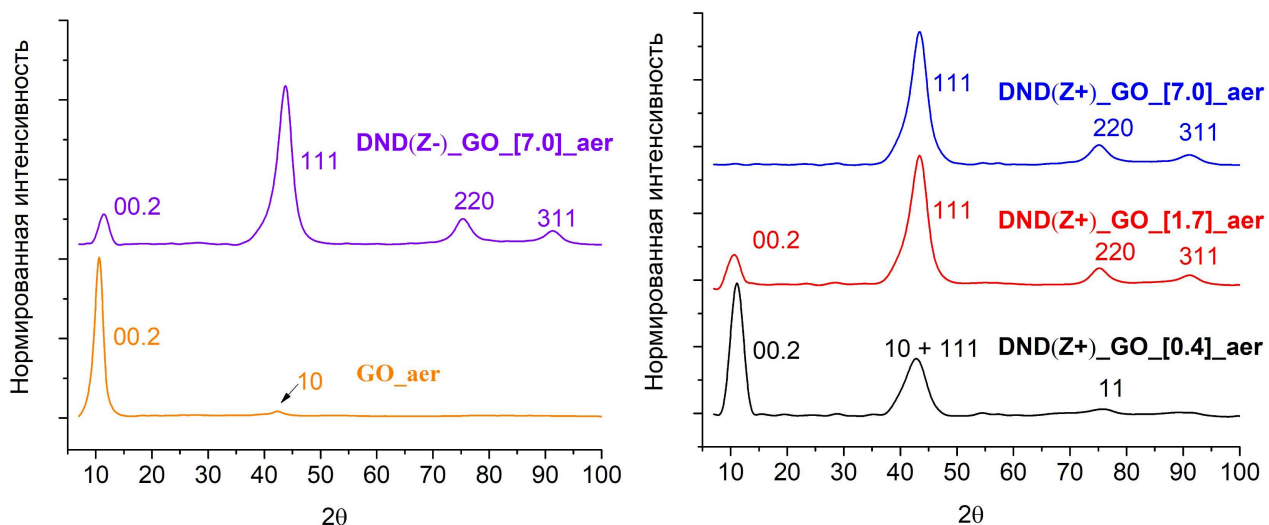


Рисунок 13 — Дифрактограммы аэрогелей образцов исходного ОГ (слева), образцов с добавлением ДНА(Z-) (слева) и образцов с добавлением ДНА(Z+) (справа) [А-3]. Базовая линия скорректирована, кривые разнесены по вертикали для наглядности.

¹¹ Автор благодарит Байдакову М.В. (к.ф.-м.н.) за помощь в исследовании образцов методом рентгеновской дифракции.

Также отметим, что во всех дифрактограммах образцов, содержащих ДНА (как ДНА(Z+), так и ДНА(Z-)), максимум наиболее интенсивного рефлекса, соответствующего отражению от плоскостей алмазной решётки (111), смещён с $2\theta = 43.9^\circ$ на $2\theta \approx 43.6^\circ$. Скорее всего эта особенность объясняется суперпозицией рефлекса от плоскости (111) ДНА и рефлекса (10) графена.

При добавлении к ОГ противоположно заряженных в водной среде частиц ДНА(Z+) рефлекс от ОГ становится менее интенсивным: уже при отношении масс ДНА/ОГ = 1.7 (то есть при добавлении ДНА в количестве, недостаточном для полной компенсации заряда ОГ) этот рефлекс в дифрактограмме становится мал по интенсивности относительно рефлексов алмаза. Одновременно с этим левое плечо рефлекса (111) остаётся уширенным, что говорит о значительном вкладе рефлекса (10) графена. В окрестности соотношения масс компонентов, близком к точке эквивалентности зарядов, рефлекс от ОГ исчезает вовсе. Этот факт доказывает, что при взаимодействии частиц ДНА(Z+) с частицами ОГ первые равномерно распределяются по вторым. При этом предотвращается слипание частиц ОГ.

Напротив, в дифрактограмме образца, полученного из ОГ и ДНА(Z-), даже при заведомом избытке последнего (отношение масс ДНА/ОГ = 7.0) рефлекс от оксида графена на $2\theta = 11.3^\circ$ всё ещё наблюдается.

На Рисунке 14 представлены данные растровой электронной микроскопии (РЭМ, СЭМ)¹². Масштаб изображений — единицы и десятки микрометров — позволяет сделать выводы о дефектности листов восстановленного ОГ в полученных аэрогелях.

Морфология образцов, полученных из ОГ и ДНА(Z+), качественно отличается от морфологии образцов, полученных из ОГ и ДНА(Z-). Главным отличием является скручивание и искривление листов восстановленного ОГ в присутствии ДНА(Z+). Даже в случае систем с наименьшим содержанием ДНА(Z+) относительно ОГ (изображение д) наблюдается образование нитей из листов, а с увеличением массовой доли ДНА растёт и степень деформации листов восстановленного ОГ. Подобного эффекта не наблюдается для образцов, полученных из ДНА(Z-) и ОГ — даже при семикратно большем количестве ДНА (изображение г) образование нитей из листов ОГ не наблюдается. Отметим, что даже при скручивании листов ОГ на дифрактограммах образцов, полученных из ОГ и ДНА(Z+), наблюдается резкое уменьшение интенсивности рефлекса (00.2). Это говорит об отсутствии слипания листов ОГ даже при существенной деформации структуры.

¹² Автор благодарит Павлова С.И. (к.ф.-м.н.) за помощь в исследовании образцов методом растровой электронной микроскопии.

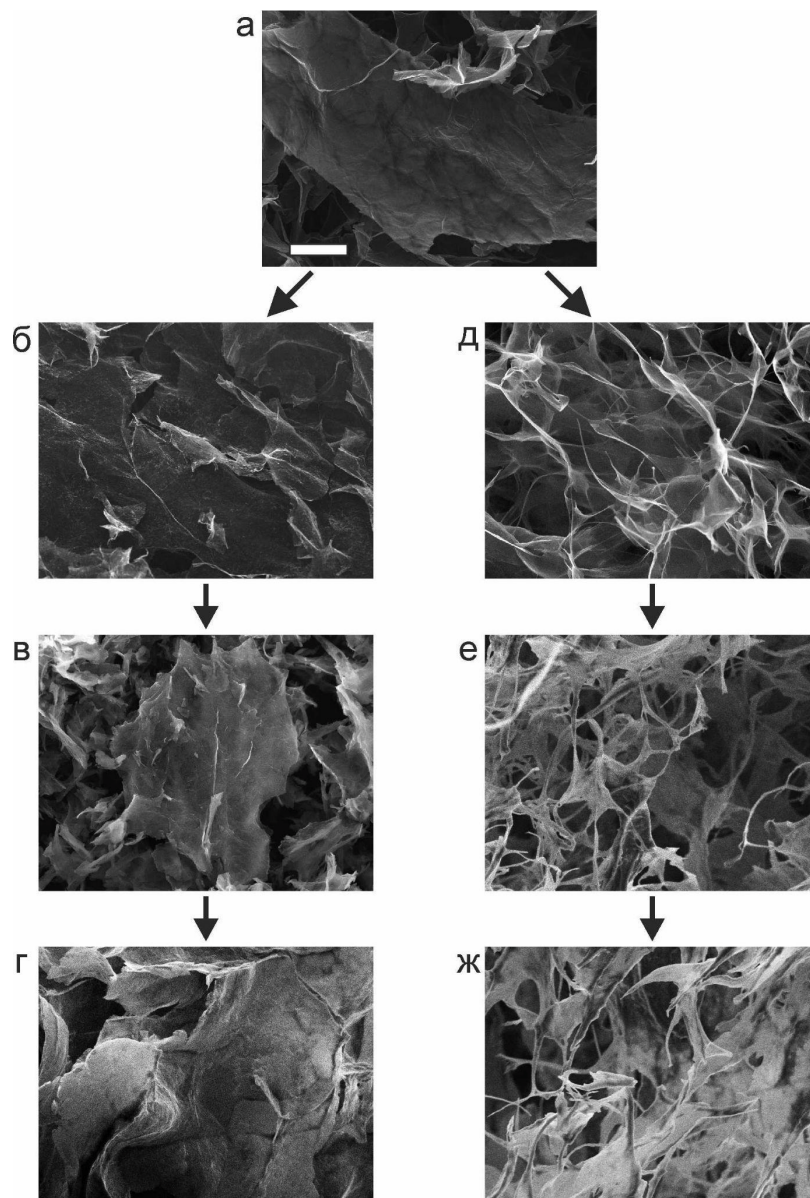


Рисунок 14 — РЭМ-изображения композитов в виде аэрогелей [А-3]:

- а – исходный ОГ (образец GO_aer);
- б – образец DND(Z-)_GO_[0.8]_aer;
- в – образец DND(Z-)_GO_[4.0]_aer;
- г – образец DND(Z-)_GO_[7.0]_aer;
- д – образец DND(Z+)_GO_[0.4]_aer;
- е – образец DND(Z+)_GO_[2.5]_aer;
- ж – образец DND(Z+)_GO_[5.5]_aer.

Масштабная метка для всех изображений приведена на рис. а и соответствует размеру 10 мкм.

Обратим внимание, что при анализе кривых рассеяния МУРР в гидрозолях (Раздел 3.2) было отмечено, что образцы, содержащие ДНА(Z-), деформируют лист ОГ. При формировании аэрогелей из суспензий наблюдается обратный эффект — уже образцы, содержащие ДНА(Z+), значительно деформируют лист ОГ. Очевидно, компенсация заряда листа ОГ зарядом частиц ДНА(Z+) играет решающее значение в морфологии получаемого материала.

На Рисунке 15 также приведены увеличенные РЭМ-изображения образцов DND(Z-)_GO_[0.8]_aer и DND(Z+)_GO_[0.4]_aer. Масштабная метка — 1 мкм для обоих изображений. На этих изображениях отчётливо видна разница в распределении частиц ДНА по листу ОГ. Частицы ДНА(Z-) на листе ОГ образует вытянутые тонкие кластеры; частицы ДНА(Z+) распределяются по листу ОГ значительно равномернее. Эти данные находятся в соответствии с данными ПЭМ, полученными для суспензий (Рисунок 9).

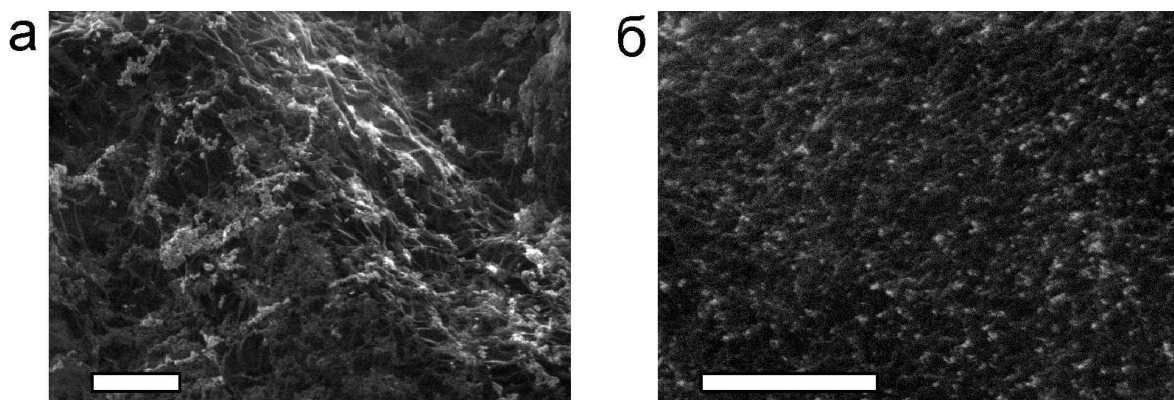


Рисунок 15 — РЭМ-изображения композитов в виде аэрогелей [А-3]:

а — образец DND(Z-)_GO_[0.8]_aer;

б — образец DND(Z+)_GO_[0.4]_aer.

Масштабная метка на изображениях соответствует размеру 1 мкм.

В Таблице 4 представлены оценки удельной поверхности аэрогелей полученных образцов¹³. Отметим, что в рамках эксперимента образцы перед анализом методом газовой сорбции дополнительно нагревали ($T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 минут) при постоянной откачке продуктов десорбции / пиролиза. При такой обработке ОГ превращается в восстановленный ОГ [138], детонационный наноалмаз же не претерпевает фазовых переходов [111, 114].

Видно, что даже небольшое добавление частиц ДНА к оксиду графена приводит к многократному росту удельной поверхности аэрогелей, причём кратное увеличение

¹³ Автор благодарит Гудкова М.В. (к.ф.-м.н.) за помощь в получении аэрогелей и исследовании образцов методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

удельной поверхности наблюдается как при использовании ДНА(Z+), так и при использовании ДНА(Z-).

Во-первых, отметим, что кратно меньшее значение удельной поверхности аэрогеля, полученного из суспензии ОГ, вновь подчёркивает актуальность задачи, поскольку процесс формирования аэрогеля привёл к слипанию листов ОГ.

Во-вторых, отметим, что кратное увеличение удельной поверхности ожидаемо и соотносится с оценками (Раздел 5).

В-третьих, отметим, что наибольшая из полученных удельных поверхностей также близка к оценке (Раздел 5). Кроме того, максимум функции удельной поверхности от отношения масс ДНА(Z+) и ОГ находится в окрестности точки, соответствующей точке электронейтральности смеси ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$). Экспериментально полученные данные несколько выше полученной оценки, что может быть объяснено в том числе тем, что в полученных аэрогелях реальное отношение $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$ меньше вследствие отмывки образца от избытка ДНА.

Таблица 4 — Зависимость удельной поверхности двухкомпонентных материалов в виде аэрогелей от соотношения массы ДНА к ОГ [А-3]. Соотношение масс приведено до удаления избытка ДНА в смесях. Значения получены из изотерм сорбции по методу БЭТ.

	$m_{\text{ДНА}} / m_{\text{ОГ}}$ (до удаления избытка ДНА)	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$
Аэрогели из ОГ и деагрегированного ДНА(Z+)	0.4	458
	0.8	488
	4.0	530
	5.6	490
	7.3	497
Аэрогель из ОГ	0	130
Аэрогели из ОГ и деагрегированного ДНА(Z-)	0.2	392
	2.5	486
	5.1	387

В-четвёртых, отметим, что близость реально полученного максимума к оценке сверху, приведённой в Разделе 5, косвенно доказывает, что используемый в эксперименте ОГ однослойный, а также что при соотношении масс $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}} \rightarrow 3.5$ действительно получается структура, в которой листы ОГ пространственно отделены друг от друга. Отклонения от расчётного максимума могут быть объяснены формированием двумерных плоских кластеров ДНА на поверхности ОГ (подробное обсуждение приведено в Разделе 3.3).

Поскольку для кратного возрастания удельной поверхности и изменения морфологии нужно сравнительно мало ДНА (что подтверждается в [133]), а значения удельной поверхности сопоставимы для всей линейки образцов, можно, варьируя соотношение масс ДНА и ОГ, управлять суммарным электрокинетическим потенциалом (дзета-потенциалом) получаемых образцов. Эта особенность может быть полезна при электрохимических и реологических исследованиях.

4.2. Получение двухкомпонентных систем и их нагрев без доступа окислителя

Двухкомпонентные системы с деагрегированным ДНА получали смешением образца «DND(Z+)» и образца «GO». Смешение проводили в закрытом от солнечных лучей стеклянном стакане с деионизованной водой при постоянном перемешивании, суспензию ДНА и суспензию ОГ приливали одновременно небольшими порциями (100-1000 мкл), причём отношения одновременно добавляемых суспензий ДНА и ОГ подбирали, исходя из требуемого соотношения масс в конечном образце (в пересчёте на сухое вещество). Соотношение масс ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$) в конечном образце варьировали в диапазоне $3.5 \div 30$. После добавления всей массы компонентов смеси дополнительно оставляли перемешиваться в течение 15 минут.

Поскольку, согласно оценкам, в части образцов заведомо содержался избыток частиц ДНА, не связанных с частицами ОГ, к полученным образцам добавляли образец «DND(Z-)» в массовом отношении 1:1 к избытку частиц ДНА(Z+) (в пересчёте на сухое вещество). После смешения смеси дополнительно оставляли перемешиваться в течение 15 минут. Суспензии высушивали при $T = 130^\circ\text{C}$. Полученные образцы в тексте обозначены как «DND_d_GO_[XX]», где «XX» соответствует отношению масс в полученной смеси (фактическое отношение $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$).

Образцы «DND_d_GO_[XX]» нагревали при постоянной откачке газов (остаточное давление в камере $< 1 \cdot 10^{-3}$ Па) при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, затем

температуру поднимали и образец дополнительно выдерживали при $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа. Полученные образцы в тексте обозначены как «DND_d_GO_[XX]_vac», где «XX» соответствует отношению масс в полученной смеси (фактическое отношение $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$).

