

УДК: 539.2:539.27

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С НАНОАЛМАЗАМИ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ

©2024 г. В. Т. Лебедев¹, Ю. В. Кульвелис^{1,*}, М. К. Рабчинский²,

А. Т. Дидейкин², А. В. Швидченко², Б. Б. Тудупова^{1, 2}, В. И. Куулар^{1, 2}, Н. П. Евлампиева³,
А. И. Куклин⁴

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ «Курчатовский институт», Орлова Роца, 1, Гатчина, Ленинградская обл., 188300 Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

⁴ Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980, Россия

*e-mail: kulvelis_yv@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 07.06.2024 г.

После доработки 12.07.2024 г.

Принята к публикации 16.07.2024 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучены механизмы самоорганизации оксида графена в водных дисперсиях при взаимодействии с детонационными наноалмазами, имеющими разные знаки поверхностного потенциала. В смеси с гидрозолеом положительно заряженных алмазов оксид графена, заряженный отрицательно, создавал устойчивый коллоид за счет образования планарных гетероструктур в виде пары листов, плотно соединенных через алмазы (массовая доля 25%) при стыковке листов. В аналогичных условиях алмазы с отрицательным потенциалом локализовались между листами графена, образуя при повышенной доле (44 масс. %) менее плотные сборки с зазором между листами порядка радиуса частицы алмаза. Связывание оксида графена с алмазами подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: оксид графена, наноалмаз, структура, нейтрон, рассеяние

DOI: 10.31857/S0023291224060113, **EDN:** VKXLJO

ВВЕДЕНИЕ

Графен и материалы на его основе востребованы во многих областях применений – в энергетике для создания суперконденсаторов [1], технологиях катализаторов [2], для модификации полимерных и металлических матриц [3–7], керамик [8] в целях улучшения их механических, теплофизических, ионообменных и газоразделительных свойств. В связи с этим требуется знать структуру частиц графена и степень его агрегации [9], для чего используют микроскопию (электронную, атомно-силовую), рамановскую спектроскопию и рентгеновскую дифракцию для определения фазового состава, межплоскостных расстояний, размеров кристаллитов в образцах [10].

Частицы графена в зависимости от числа слоев (до 10; 60) подразделяют на наноллисты (Graphene NanoSheets, GNS) и пластинки (Graphene Nano-Platelets, GNP) [11, 12]. При количестве слоев выше десяти частицы приближаются по свойствам к макроматериалам [13], поэтому классификация [9] относит к наноструктурам только однослойный,

малослойный (до 5 слоев) и многослойный (до 10 слоев) графены.

При решении фундаментальных и прикладных задач [1–8] важен не только анализ строения частиц графена и производных типа оксида графена (ОГ), но и изучение механизмов конформационных изменений и агрегации углеродных листов в зависимости от специфики синтеза [10, 14–16]. Прогресс технологий производства графена связывают с разработками самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который использует энергию химических реакций между исходными веществами при окислении прекурсоров – биополимеров (целлюлозы, крахмала, глюкозы, лигнина) [10, 17, 18], а не традиционный способ восстановления прекурсора при внешнем нагреве [15, 19, 20].

При этом получаемые частицы состоят из нескольких слоев графена (1–5) [10] без дефектов атомарного размера (соединенных углеродных колец из 5 и 7 атомов углерода, Stone–Wales defects) [21], тогда как графены, восстановленные из ОГ традиционным

способом по Хаммерсу [19], обычно содержат такие дефекты. Из СВС-графена высокого качества [21] получали пятислойные ОГ пластины – эффективные модификаторы полимеров, у которых повышались прочность, термическая стойкость к разрыву, теплопроводность, ударная вязкость, предел рабочей температуры и антифрикционные свойства [6, 22].