Двухкомпонентные системы с агрегатами ДНА получали смешением образца «DND_a» и образца «GO». Смешение проводили в закрытом от солнечных лучей стеклянном стакане с деионизованной водой при постоянном перемешивании, суспензию ДНА и суспензию ОГ приливали одновременно небольшими порциями (100-1000 мкл), причём отношения одновременно добавляемых суспензий ДНА и ОГ подбирали, исходя из требуемого соотношения масс в конечном образце (в пересчёте на сухое вещество). Соотношение масс ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$) в конечном образце варьировали в диапазоне $3.5 \div 30$. После внесения всего объёма в смесь добавляли моногидрат лимонной кислоты (5 г на 100 мл полученной суспензии), оставляли перемешиваться 10 мин, затем оставляли суспензию отстаиваться на 12 часов. Осветлённую жидкость сливали, осадок высушивали при $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе до полного высыхания. Полученный образец обрабатывали в потоке водорода ($T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 часа). Полученные образцы в тексте обозначены как «DND_a_GO_[XX]_vac», где «XX» соответствует отношению масс в полученной смеси (фактическое отношение $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$).

Образцы серии «DND_a_GO_[XX]_vac» обрабатывали в потоке углекислого газа ($T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 часа)¹⁴. Полученный образец в тексте обозначен как «DND_a_GO_[XX]_vac_CO₂», где «XX» соответствует отношению масс в полученной смеси (фактическое отношение $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$).

4.3. Исследование полученных двухкомпонентных структур

На Рисунке 16 приведены дифрактограммы серии образцов, полученных из деагрегированного ДНА и ОГ и термообработанных после высыхания. Как видно из Рисунка 16, дифрактограммы образцов с различным отношением масс $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$ практически идентичны, что объясняется прежде всего преобладанием фазы «вДНА» (bucky-diamond) в структуре. В отличие от аэрогелей (Рисунок 13), в дифрактограммах образцов этой серии нет признаков рефлексов от наноразмерного графена, уложенного в стопки ($2\theta = 11.3^{\circ}$). Тем не менее, отметим, что хоть интенсивное гало от вДНА в диапазоне 20-30 градусов может маскировать часть рефлексов, для данных образцов также не наблюдается признаков гало с максимумом

¹⁴ Автор благодарит Вуль С.П. (к.ф.-м.н.) за помощь в термообработке порошков детонационного наноалмаза в потоке углекислого газа.

на $2\theta \approx 18^\circ$, которое можно было бы интерпретировать как наноразмерный графит [43] (или, в нашем случае, как слипшиеся листы вОГ).

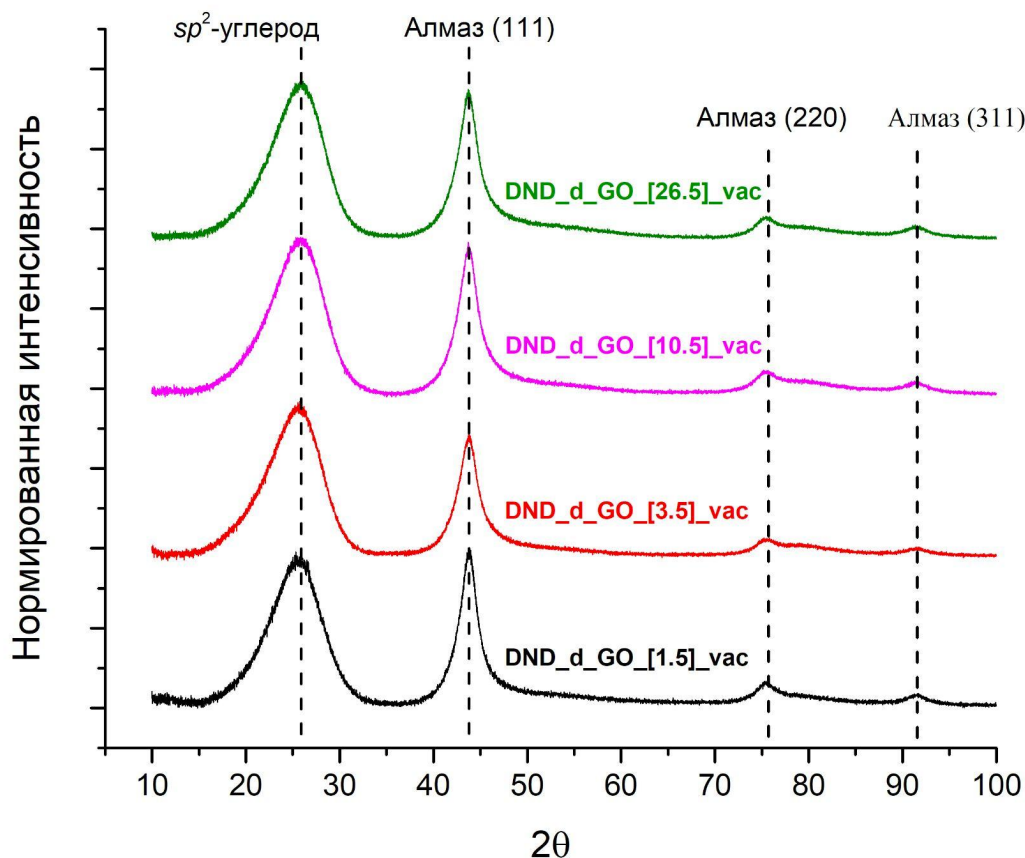


Рисунок 16 — Дифрактограммы образцов, полученных из суспензий ОГ и ДНА, подвергнутых термообработке в вакууме [А-2]. Базовая линия скорректирована. Дифрактограммы нормированы на один масштаб и разнесены по вертикали для наглядности.

На Рисунке 17 представлены КР-спектры серии образцов, полученных из деагрегированного ДНА и ОГ и термообработанных после высыхания. В соответствии с данными РФА, в КР-спектрах образцов ожидаемо наблюдаются D- и G-полосы (≈ 1350 и 1600 см^{-1} соответственно) от sp^2 -оболочки структуры вДНА (bucky-diamond) (что согласуется с [109]). Ожидаемо и наблюдение вторых мод структурированного sp^2 -углерода в области ($2600 — 3000$) см^{-1} . Однако именно в этом диапазоне наблюдаются качественные различия между образцами: видно, для образца, в котором отношение масс близко к точке эквивалентности зарядов

(DND_d_GO_[3.5]_vac), кривая в диапазоне 2690-3000 см^{-1} наиболее отчётливо может быть интерпретирована как суперпозиция полос с максимумами 2695 и 2938 см^{-1} (2D- and D+G-полоса соответственно). Для прочих образцов (в том числе и для полученных из чистого ОГ или из чистого ДНА в аналогичных условиях) такой отчётливой формы кривой не наблюдается. Из этого наблюдения можно сделать вывод: именно использование деагрегированного ДНА(Z+) для разделения листов ОГ в гидрозольях при соотношении масс, соответствующему точной компенсации зарядов, позволяет получить трёхмерную пористую sp^2 -углеродную структуру, в которой свободно подвешенные листы восстановленного ОГ разделены частицами частично графитизированного алмаза. Это подтверждается значениями удельной площади образцов (Таблица 5).

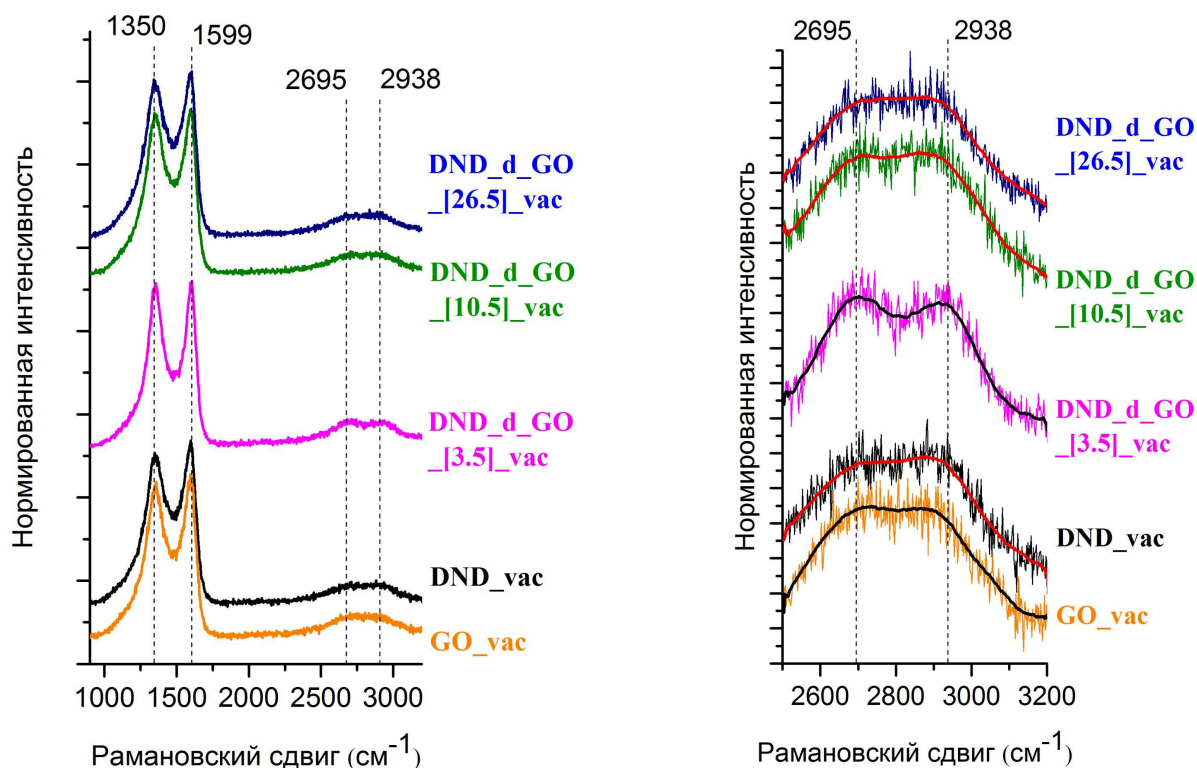


Рисунок 17 — КР-спектры систем, полученных из ОГ и деагрегированного ДНА(Z+) [А-2]. Для сравнения также приведены КР-спектры систем, полученных в аналогичных условиях из чистого ДНА и чистого ОГ, подвергнутых термообработке в вакууме. Справа — аналогичный рисунок на диапазоне 2500-3200 см^{-1} , отмечены аппроксимационные кривые, огибающие экспериментальные данные. Спектры нормированы на один масштаб и разнесены по вертикали для наглядности.

В Таблице 5 представлены значения удельных поверхностей образцов в зависимости от отношения масс компонентов в исходных смесях¹⁵. Для наглядности также представлены данные для образца без добавления ОГ из агломерированного ДНА(Z+), полученного в аналогичных условиях; образца из деагрегированного ДНА(Z+), полученного в аналогичных условиях; образца из ОГ без добавления ДНА, полученного в аналогичных условиях. Значения удельных площадей получены из изотерм сорбции по методу БЭТ.

Таблица 5 — Удельная поверхность образцов после термообработки в вакууме и после термообработки в потоке CO ₂ [A-2]. Значения получены из изотерм сорбции по методу БЭТ.		
	Образец	S _{уд} , м ² /г
Однокомпонентные образцы	GO_vac	429
	DND_d (Z+-)_vac	405
	DND_a (Z+-)_vac	252
Двухкомпонентные системы с деагрегированным ДНА	DND_d_GO_[3.5]_vac	442
	DND_d_GO_[10.5]_vac	417
	DND_d_GO_[26.5]_vac	385
Двухкомпонентные системы с агломерированным ДНА	DND_a_GO_[3.5]_vac	386
	DND_a_GO_[3.5]_vac_CO ₂	184
	DND_a_GO_[13]_vac	272
	DND_a_GO_[29]_vac	291
	DND_a_GO_[29]_vac_CO ₂	257

Видно, что наибольшей удельной поверхностью обладает образец DND_d_GO_[3.5]_vac. По всей видимости, это прямое следствие формирования пористых структур, состоящих из подвешенных листов восстановленного ОГ, разделённых частицами вДНА (bucky-diamond) (что было показано методом

¹⁵ Автор благодарит Стовягу Е.Ю. (к.х.н.) за помощь в исследовании образцов методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

КР-спектроскопии). Это также косвенно подтверждается тем, что значение удельной поверхности аналогично приготовленного образца из ОГ (без добавления ДНА) несколько меньше, чем удельная поверхность образца DND_d_GO_[3.5]_vac.

Заметим, что значение удельной поверхности образца GO_vac (вОГ), полученного в данной серии ($> 400 \text{ м}^2/\text{г}$), в разы превосходит значение удельной поверхности аэрогеля, полученного из ОГ (Таблица 4; $131 \text{ м}^2/\text{г}$), что дополнительно свидетельствует о бóльшей деформации и слипании листов ОГ в процессе лиофильной сушки. При этом обратим внимание, что достигнутый максимум удельной поверхности для образца «DND_d_GO_[3.5]_vac» близок к оценке, приведённой в Разделе 5.

При аналогичных соотношениях масс компонентов ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$) значения удельной поверхности образцов, полученных из ОГ и агломерированного ДНА(Z+) (серия DND_a_GO_[XX]_vac), значительно меньше, чем значения удельной поверхности образцов, полученных из ОГ и деагрегированного ДНА (серия DND_d_GO_[XX]_vac). Этот результат ожидаем: агломерированный ДНА обладает меньшей удельной площадью, поскольку содержит как крупную фракцию, так и образования из индивидуальных частиц малых размеров, часть поверхности которых недоступна. Отметим, что для линейки образцов из ОГ и агломерированного ДНА максимум удельной поверхности также достигается при отношении масс $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}} \approx 3.5$. Любопытно изменение тренда и возрастание удельной поверхности при соотношении масс, отвечающему многократному избытку агломерированного ДНА ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}} > 27$). Несмотря на многократно большее преобладание в структуре ДНА, значение результирующей удельной поверхности существенно превосходит значение удельной поверхности аналогично полученного образца без добавления ОГ. По всей видимости, в этом случае происходит осаждение пористых кластеров агломерированного ДНА на поверхности листов ОГ, что препятствует слипанию таких кластеров друг с другом.

Качественно разными оказываются и распределения пор по диаметрам¹⁶ (Рисунок 18). Для образцов, полученных из деагрегированного ДНА и ОГ, при различных отношениях масс характерны поры преимущественно с диаметром 8-12 нм (при среднем размере частицы 4.5 нм); также наблюдаются поры с размерами 1 нм и менее, которые выходят за границу расчетного диапазона. При использовании же агрегатов ДНА в двухкомпонентных системах формируются микропоры (диаметр канала — 1.5 нм). Отсутствие таких пор в двухкомпонентных системах при

¹⁶ Автор благодарит Стовягу Е.Ю. (к.х.н.) за помощь в моделировании размеров пор по кривым низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

использовании деагрегированного ДНА косвенно подтверждает равномерность распределения частиц алмаза по поверхности листа восстановленного ОГ.

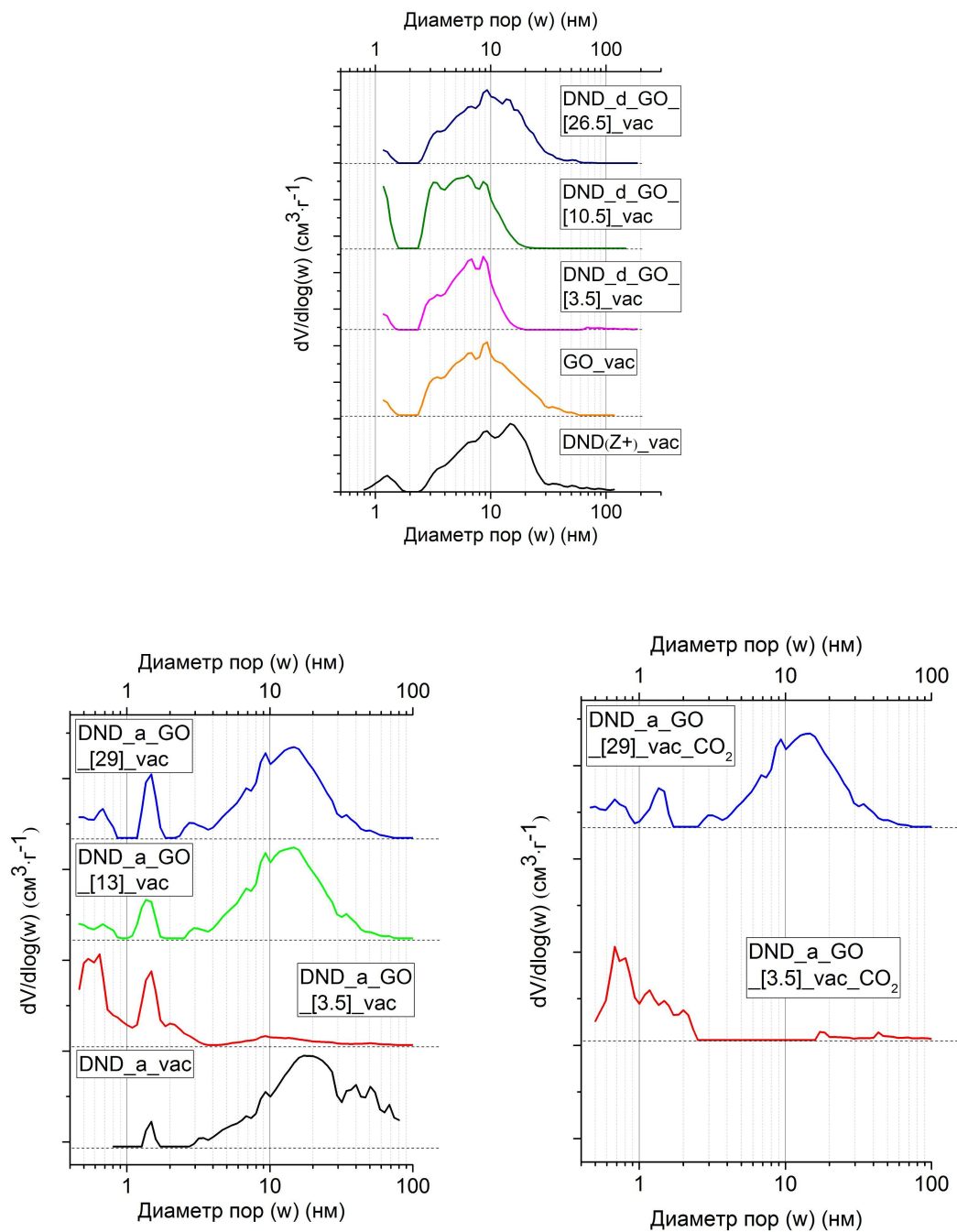


Рисунок 18 — Распределение пор по диаметрам для:
 образцов, полученных из деагрегированного ДНА и ОГ (сверху);
 образцов, полученных из агломерированного ДНА и ОГ (снизу, слева);
 образцов, полученных из агломерированного ДНА и ОГ после нагрева в потоке
 углекислого газа (снизу, справа) [А-2].

Отметим, что в образце «DND_a_GO_[3.5]_vac» существенно уменьшается вклад от пор с диаметром канала 10-30 нм. По всей видимости, это указывает на «обертывание» отдельных агрегатов размером 20–30 нм однослойными пленками восстановленного ОГ.

Нагрев структур, содержащих sp^2 -углерод, в потоке углекислого газа (серия образцов «DND_a_GO_[XX]_vac_CO₂») приводит к селективному травлению однослойных плёнок восстановленного ОГ (аналогично [139, 140]). Термообработка образцов серии «DND_a_GO_[XX]_vac» в потоке углекислого газа приводит к существенному падению значений удельной поверхности (Таблица 5). В то же время при больших значениях массовой доли ДНА наблюдается незначительное увеличение удельной поверхности, что связано, видимо, с травлением и «раскрытием» луковичных оболочек частиц ДНА, входящих в состав агрегатов и сформированных в результате нагрева без доступа окислителя.

Отметим, что поры с диаметром 1.5 нм, характерные для агрегатов ДНА, остаются даже после травления образца в потоке углекислого газа. Поры же с диаметром канала порядка 10-20 нм сохраняются. Наиболее вероятное объяснение этого факта в том, что такие поры образованы преимущественно границами агрегатов ДНА.

Применённый в данной серии экспериментов подход с компенсацией избыточного заряда ДНА позволяет варьировать количество и диаметр пор, а также общую удельную поверхность. Варьируя размеры используемых алмазов, а также соотношение масс ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}$) возможно конструировать материалы с заданным диаметром пор и получать углеродные материалы с заданной удельной поверхностью.

Возможно и решение обратной задачи — по анализу диаметра пор и удельной поверхности получаемой двухкомпонентной системы возможна характеристика либо используемого ОГ, либо используемого ДНА. В частности, сопоставление данных удельной поверхности и распределения пор по размерам можно использовать для оценки количества слоёв графена в получаемом материале.

Обратим внимание, что при использовании агломерированного ДНА в двухкомпонентной системе даже после термообработки сохраняются микропоры (1.5-2.0 нм), относимые к структуре самого агрегата. Очевидно, что такие поры находятся внутри агрегата ДНА, и их сохранение при самосборке и термообработке композита «ДНА-ОГ» свидетельствует о сохранении структуры агрегата, находящегося между листами восстановленного оксида графена. При этом в структуре пор двухкомпонентной системы ожидаемо имеются как вклад разделённых

листов восстановленного ОГ, так и вклад пористой структуры агрегата ДНА. Таким образом эффект сохранения пористой структуры образований ДНА можно использовать для управления структурой пор конечного материала.

Выводы по главе:

- Показано, что в структурах, содержащих частицы ДНА(Z+), последние более изолированы и распределены на листах графена практически однородно, а сами листы графена пространственно разнесены;
- Показано, что при формировании аэрогелей из смесей ОГ и ДНА(Z+) частицы алмаза распределены по листам ОГ в виде поверхностных фракталов;
- Показано, что при формировании аэрогелей из смесей ОГ и ДНА(Z+) листы ОГ деформируются и скручиваются, причём с увеличением массовой доли ДНА растёт и степень деформации листов ОГ;
- Показано, что наибольшая площадь аэрогелей при прочих равных условиях достигается при соотношении масс компонентов, соответствующему точке электронейтральности смеси (в данном случае — $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$);
- Показано, что при соотношении масс компонентов, соответствующему точке электронейтральности смеси, возможно получить трёхмерную пористую sp^2 -углеродную структуру, в которой свободно подвешенные листы восстановленного ОГ разделены частицами термически обработанного наноалмаза;
- Показано, что варьируя массовые соотношения ДНА(Z+) и ОГ, возможно изменять характер распределения пор по размерам в двухкомпонентной системе;
- Показано, в системе, состоящей из агломерированного ДНА И ОГ, сохраняются поры внутри агломерированного ДНА после удаления воды из системы и термообработки системы в вакууме.

5. Возможности управления структурой материала из детонационного наноалмаза и оксида графена

В Разделе 3 исследовано взаимодействие в водной среде частиц ОГ с частицами ДНА (как с положительным, так и с отрицательным электрокинетическим потенциалом). В Разделе 4 исследованы структура и морфология двухкомпонентных систем, получаемых из водных смесей ДНА и ОГ. Таким образом, исследовано как именно ОГ и ДНА образуют взаимодействуют друг с другом в водной среде и какую они формируют структуру. Однако очевидно, что структурные особенности материалов, получаемых из ДНА и ОГ, напрямую зависят также и от структуры используемых наночастиц. Очевидно, что для создания материала с наибольшей площадью поверхности следует использовать как можно более протяжённые и бездефектные листы ОГ. Поскольку в предлагаемой методике реализуется механизм самосборки за счёт кулоновского взаимодействия притяжения заряженных объектов в водной среде, очевидно и то, что на процесс формирования двухкомпонентной системы влияют также степень окисления листа графена и равномерность распределения функциональных групп по нему. В литературе известно немало работ, посвящённых, например, изменению морфологии листов графена / оксида графена (например, [2, 3, 43, 52, 53]).

В данном разделе обсуждаются влияние среднего количества слоёв в исходном оксиде графена на структуру получаемых композитов. Кроме того, приводится оценка сверху предела удельной поверхности двухкомпонентных структур [А-2].

5.1. Влияние электрофоретической подвижности частиц в водной среде на электрофоретическую подвижность двухкомпонентной смеси

Из Рисунка 8 видно, что в исследуемом диапазоне концентраций суммарная электрокинетическая подвижность системы линейно ($y = kx + b$) зависит от отношения массы добавленного ДНА(Z+) к массе ОГ в системе, поэтому запишем выражением в виде линейной функции:

$$u = k \cdot \frac{m_{\text{ДНА}}}{m_{\text{ОГ}}} + b, \quad (1)$$

где u — суммарная электрофоретическая подвижность; $\frac{m_{\text{ДНА}}}{m_{\text{ОГ}}}$ — отношение масс компонентов в двухкомпонентной системе (в пересчёте на сухое вещество); k и b —

угловой и свободный коэффициенты аппроксимирующей линейной функции соответственно.

Результирующий электрокинетический потенциал можно представить как сумму произведений удельных электрофоретических подвижностей отдельных частиц ($u_{\text{ДНА}}$ для ДНА и $u_{\text{ОГ}}$ для ОГ соответственно) на количество таких частиц в системе ($N_{\text{ДНА}}$ и $N_{\text{ОГ}}$ соответственно):

$$u = k \cdot \frac{m_{\text{ДНА}}}{m_{\text{ОГ}}} + b = (u_{\text{ДНА}} \cdot N_{\text{ДНА}}) + (u_{\text{ОГ}} \cdot N_{\text{ОГ}}) \quad (2)$$

Отметим, что в этой модели не учтено существование вторичных кластеров ДНА. Кроме того, модель рассматривает взаимодействие частиц ДНА и пластинок ОГ как взаимодействие точечных зарядов, что в случае осаждения частиц ДНА на поверхность ОГ может быть сильным упрощением. Тем не менее, даже из такой модели можно сделать качественный вывод: варьируя удельный заряд частиц ДНА и частиц ОГ в водной среде, возможно изменять результирующую плотность получаемого материала (а также, вероятно, распределение пор). Из соотношения видно, что чем больше удельный заряд частиц ДНА, тем меньше нужно таких частиц, чтобы компенсировать заряд частицы ОГ. Возможно и решение обратной задачи: определения числа частиц по точке электронейтральности. Наконец, по точке электронейтральности можно оценивать электрофоретическую подвижность одних частиц, если известна электрофоретическая подвижность других частиц.

5.2. Влияние среднего количества слоёв в исходном оксиде графена на удельную поверхность двухкомпонентного материала

Получим соотношение, связывающее массы компонентов в исходной смеси с долей поверхности ОГ, связанной с частицами ДНА.

Для простоты предположим, что частица ДНА близка по форме к сферической. Также для простоты будем считать, что частицы ДНА фиксируются на листе ОГ отдельно друг от друга, формируют монослой, не искривляют плоскость и не оказывают воздействия на соседние частицы ДНА.

При связывании с частицей ОГ частица ДНА «занимает» площадь, равную проекции сферического тела на плоскость. Проекция сферы на плоскость — это окружность того же диаметра, что и диаметр сферы. Поскольку с обеих сторон ОГ возможно крепление частицы ДНА, то можем постулировать:

$$\alpha = \frac{S'_{\text{ДНА}}}{S'_{\text{ОГ}}}, \quad (3)$$

где α — доля поверхности ОГ, связанной с частицами ДНА; $S'_{\text{ДНА}}$ — площадь проекции сферической частицы ДНА на плоскость; $S'_{\text{ОГ}}$ — площадь листа ОГ, занимаемого частицей ДНА.

Массу сферической частицы (ДНА) можно представить как

$$m_{\text{ДНА}} = \rho_{\text{ДНА}} \cdot V_{\text{ДНА}} = \rho_{\text{ДНА}} \cdot S'_{\text{ДНА}} \cdot \frac{d_{\text{ДНА}}}{1,5}, \quad (4)$$

где $m_{\text{ДНА}}$ - масса одной частицы ДНА; $\rho_{\text{ДНА}}$ — плотность ДНА, $V_{\text{ДНА}}$ - объём сферической частицы ДНА, $d_{\text{ДНА}}$ - диаметр частицы ДНА.

Массу занимаемого частицей ДНА участка ОГ можно представить как

$$m_{\text{ОГ}} = \rho_{\text{ОГ}} \cdot V_{\text{ОГ}} = \rho_{\text{ОГ}} \cdot S'_{\text{ОГ}} \cdot h_{\text{ОГ}}, \quad (5)$$

где $m_{\text{ОГ}}$ — масса участка ОГ, занимаемого одной частицей ДНА; $\rho_{\text{ОГ}}$ — плотность ОГ; $V_{\text{ОГ}}$ — объём участка ОГ (описываемый цилиндром с круглым основанием); $h_{\text{ОГ}}$ — толщина ОГ.

Таким образом можно связать отношение масс компонентов с долей листа ОГ, занимаемого частицами ДНА:

$$\alpha = \frac{S'_{\text{ДНА}}}{S'_{\text{ОГ}}} = \frac{1,5 \cdot m_{\text{ДНА}}}{\rho_{\text{ДНА}} \cdot d_{\text{ДНА}}} \cdot \frac{\rho_{\text{ОГ}} \cdot h_{\text{ОГ}}}{m_{\text{ОГ}}} = 1,5 \frac{m_{\text{ДНА}}}{m_{\text{ОГ}}} \cdot \frac{\rho_{\text{ОГ}}}{\rho_{\text{ДНА}}} \cdot \frac{h_{\text{ОГ}}}{d_{\text{ДНА}}} \quad (6)$$

Из соотношения видно, что доля покрытия листа ОГ частицами ДНА обратно пропорциональна диаметру частицы ДНА.

Определим численные значения для параметров, входящих в выражение (6):

- Из литературы известно, что толщина ОГ, измеряемая методом атомно-силовой микроскопии, составляет $h_{\text{ОГ}} = 1,1 \text{ нм}$ [47];

- Примем, что средний диаметр частицы ДНА составляет ($d_{\text{ДНА}} = 4.5 \text{ нм}$) (что не противоречит данным РФА (Рисунок 1) и ДРС (Рисунок 2));
- На элементарную ячейку алмаза приходится 8 атомов углерода. Длина ребра ячейки Браве = 0.357 нм, объём кубической ячейки Браве = $0.357^3 = 0.0455 \text{ нм}^3$. Объём сферической частицы ДНА ($d_{\text{ДНА}} = 4.5 \text{ нм}$) = 48 нм^3 . Количество ячеек Браве в алмазе = $48 / 0.0455 = 1055$. Масса одной ячейки Браве = $8 \cdot 19.93 \cdot 10^{-24} = 1.59 \cdot 10^{-22} \text{ г}$. Следовательно, масса одного алмаза = $1055 \cdot 1.59 \cdot 10^{-22} = 16.70 \cdot 10^{-20} \text{ г}$. Таким образом получаем истинную плотность частицы ДНА $\rho_{\text{ДНА}} = 3.48 \text{ г/см}^3$, что близко к табличным значениям для крупного алмаза.
- Длина ребра графеновой сетки в ОГ составляет 0.142 нм, площадь одного графенового гексагона — 0.052 нм^2 . На один графеновый гексагон приходится 2 атома углерода. Примем, что каждый второй атом углерода окислен, причём половина из окисленных атомов углерода формирует эпоксидную группу ($=\text{C}=\text{O}$), а другая половина — гидроксильную ($=\text{C}-\text{OH}$) [26]. Тогда на площади 15.9 нм^2 содержится 305 графеновых гексагонов с общей массой порядка $305 \cdot (2 \cdot 19.93 + 1 \cdot 26.67 + 0.5 \cdot 1.674) \cdot 10^{-24} = 305 \cdot 67.367 \cdot 10^{-24} = 2 \cdot 10^{-20} \text{ г}$. Таким образом получаем истинную плотность ОГ $\rho_{\text{ОГ}} = 1.26 \text{ г/см}^3$.

Подставим значения в выражение (6) и получим оценку: при отношении масс $\frac{m_{\text{ДНА}}}{m_{\text{ОГ}}} = 3.5$ (точка взаимной компенсации зарядов, Рисунок 8) доля заполненного частицами ДНА листа ОГ составляет $\alpha = 0.46$.

Отметим, что в [133] методом малоуглового нейтронного рассеяния (МУНР) показано, что для формирования устойчивой пространственно разделённой структуры к ОГ достаточно добавить ДНА(Z^+) в количестве 15 масс.% (в пересчёте на сухое вещество; соответствует $\alpha = 0.02$).

Поскольку получаемые системы представляют собой частицы ДНА, равномерно распределённые по листу ОГ, корректно оценивать результирующую площадь материала как средневзвешенную удельную площадь поверхности каждого из компонентов. Запишем в соответствующем виде:

$$S_{\text{Г+ДНА}} = \frac{S_{\text{Г}} \cdot n_{\text{Г}} + S_{\text{ДНА}} \cdot n_{\text{ДНА}}}{n_{\text{Г}} + n_{\text{ДНА}}} \quad (7)$$

где $S_{Г+ДНА}$, $S_Г$ и $S_{ДНА}$ — удельные поверхности двухкомпонентной системы, графена и детонационного наноалмаза соответственно, $n_{ДНА}$ и $n_Г$ — массовые доли алмаза и графена в смеси соответственно.

При восстановлении графена путем термической обработки в вакууме с отходящими газами его массовая доля уменьшается за счет удаления кислорода и водорода. Введём отношение, связывающее долю графена и оксида графена в материале:

$$n_Г = n_{ОГ} \frac{M_Г}{M_{ОГ}} \quad (8)$$

где $n_{ОГ}$ — массовая доля оксида графена, $\frac{M_Г}{M_{ОГ}}$ — молярное массовое отношение графена и оксида графена соответственно. Известно, что для полностью окисленного ОГ $\frac{M_Г}{M_{ОГ}} \approx 0.4$ [2].

Для оценки возьмём максимально возможную удельную поверхность листа графена — 2350 м²/г. Для деагрегированного ДНА возьмём реальное значение — 335 м²/г [104]. При этом точка взаимной компенсации зарядов (Рисунок 8) соответствует $\frac{n_{ДНА}}{n_{ОГ}} \approx 3.5$.

Подставив все значения в выражение (8), получим оценку максимально возможной удельной площади поверхности двухкомпонентной системы — **470 м²/г**. Как видно из экспериментальных данных для аэрогелей (Таблица 4), удельная поверхность композита, полученного при смешении ДНА и ОГ в количестве, соответствующем стехиометрическому соотношению ($\frac{n_{ДНА}}{n_{ОГ}} \approx 3.5$), близка к верхней границе оценки.