Расширение применений углеродных 2D-структур сопряжено с усилением требований к их аттестации по количеству, размерам, геометрии и характеру упаковки слоев графена. Чтобы охарактеризовать эти материалы, вместе с традиционными подходами материаловедения (электронная и атомно-силовая микроскопия, рентгеновская дифракция, рамановская, ИК и ЭПР спектроскопия) необходим развитый количественный анализ наноструктур с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Проникающее нейтронное излучение позволяет изучать образцы в объеме, точно определять характер упаковки и количества слоев в углеродных частицах, что обычно оценивают лишь приближенно по ширине рефлексов на рентгенограммах [16, 17].

МУРН позволяет анализировать не только молекулярные (надмолекулярные), но и магнитные структуры. Методом рассеяния поляризованных нейтронов в полимерных композитах с восстановленным оксидом графена (ВОГ) при намагничивании в полях ~ 1 Тл детектировали магнитные корреляции и определили их масштаб (100 нм) [23], что не удается реализовать другими методами.

Для усиления магнитных свойств материала между листами ОГ внедряли наночастицы феррита [24, 25] в целях медицинских применений гибридных структур (тераностика, гипертермия, магнитно-резонансная томография). Данные гамма-резонансной спектроскопии подтвердили механохимическое связывание компонент в твердой фазе при перемалывании их смесей [24, 25]. Чтобы синтезировать магнитные люминесцентные материалы (магнитоплазмоника, оптоэлектроника), в ОГ связывали с частицами Со, определяя распределения исходных и композитных частиц по размерам с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) и МУРН [26].

С участием ОГ формируют различные полимерные композиты, в частности, с полистиролом и полиметилметакрилатом [27]. По данным атомно-силовой микроскопии и МУРР/МУРН в этих матрицах ОГ листы локально имеют плоскую геометрию (на масштабах ≤ 16 нм) и создают развитые межфазные границы с полимером, но на более протяженных масштабах поверхность ОГ шероховатая (складчатая) с фрактальной размерностью $D_s > 2$ [27].

Следует пояснить, что у графена и производных (ОГ) отклонение геометрии от плоской в пределах ≤ 1 нм вызвано тепловыми флуктуациями [28], а более значительные изменения конформации – дефектами,

функциональными группами и внешними напряжениями [29, 30]. У форм графена с высокой функционализацией (ОГ) степень гофрирования гораздо выше вследствие прерываний в сетке sp^2 -связанного углерода из-за функциональных групп, что способствует деформациям [31]. У однослойных листов графена (ОГ) механизмы образования морщин, их влияние на модуль Юнга моделировали методом молекулярной динамики и показали, что волнистость ОГ в основном это результат взаимодействий между краями листов, а их плоские контакты играли меньшую роль [29].

В реальных условиях механизмы конформационных изменений графена, ОГ и других производных усложнены взаимодействиями листов между собой и окружением в твердых матрицах [3–8], жидких дисперсиях [32, 33] и аэрогелях [34], в особенности при формировании композитов с наночастицами [24, 25, 35, 36]. Так в металло-композитах графена с алюминием по данным нейтронных экспериментов листы графена создавали агломераты диаметром ~ 80 нм с фрактальной поверхностью размерностью 2.1–2.8. Агломераты, составленные из пластин (10–25 листов, сложенных, скомканных и агрегированных), формировали наноразмерную армирующую фазу в композите [37]. Авторы [33] получали полимерные гибридные структуры путем плотной прививки поли(ϵ -капролактона) к пластинам графена. Такие структуры изучали в растворах методами малоуглового и малоуглового рассеяния нейтронов (УМУРН/МУРН) при вариации их контраста при замене протонированного растворителя на дейтерированный, что позволило оценить толщину пластин графена (~ 1 нм) и слоев привитых полимерных цепей (~ 20 нм) [33]. Прививка приводила к конформационным изменениям цепей, что способствовало их кристаллизации, улучшению термических свойств композита, повышению температуры его термодеструкции. Данная методология [33] может быть распространена на различные полимеры для изготовления нанокompозитов с графеном.