Отметим, что в приведённой оценке результирующая площадь поверхности прямо пропорциональна доступной площади поверхности графеновых листов, что позволяет по экспериментально измеренной удельной поверхности композита делать вывод о количестве слоёв в плёнках восстановленного оксида графена, поскольку при слипании графеновых пластин их общая доступная площадь падает кратно.

Отдельно отметим, что в [5] при формировании схожих двухкомпонентных систем (графен + наноразмерные частицы платины) достигнута удельная поверхность 860 м²/г, что на первый взгляд противоречит приведённой оценке сверху.

Тем не менее, в статье авторы используют формируемые *in situ* частицы платины с размером 3-5 нм, причём отношение масс реагентов следующее: 20 мг платины к 30 мг графена. Подставив значения в полученное выражение, получим оценку максимально достижимого значения удельной поверхности для такой смеси — оно составляет порядка 1200 м²/г.

Выводы по главе:

- Показано, что количество слоёв в плёнках восстановленного графена напрямую влияет на доступную удельную поверхность;
- Показано, что при отношении масс компонентов $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$ (в пересчёте на сухое вещество) частицами ДНА покрывается примерно 20% поверхности листа ОГ;
- Показано, что при отношении масс компонентов $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$ максимально возможная удельная площадь поверхности двухкомпонентной системы не превосходит 470 м²/г.

6. Возможности уменьшения медианного размера частиц детонационного наноалмаза

Поскольку размер частиц ДНА напрямую влияет на расстояние между листами графена (и его производных) в двухкомпонентных системах, варьирование размеров ДНА открывает возможности управления диаметром пор.

Помимо этого, актуальной задачей является совершенствование и развитие существующих методик деагрегации частиц ДНА.

В данном разделе приведены результаты исследований возможности получения частиц ДНА из промышленного порошка с медианным размером менее 5 нм. В работе предложены два подхода, позволяющих уменьшать медианное значение размера кристаллитов ДНА: непосредственное выделение наименьших частиц из полидисперсной гидрозоль [А-5] и контролируемое удаление нескольких атомных слоёв частиц [А-1].

Основными методами в данном разделе являются атомно-силовая микроскопия, динамическое светорассеяние, порошковая дифракция, комбинационная спектроскопия, сорбция-десорбция азота.

6.1. Выделение наименьших ДНА из полидисперсных систем

Как видно из Рисунков 2, 9 для частиц ДНА характерна полидисперсность. Очевидным и наиболее простым шагом в вопросе уменьшения медианного значения размера кристаллитов ДНА является попытка выделения из полидисперсной системы определённой фракции.

На Рисунке 19 представлены ПЭМ-изображения, а также данные электронной дифракции образцов «DND(Z-)» и «DND(Z-)_gly». Дифрактограммы типичны для образцов полидисперсного ДНА [141], отчётливо видны кольца дифракции, относимые к плоскостям (111), (220) и (311). Отметим, что в результате центрифугирования с глицерином образец качественно не меняется; как будет показано ниже, меняется только характер распределения частиц по размерам.

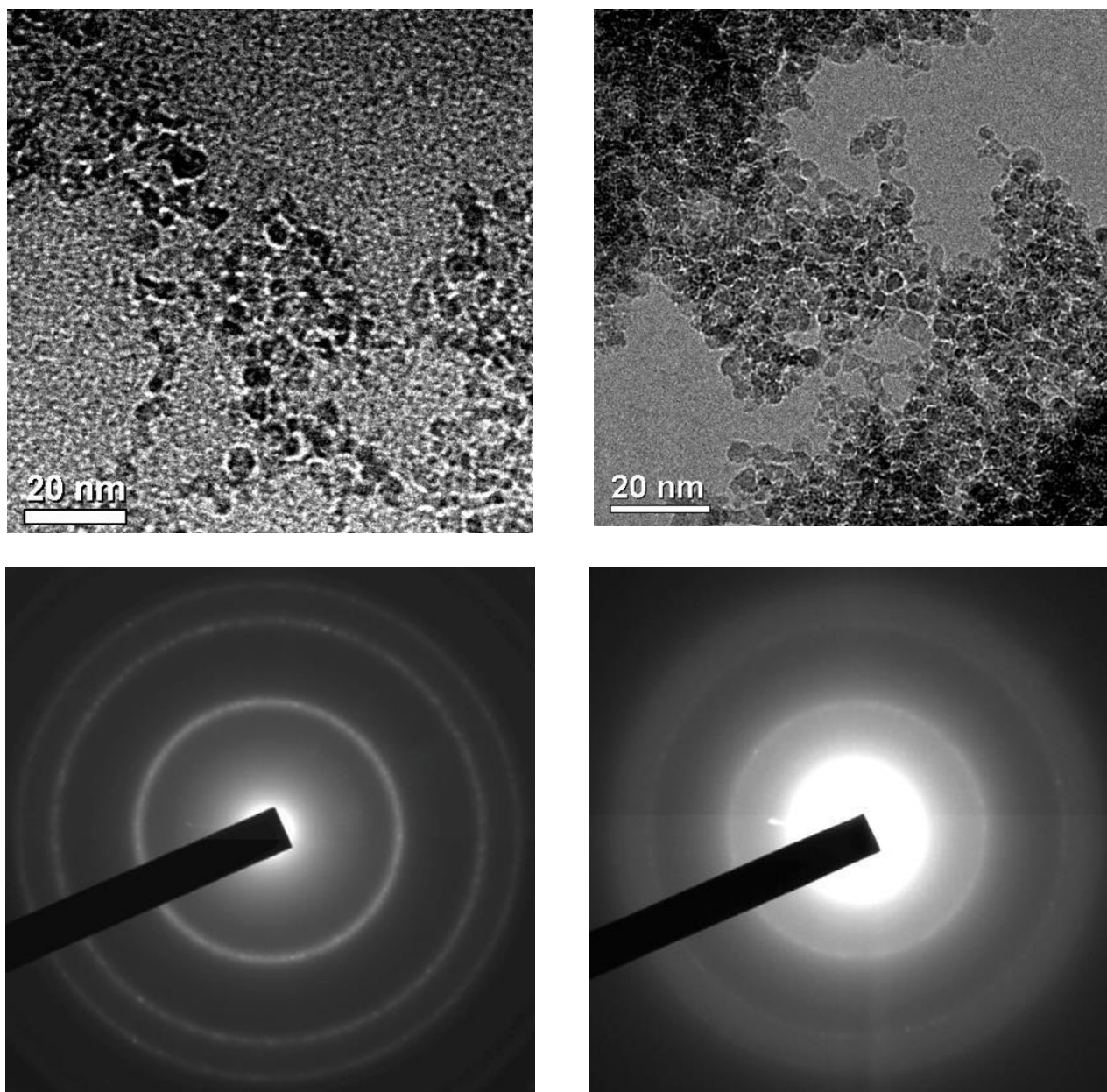


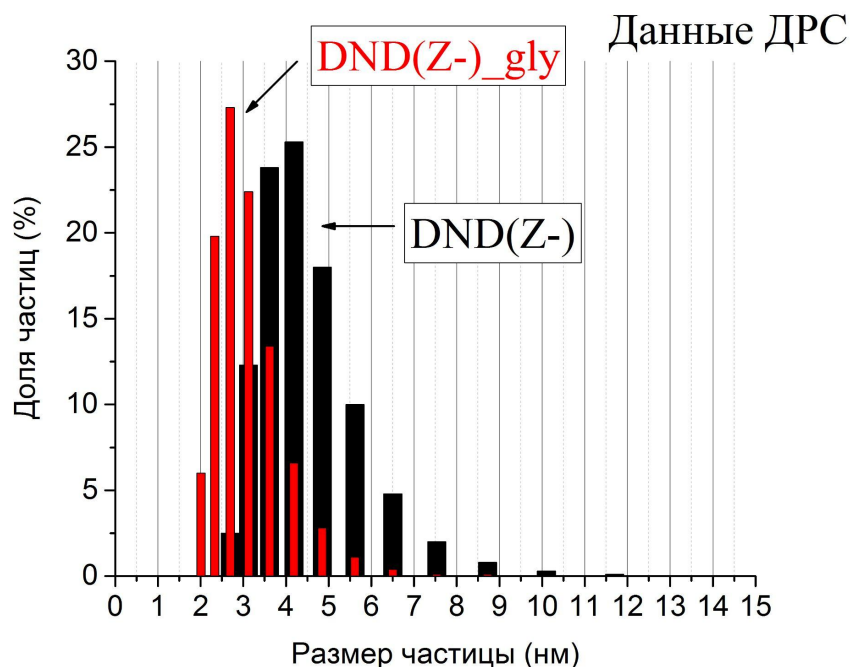
Рисунок 19 — ПЭМ-изображения (сверху) и картина электронной дифракции (снизу) образцов «DND(Z-)» (слева) и «DND(Z-)_gly» (справа) [А-5].

На Рисунке 20 представлены распределения по размерам образцов «DND(Z-)» и «DND(Z-)_gly», полученные методами динамического рассеяния света (ДРС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ)¹⁷. По трём распределениям видно, что центрифугирование исходного золя с

¹⁷ Автор благодарит Кириленко Д.А. (д.ф.-м.н.) за помощь в исследовании образцов методом просвечивающей электронной микроскопии, Муравьеву Д.А. за помощь в исследовании образцов методом атомно-силовой микроскопии и Швидченко А.В. (к.ф.-м.н.) за помощь в исследовании образцов методом динамического светорассеяния.

глицериновым буфером приводит к смещению распределения размеров частиц в сторону меньших размеров, а также к сужению распределения. Это ожидаемо: наиболее крупные (а значит и более массивные) частицы ДНА (как отдельные частицы, так и агрегаты) в гравитационном поле быстрее осаждаются, чем частицы меньшего диаметра. Поскольку на дне капсулы для центрифугирования находится глицерин, наиболее массивные частицы из гидрозоля оказываются перенесены в глицерин. При этом высокая вязкость глицерина ($\approx 1.5 \text{ Па}\cdot\text{с}$ при 25°C) в сравнении с вязкостью гидрозоля ($\approx 1\cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ при 25°C) обеспечивает «удержание» частиц в глицерине, а также затрудняет броуновское движение. Таким образом в гидрозоле над глицерином повышается доля наиболее малых частиц, а диапазон распределения частиц становится меньше (то есть снижается индекс полидисперсности).

Отметим, что к данным ПЭМ и ДРС относительно наиболее малых частиц ($< 3 \text{ нм}$) следует относиться с осторожностью. Метод АСМ позволяет исследовать образцы непосредственно, однако требует наиболее тщательной пробоподготовки, поскольку невозможно различить первичные частицы и агрегаты из первичных частиц. Тем не менее, АСМ-данные позволяют утверждать, что частиц в образце «DND(Z-)_gly» менее 5 нм в полученном образце всё ещё статистически значимое количество.



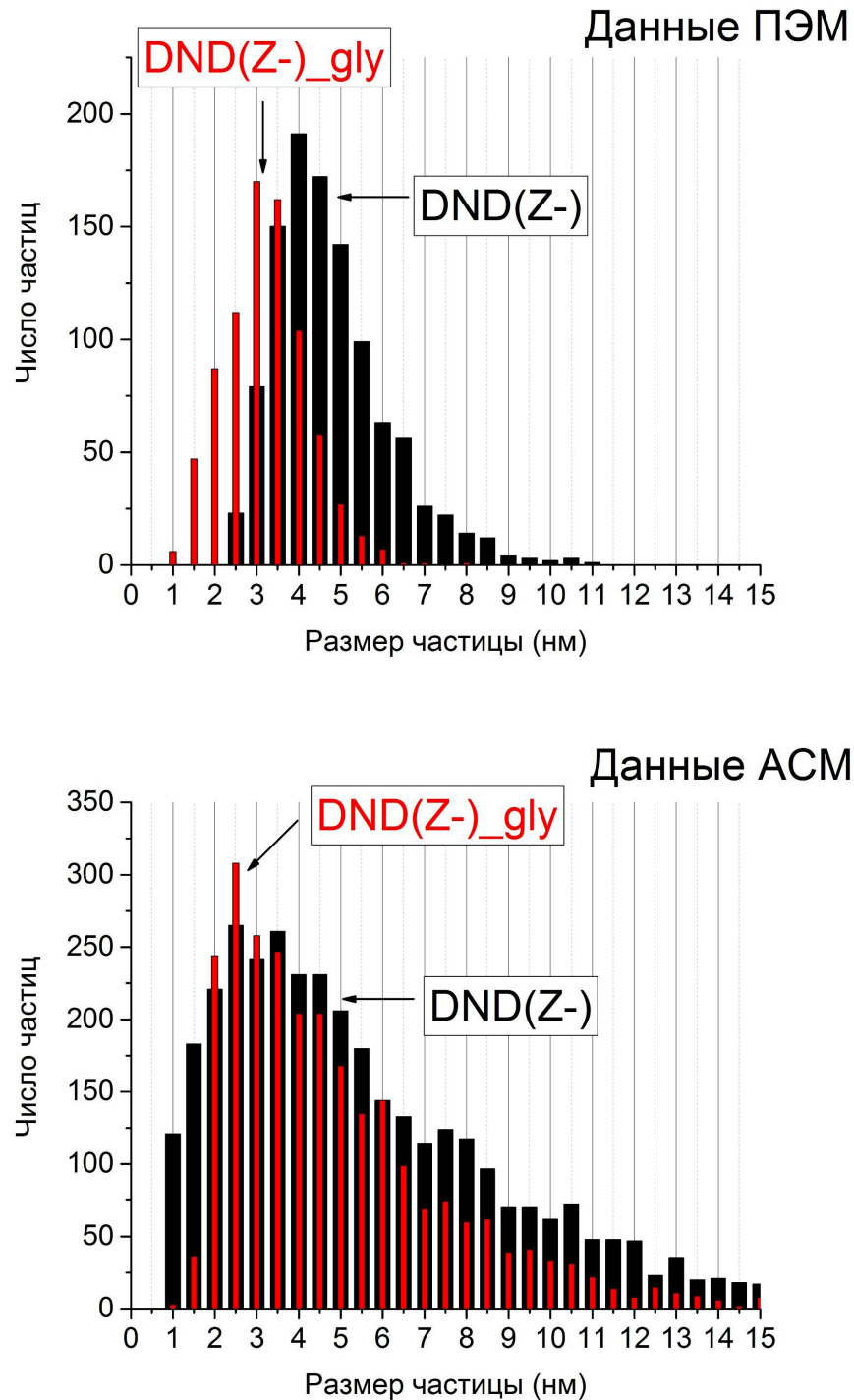


Рисунок 20 — Распределения по размерам для образцов «DND(Z-)» и «DND(Z-)_gly», полученные различными методами [А-5].
 Сверху — данные, полученные методом динамического светорассеяния (ДРС);
 по центру — данные полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ);
 снизу — данные, полученные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

6.2. Прямое изменение размеров частиц ДНА

Ещё одним подходом видится прямое уменьшение размеров кристаллита ДНА. Поскольку диаметр кристаллитов ДНА обычно составляет порядка единиц нм, задача осложняется необходимостью контроля процесса с точностью до ангстрем. Тем не менее, «подарком природы» является сравнительно высокая химическая стойкость частиц ДНА в частности и алмазной решётки в целом. Если часть алмазного кристаллита предварительно превратить во что-либо реакционно-способное — например в sp^2 -углерод, задача уменьшения размеров кристаллита ДНА сведётся к селективному удалению неалмазной фазы, которая в свою очередь уже была решена [19, 87].

Известна работа [142], в которой частицы ДНА подвергали контролируемому отжигу в атмосфере воздуха при $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$. В работе действительно получены частицы ДНА с медианным размером вплоть до 1.4 нм, однако, судя по отсутствию рентгенофазового анализа, количественный выход такого метода крайне мал. Это ожидаемо — учитывая, что образцы ДНА зачастую полидисперсны, сложно построить какую-либо кинетическую модель процесса окисления, которая могла бы позволить реализовать процесс контролируемой термообработки с практически значимым выходом наименьшей фракции. Во многом из-за полидисперсности прямой отжиг порошков ДНА при $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе нельзя рассматривать как контролируемый масштабируемый метод для уменьшения размера частиц алмаза с точностью до ангстрем.

Отметим, что в конце 1990-х годов было несколько знаковых работ, посвящённых вопросу превращения частиц ДНА в луковичную форму углерода (ЛФУ) [109, 111]. В этих работах продемонстрированы структурные изменения частиц ДНА при их нагреве без доступа окислителя. В частности, в этих работах показана зависимость скорости превращения частиц в ДНА в ЛФУ.

Очевидно: возможно получение промежуточного между ДНА и ЛФУ объекта, представляющего алмазное ядро, покрытое sp^2 -углеродом (который, в свою очередь, является результатом фазового перехода « $sp^3 \rightarrow sp^2$ » при заданных термодинамических условиях). Промежуточный объект, получаемый из ДНА при термообработке в отсутствие окислителя, в литературе называют bucky-diamond (см., например, [115]). Очевидно: поскольку фаза, состоящая из sp^3 -углерода (алмазное ядро), и фаза, состоящая из sp^2 -углерода (фуллереноподобный слой) в bucky-diamond-структуре качественно отличаются по химическим свойствам, более химически активную фазу (sp^2 -углерод) возможно селективно удалить.

Для исследования возможности управления размером частиц ДНА порошок образца «DND_n» подвергали последовательным нагреву в вакууме и нагреву в атмосфере воздуха.

Образцы устойчивых агрегатов ДНА («DND_n») подвергали нагреву в течение 1 часа при $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ при постоянной откачке газов. Полученный образец нагревали на воздухе ($T = 480\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 часов; затем — $T = 510\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 часов). Режим термообработки подбирался на основе литературных данных [142] и поисковых опытов, проведённых в рамках данного исследования. Подробное описание эксперимента приведено в Разделе 2.

Для оценки удельного электрического сопротивления образцы компактировали в таблетки (плотность компактированных порошков $\rho = 1.0 \pm 0.1\text{ г/см}^3$), оснащённые зачищенными медными контактами. Оценку проводили четырёхконтактным методом. Для образцов «DND_d», «DND_n» и «DND_n_vac1400_air» удельное электрическое сопротивление составило не менее $2 \cdot 10^7\text{ Ом}\cdot\text{м}$, для образца «DND_n_vac1400» — $2 \pm 0.05\text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Совокупность данных РФА (Рисунок 21), КР-спектроскопии (Рисунок 22) и значений удельного электрического сопротивления позволяет констатировать: последовательные термообработка в отсутствии окислителя при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа и термообработка полученного образца в атмосфере воздуха ($480\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 часов, затем $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 часов) приводят на первом этапе к формированию структуры типа *bucky-diamond*, а затем — к селективному удалению сформированного sp^2 -углерода. Ожидается, этот процесс начинает протекать при достижении определённой температуры (по всей видимости, выше 480°C). Это объясняется, вероятно, пороговым значением kT , которое требуется для преодоления потенциального барьера химической реакции.

Для рефлекса с максимумом на 43.8 градуса, идентифицируемого как отражение от алмазной плоскости (111), произведена деконволюция тремя лоренцианами с фиксированными ширинами на середине высоты (FWHM). Из данных ДРС (Рисунок 2) известно, что частицы ДНА полидисперсны. Эта особенность порошков ДНА наблюдается как для деагрегированных частиц, так и для устойчивых агрегатов ДНА — по этой причине деконволюцию проводили набором лоренциан. Ширина на середине высоты для трёх используемых лоренциан оценена из модели Селякова-Шеррера для частиц, имеющих рефлекс на 43.8 градусах с диаметром 3.0 , 4.5 и 8.0 нм соответственно. Результаты деконволюции рефлексов (111) представлены на Рисунке 23.

Ожидается, что после нагрева образца «DND_n» в отсутствие окислителя (образец «DND_n_vac1400») форма профиля рефлекса (111), что связано с изменением вклада компонент разной ширины (и, соответственно, вкладом алмазных частиц различных размеров). В частности, видно, что уменьшается вклад наиболее крупных частиц.

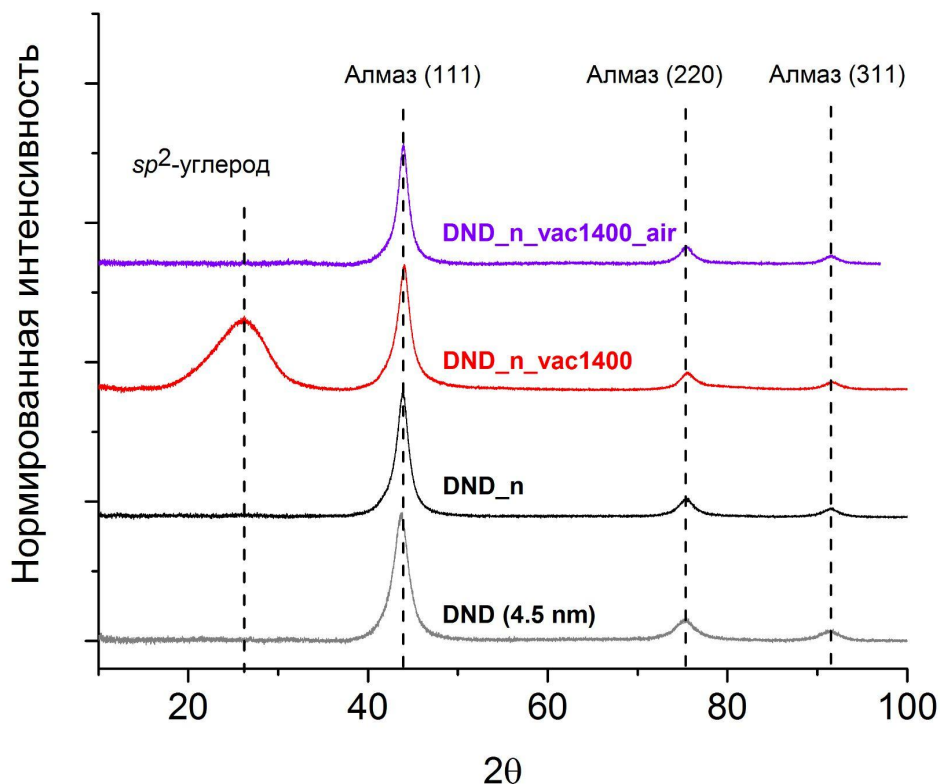


Рисунок 21 — Дифрактограммы устойчивых агрегатов (DND_n), а также образцов, полученных последовательным нагревом без доступа окислителя (DND_n_vac1400) и нагревом на воздухе (DND_n_vac1400_air) [A-1]. Для сравнения приведена дифрактограмма исходного образца деалгомерированного алмаза (DND_d). Базовая линия скорректирована.

Последующее окисление bucky-diamond частиц при нагреве на воздухе (образец «DND_n_vac1400_air») приводит к удалению sp^2 -углеродной фазы, при этом sp^3 -углеродная фаза в образце присутствует. Вопреки ожиданиям, вклады лоренцовских компонент в рефлекс (111) в дифрактограммах образцов «DND_n_vac1400» и «DND_n_vac1400_air» неидентичны — после отжига на воздухе существенно уменьшается вклад от частиц наименьшего размера. Это может быть объяснено возникновением локальных перегревов и последующим сгоранием частиц с наибольшим радиусом кривизны. Тем не менее, изменение вкладов

лоренциановских компонент свидетельствует о возможности контролируемого уменьшения медианного размера частиц ДНА.

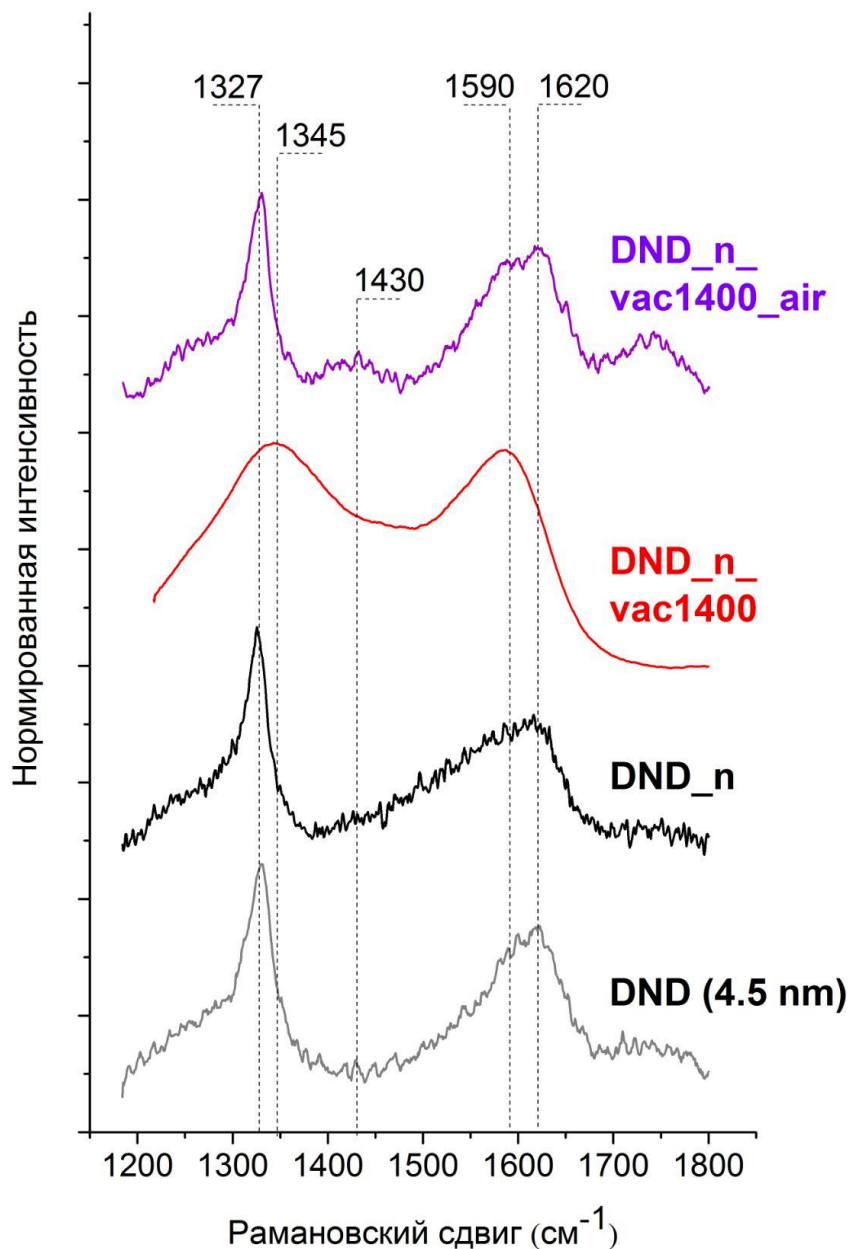


Рисунок 22 — КР-спектры устойчивых агрегатов (DND_n), а также образцов, полученных последовательными нагревом без доступа окислителя (DND_n_vac1400) и нагревом на воздухе (DND_n_vac1400_air) [A-1]. Для сравнения приведён КР-спектр исходного образца деагломерированного алмаза (DND_d). Базовые линии скорректированы.

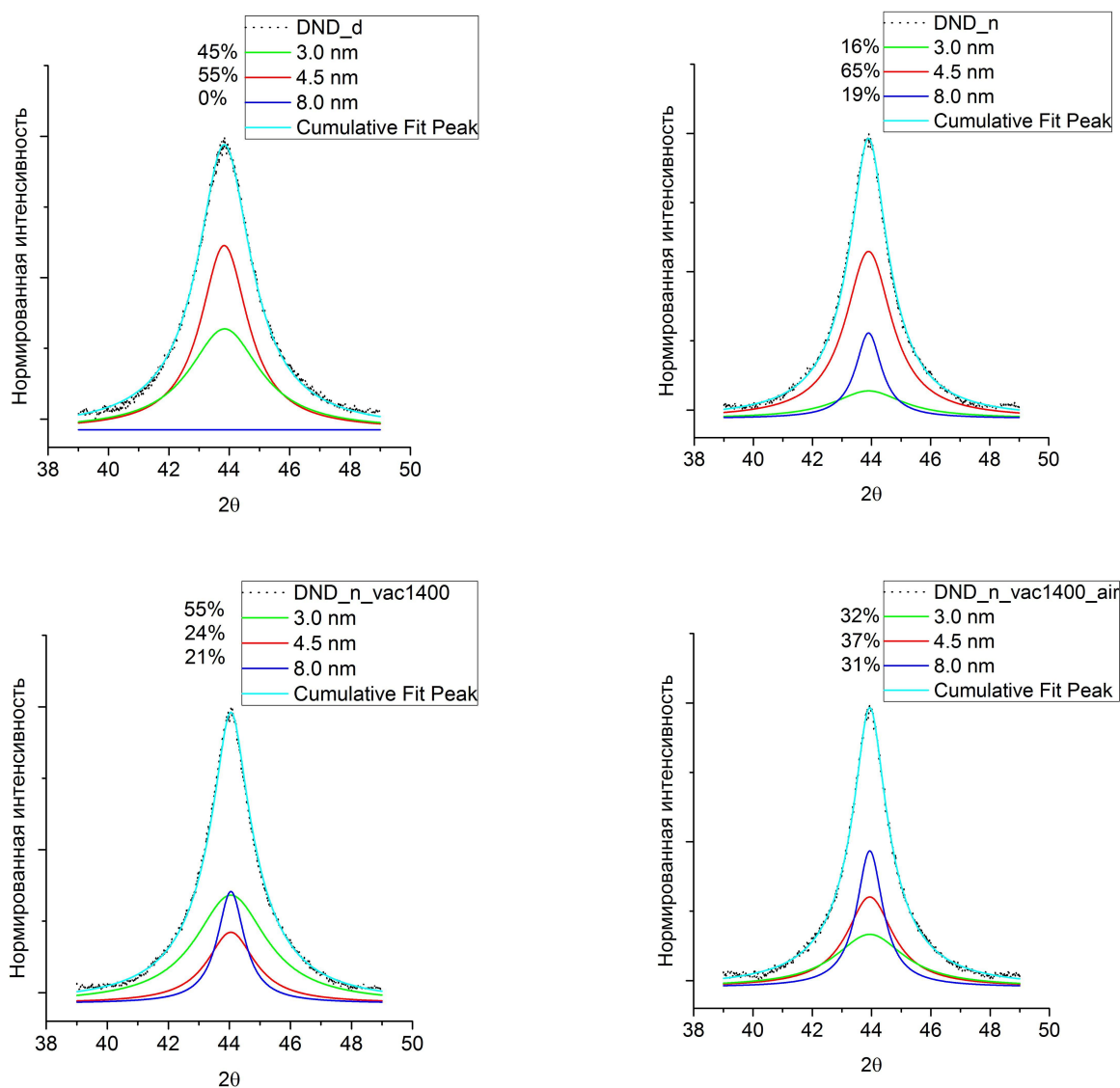


Рисунок 23 — Деконволюция рефлекса (111) порошковых дифрактограмм [A-1]:

а) деагломерированного алмаза (DND_d);

б) устойчивых агрегатов (DND_n);

в) устойчивых агрегатов, термообработанных без доступа окислителя (DND_n_vac1400);

г) устойчивых агрегатов, термообработанных без доступа окислителя и термообработанных на воздухе (DND_n_vac1400_air).

Для деконволюции использована функция Лоренца. Относительная площадь под соответствующими лоренцианами указана в процентах напротив легенды рисунка.

Эти вывод подтверждаются данными спектрофотометрии¹⁸. На Рисунке 24 представлены спектры поглощения образцов «DND_n», «DND_n_vac1400» и «DND_n_vac1400_air». Все спектры записаны для водных суспензий с одинаковой массовой концентрацией на спектрофотометре с интегрирующей сферой, что позволяет учитывать только вклад поглощения в экстинкцию [122].

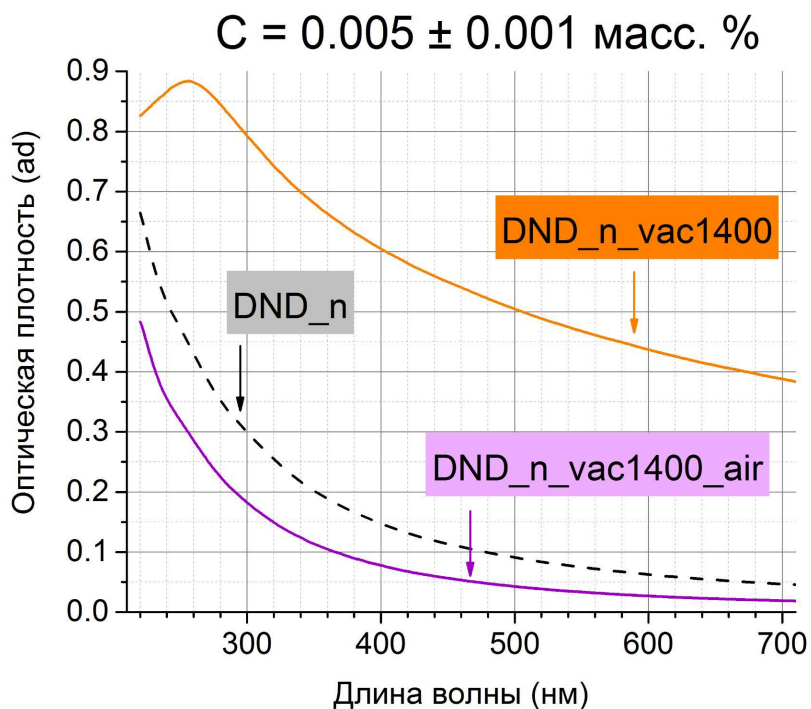


Рисунок 24 — Спектры поглощения образцов в водной среде [А-1]. Спектры записаны на спектрофотометре с интегрирующей сферой. Концентрация всех исследуемых золь — 0.005 ± 0.001 масс. %.

Спектр поглощения образца «DND_n» (устойчивые агрегаты ДНА) качественно не отличается от спектра деагрегированных частиц ДНА [143] — с уменьшением длины волны возбуждения интенсивность поглощения экспоненциально возрастает и стремится к краю поглощения. После нагрева образца «DND_n» без доступа окислителя спектр качественно меняется (образец «DND_n_vac1400»): появляются характерные для bucky-diamond-структур интенсивное поглощение во всём диапазоне (в том числе в оптической области), а также типичный для sp^2 -углерода максимум в диапазоне 230-260 нм ($\pi \rightarrow \pi^+$) [144]. Наконец, после термообработки

¹⁸ Автор благодарит Шаронову Л.В. (к.ф.-м.н.) за помощь в исследовании образцов методом спектрофотометрии.

образца «DND_n_vac1400» в атмосфере воздуха спектр вновь меняется и качественно становится близким к спектру исходного образца.

Отметим существенное падение интенсивности поглощения образца «DND_n_vac1400_aig» в сравнении с исходным образцом («DND_n») — и прежде всего в видимой области спектра. Поскольку спектры получены для образцов с одинаковой массовой концентрацией и в одинаковых кюветах ($d = 10$ мм), падение интенсивности связано с коэффициентом экстинкции, который в силу использования интегрирующей сферы корректно отнести к поглощению материала.

Ранее прямыми экспериментами было показано [145, 146], что в детонационных наноалмазах от центра алмазного ядра к периферии частицы сохраняется тетраэдрическая структура, близкая к алмазной, но заметно увеличивается концентрация дефектов в виде флуктуаций длин связей и значений валентных углов, а также примесей азота. Поскольку фазовый переход $sp^3 \rightarrow sp^2$ при нагреве алмазных частиц без доступа окислителя происходит от поверхности к ядру [109], а также поскольку по данным РФА (Рисунок 21) в исследуемых частицах сосуществуют sp^2 -углеродная и алмазная sp^3 -углеродная фазы, можно заключить, что нагрев образца на воздухе позволяет сравнить несколько атомных слоёв частицы, которые претерпели фазовый переход.

Таким образом можно сделать вывод: одновременно с размером частицы представленный подход меняет структурное строение частицы ДНА.

Рассмотренный путь уменьшения частиц ДНА позволяет получать частицы заданного размера, что, в свою очередь, открывает возможность управления размером пор с точностью до долей нанометров в двухкомпонентных системах.

Кроме того, проведённые эксперименты позволили установить структуру алмазной фазы, устойчивой к процессу деагрегации. В рамках работы установлено, что алмазные агрегаты, не подверженные процессу деагрегации, представлены полидисперсными поликристаллами, состоящими из первичных частиц ДНА (медианный размер 2-8 нм), соединёнными друг с другом гранями. Именно существенная площадь контакта между частицами определяет устойчивость таких частиц к ультразвуковой обработке и механическому помолу. На Рисунке 25 представлена модель формирования двух типов агрегатов первичных частиц ДНА в процессе детонационного синтеза [А-1].

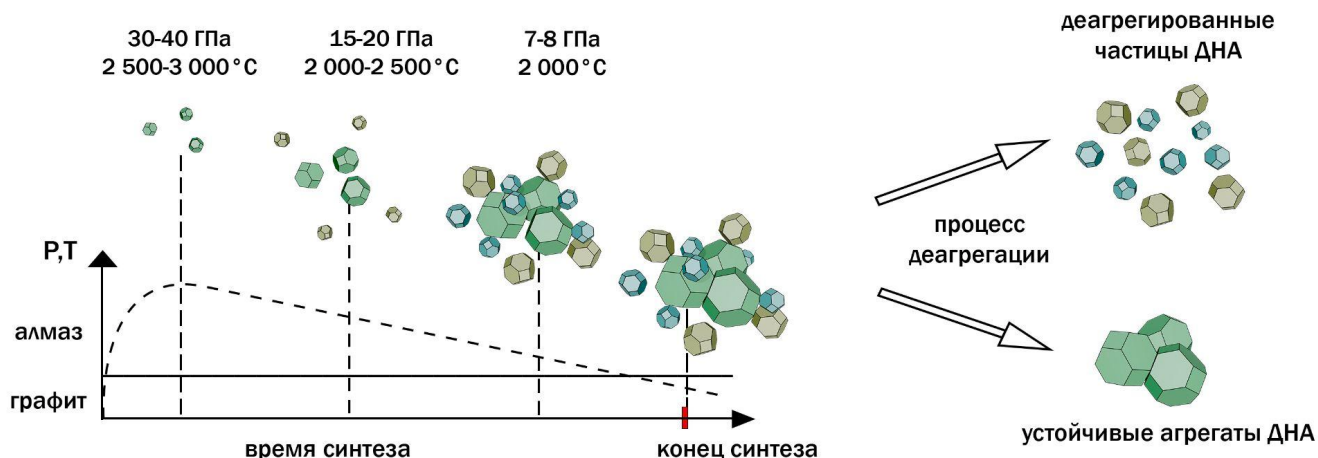


Рисунок 25 — Модель формирования двух типов агрегатов частиц наноалмазов в процессе детонации [А-1].

Выводы по главе:

- Предложены два подхода, позволяющие контролировать размер кристаллитов детонационных наноалмазов (ДНА): выделение наименьшей фракции из суспензии и прямое уменьшение размеров посредством двухэтапной обработки;
- Показано, что выделение наименьшей фракции ДНА из суспензии центрифугирование с вязким буфером (глицерином) позволяет получить гидрозоль частиц ДНА с медианой распределения порядка 2-3 нм. Также показано, что метод позволяет уменьшить вклад в распределение по размерам крупных кристаллитов ДНА и агрегатов;
- Показано, что прямое уменьшение размеров посредством двухэтапной обработки (термообработка без доступа окислителя, затем термообработка в атмосфере воздуха) позволяет с точностью до долей нанометров уменьшать размер кристаллита ДНА;
- Показано, что удаление нескольких атомных слоёв с поверхности агрегатов ДНА приводит к значительному уменьшению коэффициента экстинкции в видимой области спектра с одновременным сохранением структуры алмаза;
- Показана связь структуры двухкомпонентной системы из ДНА и ОГ со структурой используемых ОГ и ДНА;
- Предложена модель строения агрегатов наноалмазных частиц, формирующихся в процессе детонационного синтеза, объясняющая устойчивость части алмазной фракции к разработанным ранее процессам деагрегации.

Заключение

В ходе работы получены следующие результаты:

1. Показано, что структуры, получаемые из суспензий ОГ и гидрозолей ДНА(Z+), качественно отличаются от структур, получаемых из суспензий ОГ и гидрозолей ДНА(Z-).
2. Показано, что при взаимодействии в водной среде ДНА(Z+) и ОГ формируются структуры, размер которых кратно больше, чем размер листа ОГ. При этом частицы ДНА(Z+) оказываются распределены на листах оксида графена практически однородно, а сами листы оксида графена оказываются пространственно разнесены. Показано, что после удаления воды и термообработки без доступа окислителя листы восстановленного оксида графена остаются разделёнными частицами термообработанного ДНА.
3. Показано, что взаимная компенсация зарядов частиц ДНА(Z+) и листов ОГ в водной среде достигается при отношении масс компонентов $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$ (в пересчёте на сухое вещество), причём частицами ДНА покрывается примерно 50 % поверхности листа ОГ.
4. Показано, что при отношении масс компонентов $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$ максимально возможная удельная площадь поверхности материала не превосходит $470 \text{ м}^2/\text{г}$.
5. Показано, что при формировании аэрогелей из смесей ОГ и ДНА(Z+) листы ОГ деформируются и скручиваются. При этом листы ОГ даже в скрученном виде остаются пространственно разделёнными частицами ДНА.
6. Показано, что варьируя массовые соотношения ДНА(Z+) и ОГ, возможно изменять характер распределения пор по размерам в двухкомпонентных системах.
7. Показано, что при соотношении масс компонентов $m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3.5$ возможно получить трёхмерную пористую sp^2 -углеродную структуру, в которой свободно подвешенные листы восстановленного ОГ разделены частицами термически обработанного наноалмаза.
8. Предложены два подхода, позволяющие изменять медианный размер кристаллитов детонационных наноалмазов (ДНА): выделение наименьшей фракции из суспензии и прямое уменьшение размеров посредством двухэтапной обработки.
9. Предложена модель строения формирующихся в процессе детонационного синтеза агрегатов наноалмазных частиц, объясняющая устойчивость таких частиц к разработанным ранее процессам деагрегации.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 5 статей в профильных рецензируемых журналах. Основные результаты по материалам диссертации изложены в следующих статьях:

- [A-1] **Trofimuk A.D.**, Sharonova L.V., Kidalov S.V., Shvidchenko A.V., Kirilenko D.A., Stovpiaga E.Yu. and Dideikin A.T. *Extrastrong aggregates of detonation nanodiamonds: structure and formation*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, **2024**, 32(11), 1050–1061.
- [A-2] **Trofimuk A.D.**; Kirilenko D.A.; Kukushkina Yu.A.; Tomkovich M.V.; Stovpiaga E.Yu.; Kidalov S.V.; Dideikin A.T. *Structure and properties of self-assembled graphene oxide–detonation nanodiamond composites*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, **2024**, Volume 32, Issue 9, Pages 887-895.
- [A-3] Рабчинский М.К.; **Трофимук А.Д.**; Швидченко А.В.; Байдакова М.В.; Павлов С.И.; Кириленко Д.А.; Кульвелис Ю.В.; Гудков М.В.; Шиянова К.А.; Коваль В.С.; Петерс Г.С.; Лебедев В.Т.; Мельников В.П.; Дидейкин А.Т.; Брунков П.Н. *Влияние знака дзета-потенциала наноалмазных частиц на морфологию композитов «графен-детонационный наноалмаз» в виде суспензий и аэрогелей*. ЖТФ, т.92, 12, **2022**, с. 1853 – 1868.
- [A-4] Kulvelis Y.V.; Rabchinskii M.K.; Dideikin A.T; **Trofimuk A.D.**; Shvidchenko A.V.; Kirilenko D.A.; Gudkov M.V.; Kuklin A.I. *Small-Angle Neutron Scattering Study of Graphene-Nanodiamond Composites for Biosensor and Electronic Applications*. J. Surf. Invest. X-ray, v.15, 5, **2021**, p. 896 – 898.
- [A-5] **Trofimuk A.D.**; Muravijova D.V.; Kirilenko D.A.; Shvidchenko A.V. *Effective method for obtaining the hydrosols of detonation nanodiamond with particle size < 4 nm*. Materials, v.11, 8, **2018**, ArtNo: #1285.

Благодарности

Говорят, чтобы воспитать ребёнка, нужна целая деревня. С диссертацией, на мой взгляд, также — одному сделать качественный цикл исследований в разумные сроки практически невозможно.

В конце непростого пути диссертационного исследования я понимаю, что насколько бы банальным и предсказуемым раздел «Благодарности» не казался читателю, он невероятно ценен в первую очередь для автора.

Это нечастая возможность хотя бы отчасти увековечить свою признательность тем, благодаря кому эта работа оказалась возможной и была доведена до конца. И если есть люди, которым стоит выразить признательность, мне кажется неправильным эту возможность упускать.

Поэтому я искренне благодарю:

- научного руководителя — Дидейкина Артура Ториевича (к.ф.-м.н.) — за внимание к работе, ценные замечания, методические наставления, ответы на вопросы и помощь в формировании профессиональных навыков;
- Вуля Александра Яковлевича (д.ф.-м.н., профессор) — за ценные советы и замечания;
- многочисленный, но дружный и сплоченный коллектив лаборатории «Физики кластерных структур» (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), лаборатории «Физики коллоидов» (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) и лаборатории «Фотоприемников на квантовых точках» (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) — за обучение, поддержку, здоровый дух товарищества и созданные условия для комфортной и продуктивной работы;
- всех соавторов и коллег, с которыми мне довелось сотрудничать, обсуждать полученные результаты и делать действительно интересную работу;
- сотрудников Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ) — за существенную помощь в проведении экспериментов и профессиональную солидарность;
- свою супругу за ежедневную поддержку и заботу, за понимание и принятие моего самоотверженного отношения к работе, а также за неоценимую помощь в вычитке и предпечатной подготовке диссертации и автореферата;
- свою семью за многолетнюю веру в меня, принятие моих решений и поддержку на всём пути становления молодого учёного.

Список литературы

1. Bianco A. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials / Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R.H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park C.R., Tascon J.M.D., Zhang J. // *Carbon* – 2013. – Т. 65 – С.1–6.
2. Dideikin A.T. Graphene Oxide and Derivatives: The Place in Graphene Family / Dideikin A.T., Vul' A.Y. // *Frontiers in Physics* – 2019. – Т. 6 – С.149.
3. Rabchinskii M.K. From graphene oxide towards aminated graphene: facile synthesis, its structure and electronic properties / Rabchinskii M.K., Ryzhkov S.A., Kirilenko D.A., Ulin N.V., Baidakova M.V., Shnitov V.V., Pavlov S.I., Chumakov R.G., Stolyarova D.Yu., Besedina N.A., Shvidchenko A.V., Potorochin D.V., Roth F., Smirnov D.A., Gudkov M.V., Brzhezinskaya M., Lebedev O.I., Melnikov V.P., Brunkov P.N. // *Scientific Reports* – 2020. – Т. 10 – № 1 – С.6902.
4. Georgakilas V. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications / Georgakilas V., Tiwari J.N., Kemp K.C., Perman J.A., Bourlinos A.B., Kim K.S., Zboril R. // *Chemical Reviews* – 2016. – Т. 116 – № 9 – С.5464–5519.
5. Si Y. Exfoliated Graphene Separated by Platinum Nanoparticles / Si Y., Samulski E.T. // *Chemistry of Materials* – 2008. – Т. 20 – № 21 – С.6792–6797.
6. Liu C. Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density / Liu C., Yu Z., Neff D., Zhamu A., Jang B.Z. // *Nano Letters* – 2010. – Т. 10 – № 12 – С.4863–4868.
7. Zhai Z. A review of carbon materials for supercapacitors / Zhai Z., Zhang L., Du T., Ren B., Xu Y., Wang S., Miao J., Liu Z. // *Materials & Design* – 2022. – Т. 221 – С.111017.
8. Gupta S. Nanocarbon hybrids of graphene-based materials and ultradispersed diamond: investigating structure and hierarchical defects evolution with electron-beam irradiation / Gupta S., Heintzman E., Jasinski J. // *Journal of Raman Spectroscopy* – 2015. – Т. 46 – № 6 – С.509–523.
9. Naderi H.R. Decoration of nitrogen-doped reduced graphene oxide with cobalt tungstate nanoparticles for use in high-performance supercapacitors / Naderi H.R., Sobhani-Nasab A., Rahimi-Nasrabadi M., Ganjali M.R. // *Applied Surface Science* – 2017. – Т. 423 – С.1025–1034.
10. Gorgolis G. Graphene aerogels: a review / Gorgolis G., Galiotis C. // *2D Materials* – 2017. – Т. 4 – № 3 – С.032001.
11. Wu Z.-S. 3D Nitrogen-Doped Graphene Aerogel-Supported Fe₃O₄ Nanoparticles as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction / Wu Z.-S., Yang S., Sun Y., Parvez K., Feng X., Müllen K. // *Journal of the American Chemical Society* – 2012. – Т. 134 – № 22 – С.9082–9085.
12. Wang Q. Nanodiamond particles/reduced graphene oxide composites as efficient supercapacitor electrodes / Wang Q., Plylahan N., Shelke M.V., Devarapalli R.R., Li M., Subramanian P., Djenizian T., Boukherroub R., Szunerits S. // *Carbon* – 2014. – Т. 68 – С.175–184.
13. Sun Y. Highly conductive and flexible mesoporous graphitic films prepared by graphitizing the composites of graphene oxide and nanodiamond / Sun Y., Wu Q., Xu Y., Bai H., Li C., Shi G. // *Journal of Materials Chemistry* – 2011. – Т. 21 – № 20 – С.7154.

14. Xu Y. Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Three-Dimensional Graphene Hydrogel Films / Xu Y., Lin Z., Huang X., Liu Y., Huang Y., Duan X. // *ACS Nano* – 2013. – T. 7 – № 5 – C.4042–4049.
15. Tian W. Phytic acid modified manganese dioxide/graphene composite aerogel as high-performance electrode materials for supercapacitors / Tian W., Cheng D., Wang S., Xiong C., Yang Q. // *Applied Surface Science* – 2019. – T. 495 – C.143589.
16. Vozniakovskii A. Hardness and thermal conductivity of a composite based on aluminum modified with a hybrid material detonation nanodiamond/few-layer graphene / Vozniakovskii A., Kidalov S., Voznyakovskii A., Podlozhnyuk N. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* – 2022. – T. 30 – № 1 – C.205–210.
17. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: получение, свойства, применение / В. Ю. Долматов – Професионал, 2011. – 536с.
18. Krüger A. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration / Krüger A., Kataoka F., Ozawa M., Fujino T., Suzuki Y., Aleksenskii A.E., Vul' A.Y., Osawa E. // *Carbon* – 2005. – T. 43 – № 8 – C.1722–1730.
19. Aleksenskii A.E. Technology of Preparation of Detonation Nanodiamond / под ред. О.А. Vul, A.Y., Shenderova. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2014. – 37–73с.
20. Gupta S. Salt-Assisted Ultrasonicated De-Aggregation and Advanced Redox Electrochemistry of Detonation Nanodiamond / Gupta S., Evans B., Henson A., Carrizosa S.B. // *Materials* – 2017. – T. 10 – № 11 – C.1292.
21. Williams O.A. Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles / Williams O.A., Hees J., Dieker C., Jäger W., Kirste L., Nebel C.E. // *ACS Nano* – 2010. – T. 4 – № 8 – C.4824–4830.
22. Aleksenskiy A.E. Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds / Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul' A.Ya. // *Nanoscience and Nanotechnology Letters* – 2011. – T. 3 – № 1 – C.68–74.
23. He H. A new structural model for graphite oxide / He H., Klinowski J., Forster M., Lerf A. // *Chemical Physics Letters* – 1998. – T. 287 – № 1–2 – C.53–56.
24. Compton O.C. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials / Compton O.C., Nguyen S.T. // *Small* – 2010. – T. 6 – № 6 – C.711–723.
25. Kornilov D.Yu. Graphene Oxide: Structure, Properties, Synthesis, and Reduction (A Review) / Kornilov D.Yu., Gubin S.P. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry* – 2020. – T. 65 – № 13 – C.1965–1976.
26. Tao W. Revealing the Chemical Nature of Functional Groups on Graphene Oxide by Integrating Potentiometric Titration and Ab Initio Calculations / Tao W., Lan Y., Zhang J., Zhu L., Liu Q., Yang Y., Yang S., Tian G., Zhang S. // *ACS Omega* – 2023. – T. 8 – № 27 – C.24332–24340.
27. Singh R.K. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications / Singh R.K., Kumar R., Singh D.P. // *RSC Advances* – 2016. – T. 6 – № 69 – C.64993–65011.
28. Pille A. Optimization of Immobilization of Nanodiamonds on Graphene / Pille A., Lange S., Utt K.,

- Eltermann M. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2015. – T. 80 – C.012019.
29. Tomchuk O.V. Revealing the structure of composite nanodiamond–graphene oxide aqueous dispersions by small-angle scattering / Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Dideikin A.T., Vul' A.Ya., Aleksenskii A.E., Kirilenko D.A., Ivankov O.I., Soloviov D.V., Kuklin A.I., Garamus V.M., Kulvelis Yu.V., Aksenov V.L., Bulavin L.A. // *Diamond and Related Materials* – 2020. – T. 103 – C.107670.
30. Lebedev V. Neutron Study of Multilevel Structures of Diamond Gels / Lebedev V., Kulvelis Y., Kuklin A., Vul A. // *Condensed Matter* – 2016. – T. 1 – № 1 – C.10.
31. Choi W. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review / Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Kang Y.S. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* – 2010. – T. 35 – № 1 – C.52–71.
32. Chen D. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications / Chen D., Feng H., Li J. // *Chemical Reviews* – 2012. – T. 112 – № 11 – C.6027–6053.
33. Radisavljevic B. Single-layer MoS₂ transistors / Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A. // *Nature Nanotechnology* – 2011. – T. 6 – № 3 – C.147–150.
34. Ajala O.J. A critical review on graphene oxide nanostructured material: Properties, Synthesis, characterization and application in water and wastewater treatment / Ajala O.J., Tijani J.O., Bankole M.T., Abdulkareem A.S. // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* – 2022. – T. 18 – C.100673.
35. Janavika K.M. Graphene and its application: A review / Janavika K.M., Prakash Thangaraj R. // *Materials Today: Proceedings* – 2023. – C.S2214785323030821.
36. Mbayachi V.B. Graphene synthesis, characterization and its applications: A review / Mbayachi V.B., Ndayiragije E., Sammani T., Taj S., Mbuta E.R., Khan A.U. // *Results in Chemistry* – 2021. – T. 3 – C.100163.
37. Farha O.K. De novo synthesis of a metal–organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities / Farha O.K., Özgür Yazaydın A., Eryazici I., Malliakas C.D., Hauser B.G., Kanatzidis M.G., Nguyen S.T., Snurr R.Q., Hupp J.T. // *Nature Chemistry* – 2010. – T. 2 – № 11 – C.944–948.
38. Furukawa H. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks / Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // *Science* – 2013. – T. 341 – № 6149 – C.1230444.
39. Wang T.C. Ultrahigh Surface Area Zirconium MOFs and Insights into the Applicability of the BET Theory / Wang T.C., Bury W., Gómez-Gualdrón D.A., Vermeulen N.A., Mondloch J.E., Deria P., Zhang K., Moghadam P.Z., Sarjeant A.A., Snurr R.Q., Stoddart J.F., Hupp J.T., Farha O.K. // *Journal of the American Chemical Society* – 2015. – T. 137 – № 10 – C.3585–3591.
40. Wei C. Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity / Wei C., Sun S., Mandler D., Wang X., Qiao S.Z., Xu Z.J. // *Chemical Society Reviews* – 2019. – T. 48 – № 9 – C.2518–2534.
41. Deng S. Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties, and applications / Deng S., Berry V. // *Materials Today* – 2016. – T. 19 – № 4 – C.197–212.

42. Hummers W.S. Preparation of Graphitic Oxide / Hummers W.S., Offeman R.E. // *Journal of the American Chemical Society* – 1958. – T. 80 – № 6 – C.1339–1339.
43. Shiyanova K.A. Graphene Oxide Chemistry Management via the Use of $\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Oxidizing Agents / Shiyanova K.A., Gudkov M.V., Rabchinskii M.K., Sokura L.A., Stolyarova D.Y., Baidakova M.V., Shashkin D.P., Trofimuk A.D., Smirnov D.A., Komarov I.A., Timofeeva V.A., Melnikov V.P. // *Nanomaterials* – 2021. – T. 11 – № 4 – C.915.
44. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite / Brodie B.C. // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* – 1859. – T. 149 – C.249–259.
45. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure / Staudenmaier L. // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* – 1898. – T. 31 – № 2 – C.1481–1487.
46. Hofmann U. Untersuchungen über Graphitoxyd / Hofmann U., König E. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* – 1937. – T. 234 – № 4 – C.311–336.
47. Marcano D.C. Improved Synthesis of Graphene Oxide / Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. // *ACS Nano* – 2010. – T. 4 – № 8 – C.4806–4814.
48. Wang H. Cutting and Unzipping Multiwalled Carbon Nanotubes into Curved Graphene Nanosheets and Their Enhanced Supercapacitor Performance / Wang H., Wang Y., Hu Z., Wang X. // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2012. – T. 4 – № 12 – C.6827–6834.
49. Dimiev A.M. Mechanism of Graphene Oxide Formation / Dimiev A.M., Tour J.M. // *ACS Nano* – 2014. – T. 8 – № 3 – C.3060–3068.
50. Jhaa G. Alternatives for Epoxides in Graphene Oxide / Jhaa G., Pancharatna P.D., Balakrishnarajan M.M. // *Journal of Chemical Information and Modeling* – 2024. – T. 64 – № 1 – C.178–188.
51. Mellado C. Effects of probe and bath ultrasonic treatments on graphene oxide structure / Mellado C., Figueroa T., Baez R., Meléndrez M., Fernández K. // *Materials Today Chemistry* – 2019. – T. 13 – C.1–7.
52. Azizighannad S. Stepwise Reduction of Graphene Oxide (GO) and Its Effects on Chemical and Colloidal Properties / Azizighannad S., Mitra S. // *Scientific Reports* – 2018. – T. 8 – № 1 – C.10083.
53. Rabchinskii M.K. Facile reduction of graphene oxide suspensions and films using glass wafers / Rabchinskii M.K., Dideikin A.T., Kirilenko D.A., Baidakova M.V., Shnitov V.V., Roth F., Konyakhin S.V., Besedina N.A., Pavlov S.I., Kuricyn R.A., Lebedeva N.M., Brunkov P.N., Vul' A.Y. // *Scientific Reports* 2018 8:1 – 2018. – T. 8 – № 1 – C.1–11.
54. Cao X. Preparation of Novel 3D Graphene Networks for Supercapacitor Applications / Cao X., Shi Y., Shi W., Lu G., Huang X., Yan Q., Zhang Q., Zhang H. // *Small* – 2011. – T. 7 – № 22 – C.3163–3168.
55. Mecklenburg M. Aerographite: Ultra Lightweight, Flexible Nanowall, Carbon Microtube Material with Outstanding Mechanical Performance / Mecklenburg M., Schuchardt A., Mishra Y.K., Kaps S., Adelung R., Lotnyk A., Kienle L., Schulte K. // *Advanced Materials* – 2012. – T. 24 – № 26 – C.3486–3490.
56. Mao J. Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion / Mao J., Iocozzia J., Huang J.,

Meng K., Lai Y., Lin Z. // *Energy & Environmental Science* – 2018. – T. 11 – № 4 – C.772–799.

57. Hernández-Ferrer J. Hybrids of Reduced Graphene Oxide Aerogel and CNT for Electrochemical O₂ Reduction / Hernández-Ferrer J., Benito A.M., Maser W.K., García-Bordejé E. // *Catalysts* – 2021. – T. 11 – № 11 – C.1404.

58. Kim Y. Graphene-Based Aerogels for Biomedical Application / Kim Y., Patel R., Kulkarni C.V., Patel M. // *Gels* – 2023. – T. 9 – № 12 – C.967.

59. Dos Santos-Gómez L. Ultralight-Weight Graphene Aerogels with Extremely High Electrical Conductivity / Dos Santos-Gómez L., García J.R., Montes-Morán M.A., Menéndez J.A., García-Granda S., Arenillas A. // *Small* – 2021. – T. 17 – № 41 – C.2103407.

60. Worsley M.A. Synthesis of Graphene Aerogel with High Electrical Conductivity / Worsley M.A., Pauzauskie P.J., Olson T.Y., Biener J., Satcher J.H., Baumann T.F. // *Journal of the American Chemical Society* – 2010. – T. 132 – № 40 – C.14067–14069.

61. Zhang X. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources / Zhang X., Sui Z., Xu B., Yue S., Luo Y., Zhan W., Liu B. // *Journal of Materials Chemistry* – 2011. – T. 21 – № 18 – C.6494.

62. Nazarian-Samani M. Three-dimensional graphene-based spheres and crumpled balls: micro- and nano-structures, synthesis strategies, properties and applications / Nazarian-Samani M., Kim H.-K., Park S.-H., Youn H.-C., Mhamane D., Lee S.-W., Kim M.-S., Jeong J.-H., Haghighat-Shishavan S., Roh K.-C., Kashani-Bozorg S.F., Kim K.-B. // *RSC Advances* – 2016. – T. 6 – № 56 – C.50941–50967.

63. Xu Y. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process / Xu Y., Sheng K., Li C., Shi G. // *ACS Nano* – 2010. – T. 4 – № 7 – C.4324–4330.

64. Zhou B. Controlling surface porosity of graphene-based printed aerogels / Zhou B., Chen Z., Cheng Q., Xiao M., Bae G., Liang D., Hasan T. // *npj 2D Materials and Applications* – 2022. – T. 6 – № 1 – C.34.

65. Malkova A.N. Electrochemical Properties of Carbon Aerogel Electrodes: Dependence on Synthesis Temperature / Malkova A.N., Sipyagina N.A., Gozhikova I.O., Dobrovolsky Y.A., Konev D.V., Baranchikov A.E., Ivanova O.S., Ukshe A.E., Lermontov S.A. // *Molecules* – 2019. – T. 24 – № 21 – C.3847.

66. Chen W. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures / Chen W., Yan L. // *Nanoscale* – 2011. – T. 3 – № 8 – C.3132.

67. Worsley M.A. Mechanically robust 3D graphene macroassembly with high surface area / Worsley M.A., Kucheyev S.O., Mason H.E., Merrill M.D., Mayer B.P., Lewicki J., Valdez C.A., Suss M.E., Stadermann M., Pauzauskie P.J., Satcher J.H., Biener J., Baumann T.F. // *Chemical Communications* – 2012. – T. 48 – № 67 – C.8428.

68. Murali S. Preparation of activated graphene and effect of activation parameters on electrochemical capacitance / Murali S., Potts J.R., Stoller S., Park J., Stoller M.D., Zhang L.L., Zhu Y., Ruoff R.S. // *Carbon* – 2012. – T. 50 – № 10 – C.3482–3485.

69. Worsley M.A. Synthesis and Characterization of Highly Crystalline Graphene Aerogels / Worsley

- M.A., Pham T.T., Yan A., Shin S.J., Lee J.R.I., Bagge-Hansen M., Mickelson W., Zettl A. // ACS Nano – 2014. – T. 8 – № 10 – C.11013–11022.
70. Sui Z.-Y. High surface area porous carbons produced by steam activation of graphene aerogels / Sui Z.-Y., Meng Q.-H., Li J.-T., Zhu J.-H., Cui Y., Han B.-H. // Journal of Materials Chemistry A – 2014. – T. 2 – № 25 – C.9891.
71. Sultanov F.R. Microwave-enhanced chemical vapor deposition graphene nanoplatelets-derived 3D porous materials for oil/water separation / Sultanov F.R., Daulbayev Ch., Bakbolat B., Mansurov Z.A., Urazgaliyeva A.A., Ebrahim R., Pei S.S., Huang K.-P. // Carbon Letters – 2020. – T. 30 – № 1 – C.81–92.
72. Stoller M.D. Graphene-Based Ultracapacitors / Stoller M.D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R.S. // Nano Letters – 2008. – T. 8 – № 10 – C.3498–3502.
73. Li X. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils / Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S.K., Colombo L., Ruoff R.S. // Science – 2009. – T. 324 – № 5932 – C.1312–1314.
74. Wang Q. Preparation of magnetic lignin/graphene aerogel and its adsorption properties to oil and organic solvents / Wang Q., Wang S., Yao K., Li H. // Industrial Crops and Products – 2022. – T. 187 – C.115372.
75. Ren L. 3D hierarchical porous graphene aerogel with tunable meso-pores on graphene nanosheets for high-performance energy storage / Ren L., Hui K.N., Hui K.S., Liu Y., Qi X., Zhong J., Du Y., Yang J. // Scientific Reports – 2015. – T. 5 – № 1 – C.14229.
76. Gao K. Cellulose nanofiber–graphene all solid-state flexible supercapacitors / Gao K., Shao Z., Li J., Wang X., Peng X., Wang W., Wang F. // J. Mater. Chem. A – 2013. – T. 1 – № 1 – C.63–67.
77. Tiwari J.N. Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions / Tiwari J.N., Mahesh K., Le N.H., Kemp K.C., Timilsina R., Tiwari R.N., Kim K.S. // Carbon – 2013. – T. 56 – C.173–182.
78. Arabkhani P. Development of a novel three-dimensional magnetic polymer aerogel as an efficient adsorbent for malachite green removal / Arabkhani P., Asfaram A. // Journal of Hazardous Materials – 2020. – T. 384 – C.121394.
79. Dong D. Assembling hollow carbon sphere-graphene polyolithic aerogels for thermoelectric cells / Dong D., Guo H., Li G., Yan L., Zhang X., Song W. // Nano Energy – 2017. – T. 39 – C.470–477.
80. Cong H.-P. Macroscopic Multifunctional Graphene-Based Hydrogels and Aerogels by a Metal Ion Induced Self-Assembly Process / Cong H.-P., Ren X.-C., Wang P., Yu S.-H. // ACS Nano – 2012. – T. 6 – № 3 – C.2693–2703.
81. Prytkova A. Ni–Pd Nanocomposites on Reduced Graphene Oxide Support as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reactions / Prytkova A., Kirsanova M.A., Kiiamov A.G., Tayurskii D.A., Dimiev A.M. // ACS Applied Nano Materials – 2023. – T. 6 – № 16 – C.14902–14909.
82. Chang J.-H. Flexible rGO-SnO₂ supercapacitors converted from pastes containing SnCl₂ liquid precursor using atmospheric-pressure plasma jet / Chang J.-H., Lin M.-F., Kuo Y.-L., Yang C.-R., Chen

J.-Z. // *Ceramics International* – 2021. – T. 47 – № 2 – C.1651–1659.

83. Lv P. Super-elastic graphene/carbon nanotube aerogels and their application as a strain-gauge sensor / Lv P., Yu K., Tan X., Zheng R., Ni Y., Wang Z., Liu C., Wei W. // *RSC Advances* – 2016. – T. 6 – № 14 – C.11256–11261.

84. Sun H. Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels / Sun H., Xu Z., Gao C. // *Advanced Materials* – 2013. – T. 25 – № 18 – C.2554–2560.

85. Lin Q. Covalent graphene-diamond heterostructure coating on tool surface with enhanced lubricity and anti-wear performance / Lin Q., Chen S., Ji Z., Shen B. // *Carbon* – 2024. – T. 217 – C.118648.

86. *Detonation Nanodiamonds: Science and Applications* // под ред. А. Vul', О. Shenderova. – – Jenny Stanford Publishing, 2014. Вып. 0.

87. Dolmatov V.Y. Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications / Dolmatov V.Y. // *Russian Chemical Reviews* – 2007. – T. 76 – № 4 – C.339–360.

88. Shames A.I. Magnetic resonance study of novel detonation nanodiamonds originated from non-conventional explosives / Shames A.I., Panich A.M., Friedlander L., Dolmatov V.Yu. // *Diamond and Related Materials* – 2023. – T. 136 – C.110059.

89. Shakhov F.M. Boron doped diamond synthesized from detonation nanodiamond in a C-O-H fluid at high pressure and high temperature / Shakhov F.M., Abyzov A.M., Takai K. // *Journal of Solid State Chemistry* – 2017. – T. 256 – C.72–92.

90. Iakoubovskii K. Structure and defects of detonation synthesis nanodiamond / Iakoubovskii K., Baidakova M.V., Wouters B.H., Stesmans A., Adriaenssens G.J., Vul' A.Ya., Grobet P.J. // *Diamond and Related Materials* – 2000. – T. 9 – № 3–6 – C.861–865.

91. Aleksenskii A.E. Effect of hydrogen on the structure of ultradisperse diamond / Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Vul' A.Ya., Dideikin A.T., Siklitskii V.I., Vul' S.P. // *Physics of the Solid State* – 2000. – T. 42 – № 8 – C.1575–1578.

92. Panich A.M. PVP-coated Gd-grafted nanodiamonds as a novel and potentially safer contrast agent for in vivo MRI / Panich A.M., Salti M., Prager O., Swissa E., Kulvelis Y.V., Yudina E.B., Aleksenskii A.E., Goren S.D., Vul' A.Ya., Shames A.I. // *Magnetic Resonance in Medicine* – 2021. – T. 86 – № 2 – C.935–942.

93. Panich A.M. Suspensions of manganese-grafted nanodiamonds: Preparation, NMR, and MRI study / Panich A.M., Salti M., Aleksenskii A.E., Kulvelis Y.V., Chizhikova A., Vul' A.Ya., Shames A.I. // *Diamond and Related Materials* – 2023. – T. 131 – C.109591.

94. Bosak A. Fluorination of Diamond Nanoparticles in Slow Neutron Reflectors Does Not Destroy Their Crystalline Cores and Clustering While Decreasing Neutron Losses / Bosak A., Dideikin A., Dubois M., Ivankov O., Lychagin E., Muzychka A., Nekhaev G., Nesvizhevsky V., Nezvanov A., Schweins R., Strelkov A., Vul' A., Zhernenkov K. // *Materials* – 2020. – T. 13 – № 15 – C.3337.

95. Aleksenskii A.E. Basic properties of hydrogenated detonation nanodiamonds / Aleksenskii A.E., Chizhikova A.S., Kuular V.I., Shvidchenko A.V., Stovpiaga E.Yu., Trofimuk A.D., Tudupova B.B.,

Zhukov A.N. // *Diamond and Related Materials* – 2024. – T. 142 – C.110733.

96. Shvidchenko A.V. Colloids of detonation nanodiamond particles for advanced applications / Shvidchenko A.V., Eidelman E.D., Vul' A.Ya., Kuznetsov N.M., Stolyarova D.Yu., Belousov S.I., Chvalun S.N. // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2019. – T. 268 – C.64–81.

97. Ackermann J. Efficient surface functionalization of detonation nanodiamond using ozone under ambient conditions / Ackermann J., Krueger A. // *Nanoscale* – 2019. – T. 11 – № 16 – C.8012–8019.

98. Ashek-I-Ahmed Facile Amine Termination of Nanodiamond Particles and Their Surface Reaction Dynamics / Ashek-I-Ahmed, Gines L., Mandal S., Song C.-Y., Williams O.A., Sarmiento M.N., Cheng C.-L. // *ACS Omega* – 2019. – T. 4 – № 16 – C.16715–16723.

99. Day A.H. Synthetic routes, characterization and photophysical properties of luminescent, surface functionalized nanodiamonds / Day A.H., Adams S.J., Gines L., Williams O.A., Johnson B.R.G., Fallis I.A., Loveridge E.J., Bahra G.S., Oyston P.C.F., Herrera J.M., Pope S.J.A. // *Carbon* – 2019. – T. 152 – C.335–343.

100. Shestakov M.S. Advanced oxidation process for detonation nanodiamond surface chemical modification / Shestakov M.S., Vul' S.P., Dideikin A.T., Larionova T.V., Shvidchenko A.V., Yudina E.B., Shnitov V.V. // *Journal of Physics: Conference Series* – 2019. – T. 1400 – № 5 – C.055044.

101. Dong L. Research progress on electrochemical property and surface modifications of nanodiamond powders / Dong L., Zhu G., Zang J., Wang Y. // *Functional Diamond* – 2023. – T. 3 – № 1 – C.2234469.

102. Gibson N. Colloidal stability of modified nanodiamond particles / Gibson N., Shenderova O., Luo T.J.M., Moseenkov S., Bondar V., Puzyr A., Purtov K., Fitzgerald Z., Brenner D.W. // *Diamond and Related Materials* – 2009. – T. 18 – № 4 – C.620–626.

103. Shvidchenko A.V. Electrosurface properties of single-crystalline detonation nanodiamond particles obtained by air annealing of their agglomerates / Shvidchenko A.V., Zhukov A.N., Dideikin A.T., Baidakova M.V., Shestakov M.S., Shnitov V.V., Vul' A.Y. // *Colloid Journal* 2016 78:2 – 2016. – T. 78 – № 2 – C.235–241.

104. Dideikin A.T. Rehybridization of carbon on facets of detonation diamond nanocrystals and forming hydrosols of individual particles / Dideikin A.T., Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Brunkov P.N., Brzhezinskaya M., Davydov V.Yu., Levitskii V.S., Kidalov S.V., Kukushkina Yu.A., Kirilenko D.A., Shnitov V.V., Shvidchenko A.V., Senkovskiy B.V., Shestakov M.S., Vul' A.Ya. // *Carbon* – 2017. – T. 122 – C.737–745.

105. Maier F. Origin of Surface Conductivity in Diamond / Maier F., Riedel M., Mantel B., Ristein J., Ley L. // *Physical Review Letters* – 2000. – T. 85 – № 16 – C.3472–3475.

106. Vul A.Ya. Transition sol-gel in nanodiamond hydrosols / Vul A.Ya., Eidelman E.D., Aleksenskiy A.E., Shvidchenko A.V., Dideikin A.T., Yuferev V.S., Lebedev V.T., Kul'velis Yu.V., Avdeev M.V. // *Carbon* – 2017. – T. 114 – C.242–249.

107. Tomchuk O.V. Sol–Gel Transition in Nanodiamond Aqueous Dispersions by Small-Angle Scattering / Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Aleksenskii A.E., Vul A.Ya., Ivankov O.I., Ryukhtin V.V., Fūzi J., Garamus V.M., Bulavin L.A. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2019. – T. 123 – № 29 –

C.18028–18036.

108. Kuschnerus I.C. Complex Dispersion of Detonation Nanodiamond Revealed by Machine Learning Assisted Cryo-TEM and Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations / Kuschnerus I.C., Wen H., Ruan J., Zeng X., Su C.-J., Jeng U.-S., Opletal G., Barnard A.S., Liu M., Nishikawa M., Chang S.L.Y. // *ACS Nanoscience Au* – 2023. – T. 3 – № 3 – C.211–221.
109. Obraztsova E.D. Raman identification of onion-like carbon / Obraztsova E.D., Fujii M., Hayashi S., Kuznetsov V.L., Butenko Y.V., Chuvilin A.L. // *Carbon* – 1998. – T. 36 – № 5–6 – C.821–826.
110. Kuznetsov V.L. Study of Onion-Like Carbon (OLC) Formation from Ultra Disperse Diamond (UDD) / Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V., Mal'kov I.Yu., Gutakovskii A.K., Stankus S.V., Khairulin R.A. // *MRS Proceedings* – 1994. – T. 359 – C.105.
111. Kuznetsov V.L. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond / Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V., Mal'kov I.Yu., Titov V.M. // *Chemical Physics Letters* – 1994. – T. 222 – № 4 – C.343–348.
112. Chen J. Graphitization of nanodiamond powder annealed in argon ambient / Chen J., Deng S.Z., Chen J., Yu Z.X., Xu N.S. // *Applied Physics Letters* – 1999. – T. 74 – № 24 – C.3651–3653.
113. Guo A. Soft-chemistry synthesis, solubility and interlayer spacing of carbon nano-onions / Guo A., Bao K., Sang S., Zhang X., Shao B., Zhang C., Wang Y., Cui F., Yang X. // *RSC Advances* – 2021. – T. 11 – № 12 – C.6850–6858.
114. Zeiger M. Review: carbon onions for electrochemical energy storage / Zeiger M., Jäckel N., Mochalin V.N., Presser V. // *Journal of Materials Chemistry A* – 2016. – T. 4 – № 9 – C.3172–3196.
115. Zang J. Bucky diamond produced by annealing nanodiamond as a support of Pt electrocatalyst for methanol electrooxidation / Zang J., Wang Y., Bian L., Zhang J., Meng F., Zhao Y., Qu X., Ren S. // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2012. – T. 37 – № 8 – C.6349–6355.
116. Portet C. Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors / Portet C., Yushin G., Gogotsi Y. // *Carbon* – 2007. – T. 45 – № 13 – C.2511–2518.
117. Xiao J. Reversible Nanodiamond-Carbon Onion Phase Transformations / Xiao J., Ouyang G., Liu P., Wang C.X., Yang G.W. // *Nano Letters* – 2014. – T. 14 – № 6 – C.3645–3652.
118. Zhang Y. Nanodiamond nanocluster-decorated graphene oxide/epoxy nanocomposites with enhanced mechanical behavior and thermal stability / Zhang Y., Rhee K.Y., Park S.-J. // *Composites Part B: Engineering* – 2017. – T. 114 – C.111–120.
119. Wu W. Self-Assembly of Graphene Oxide/Nanodiamond Microspheres with High Adsorption for Pb(II) Ions / Wu W., Gao F., Qu J., Zang Y., Fan M., Hua K. // *ChemistrySelect* – 2022. – T. 7 – № 10 – C.e202104436.
120. Kyong Hwa Song Graphene oxide-nano diamond complex, method of manufacturing the same, and nano fluid comprising the same / Kyong Hwa Song, Byung Wook KIM, Jinwoo Kwak, Jinhyeok Cha, In Woong Lyo, Han Saem Lee.
121. Benzait Z. Nacre-like graphene oxide nanocomposite with nanodiamonds as nanoasperities / Benzait

Z., Trabzon L. // *Diamond and Related Materials* – 2023. – Т. 135 – С.109878.

122. Koniakhin S.V. Evidence of absorption dominating over scattering in light attenuation by nanodiamonds / Koniakhin S.V., Rabchinskii M.K., Besedina N.A., Sharonova L.V., Shvidchenko A.V., Eidelman E.D. // *Physical Review Research* – 2020. – Т. 2 – № 1 – С.013316.

123. Гудков М.В. Изучение процессов восстановления оксида графена и получение электропроводящих полимерных композитов на основе его восстановленной формы: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. 1.4.7. - ФИЦ ХФ РАН, 2023 - 123 с.

124. Kirilenko D.A. One-step synthesis of a suspended ultrathin graphene oxide film: Application in transmission electron microscopy / Kirilenko D.A., Dideikin A.T., Aleksenskiy A.E., Sitnikova A.A., Konnikov S.G., Vul' A.Ya. // *Micron* – 2015. – Т. 68 – С.23–26.

125. Peters G.S. The small-angle X-ray scattering beamline BioMUR at the Kurchatov synchrotron radiation source / Peters G.S., Zakharchenko O.A., Konarev P.V., Karmazikov Y.V., Smirnov M.A., Zabelin A.V., Mukhamedzhanov E.H., Veligzhanin A.A., Blagov A.E., Kovalchuk M.V. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* – 2019. – Т. 945 – С.162616.

126. Kuklin A.I. High-throughput SANS experiment on two-detector system of YuMO spectrometer / Kuklin A.I., Ivankov A.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., Kovalev Y.S., Soloviev A.G., Islamov A.K., Balasoiu M., Vlasov A.V., Kutuzov S.A., Sirotin A.P., Kirilov A.S., Skoi V.V., Rulev M.I., Gordeliy V.I. // *Journal of Physics: Conference Series* – 2018. – Т. 994 – С.012016.

127. Osawa E. Deagglomeration of Detonation Nanodiamond, in «*Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications: Second Edition*». 2012. – 165–179с.

128. Stehlik S. Size and nitrogen inhomogeneity in detonation and laser synthesized primary nanodiamond particles revealed via salt-assisted deaggregation / Stehlik S., Henych J., Stenclova P., Kral R., Zemenova P., Pangrac J., Vanek O., Kromka A., Rezek B. // *Carbon* – 2021. – Т. 171 – С.230–239.

129. Aleksenskii A.E. Stable hydrosol prepared by deaggregation from laser synthesis nanodiamond / Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Trofimuk A.D., Tudupova B.B., Chizhikova A.S., Shvidchenko A.V. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* – 2023. – Т. 14 – № 3 – С.372–379.

130. Aleksenskii A.E. Deagglomeration of polycrystalline diamond synthesized from graphite by shock-compression / Aleksenskii A.E., Kirilenko D.A., Trofimuk A.D., Shvidchenko A.V., Yudina E.B. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* – 2021. – Т. 29 – № 10 – С.779–782.

131. Tene T. Optical properties of graphene oxide / Tene T., Guevara M., Benalcázar Palacios F., Morocho Barrionuevo T.P., Vacacela Gomez C., Bellucci S. // *Frontiers in Chemistry* – 2023. – Т. 11 – С.1214072.

132. Emiru T.F. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production / Emiru T.F., Ayele D.W. // *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences* – 2017. – Т. 4 – № 1 – С.74–79.

133. Lebedev V.T. Structuring of Graphene Oxide Interacting with Nanodiamonds in Aqueous Dispersions / Lebedev V.T., Kulvelis Yu.V., Rabchinskii M.K., Dideikin A.T., Shvidchenko A.V., Tudupova B.B., Kuular V.I., Yevlampieva N.P., Kuklin A.I. // *Colloid Journal* – 2024.

134. Iashina E.G. Small-angle neutron scattering at fractal objects / Iashina E.G., Grigoriev S.V. // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* – 2017. – T. 11 – № 5 – C.897–907.
135. Ishii D. Effect of Solvent Exchange on the Solid Structure and Dissolution Behavior of Cellulose / Ishii D., Tatsumi D., Matsumoto T. // *Biomacromolecules* – 2003. – T. 4 – № 5 – C.1238–1243.
136. Xue Y. Multiscale patterning of graphene oxide and reduced graphene oxide for flexible supercapacitors / Xue Y., Zhu L., Chen H., Qu J., Dai L. // *Carbon* – 2015. – T. 92 – C.305–310.
137. Warren B.E. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices / Warren B.E. // *Physical Review* – 1941. – T. 59 – № 9 – C.693–698.
138. Silipigni L. Band-like transport in high vacuum thermal reduced graphene oxide films / Silipigni L., Salvato G., Di Marco G., Fazio B., Torrisi A., Cutroneo M., Torrisi L. // *Vacuum* – 2019. – T. 165 – C.254–261.
139. Zhu Y. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene / Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Ganesh K.J., Cai W., Ferreira P.J., Pirkle A., Wallace R.M., Cychosz K.A., Thommes M., Su D., Stach E.A., Ruoff R.S. // *Science* – 2011. – T. 332 – № 6037 – C.1537–1541.
140. Firdaus R.M. Physical and Chemical Activation of Graphene-Derived Porous Nanomaterials for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture / Firdaus R.M., Desforges A., Emo M., Mohamed A.R., Vigolo B. // *Nanomaterials* – 2021. – T. 11 – № 9 – C.2419.
141. Kryshtal A.P. Primary detonation nanodiamond particles: Their core-shell structure and the behavior in organo-hydrosols / Kryshtal A.P., Mchedlov-Petrosyan N.O., Laguta A.N., Kriklya N.N., Kruk A., Osawa E. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2021. – T. 614 – C.126079.
142. Stehlik S. High-yield fabrication and properties of 1.4 nm nanodiamonds with narrow size distribution / Stehlik S., Varga M., Lebedinsky M., Miliaieva D., Kozak H., Skakalova V., Pennycook T., Meyer J.C., Kromka A., Rezek B. // *Scientific Reports* – 2016. – T. 6 – № December – C.38419.
143. Vul A.Ya. Absorption and scattering of light in nanodiamond hydrosols / Vul A.Ya., Eydelman E.D., Sharonova L.V., Aleksenskiy A.E., Konyakhin S.V. // *Diamond and Related Materials* – 2011. – T. 20 – № 3 – C.279–284.
144. Abdolkarimi-Mahabadi M. Use of UV-Vis Spectrophotometry for Characterization of Carbon Nanostructures: a Review / Abdolkarimi-Mahabadi M., Bayat A., Mohammadi A. // *Theoretical and Experimental Chemistry* – 2021. – T. 57 – № 3 – C.191–198.
145. Dolmatov V.Y. A study of defects and impurities in doped detonation nanodiamonds by EPR, Raman scattering, and XRD methods / Dolmatov V.Y., Lapchuk N.M., Lapchuk T.M., Nguyen B.T.T., Myllymäki V., Vehanen A., Yakovlev R.Y. // *Journal of Superhard Materials* 2016 38:4 – 2016. – T. 38 – № 4 – C.219–229.
146. Kulakova I.I. The structure of chemically modified detonation-synthesized nanodiamond particles / Kulakova I.I., Korol'kov V.V., Yakovlev R.Y., Lisichkin G.V. // *Nanotechnologies in Russia* 2010 5:7 – 2010. – T. 5 – № 7 – C.474–485.