В жидкой фазе особый интерес представляют бинарные системы ОГ и нанодiamondов [34–36, 38]. В смешанных дисперсиях варьировали заряды и пропорции компонентов, чтобы выявить возможности формирования гибридных структур, полезных для применений, в частности, для модификации ионообменных мембран [39, 40].

Авторы [38] методами МУРР/МУРН и электронной микроскопии тестировали смеси гидрозоль дотонационного нанодiamondа (DNDZ+, размер 4–5 нм, положительный поверхностный потенциал [41]) и водной ОГ дисперсии при вариации массовых пропорций компонент ($m_{GO}/m_{DND} = 0.27–2.4$). Результаты сравнивали с данными для ОГ и алмазов по отдельности [38]. В дисперсии ОГ наблюдали листы в виде дисков (диаметр ~ 10 мкм, толщина ~ 0.5 нм), в алмазном гидрозоле – отдельные частицы и фрактальные

агрегаты. В бинарной системе при наибольшем обогащении алмазами поведение сечения рассеяния $\sigma(q)$ как функции переданного импульса q подчинялось степенному закону $\sigma \sim q^{-2.3}$, примерно, как в гидрозоле DNDZ+. Однако в образце с минимальной долей алмазов сечение при малых импульсах следовало закону $\sim q^{-2}$. Это отвечало рассеянию на дисках с поперечным размером 2.7 нм, значительно больше, чем у листов ОГ. Данный факт объяснили двухсторонним осаждением алмазов на ОГ листы, на что указывали и данные электронной микроскопии. Альтернативную возможность – интеркаляцию частиц алмаза между листами ОГ не рассматривали.

Нейтронные эксперименты подтвердили [42], что частицы ОГ в воде имеют геометрию плоских листов с показателем $D_f = 2$ в законе рассеяния $\sim q^{-D_f}$. При смешивании дисперсии ОГ с гидрозоле алмазов DNDZ+ в пропорциях ОГ : алмаз = 10 : 1 и 1 : 1 фрактальное поведение сечения сохранилось, но показатель вырос ($D_f = 2.1; 2.25$), что объяснили формированием гибридных структур с листами ОГ, искривленными при связывании с алмазными 2D-агрегатами из водного окружения [36]. Адсорбционную емкость ОГ определяли в дисперсии с фиксированной долей ОГ, куда добавляли алмазы для покрытия ОГ поверхности в пределах от 10 до 90%, удаляя оставшиеся свободные алмазы. По мере обогащения системы алмазами наблюдали рост сечения рассеяния до насыщения при покрытии $\sim 30\%$ поверхности ОГ, когда масштаб неоднородности распределения алмазов на ней сокращался до размера алмазных частиц. Отрицательно заряженные листы ОГ демонстрировали способность связывать положительно заряженные частицы DNDZ+. Листы ОГ сворачивались, охватывая алмазы, что выразилось в увеличении фрактальной размерности у гибридных структур ($D_f > 2$). Более детального анализа данных не проводилось ввиду сложности моделирования гибридных структур, поскольку такого рода задачи решены лишь для объектов типа тонких частиц оксида графита (графена) [31].

Структурный фактор $P(q)$ был рассчитан для двумерной гибкой макромолекулы (2D-FM) в виде развертывающейся поверхности круглого (эллиптического) диска с двойным гофром (складчатость Миуры). Данный объект представлял собой трехмерную складываемую и растягиваемую форму без самопересечений с учетом случайного сжатия и полидисперсности размеров. Структурный фактор $P(q)$ сильно варьировался в зависимости от формы частицы. Она менялась при сокращении размера от плоской вытянутой (диск) до трехмерно-изотропной плотной в сжатом состоянии (короткий цилиндр), составленной из малых плоских фрагментов, которые в трехмерной геометрии не были изотропными и плотными. Модельные расчеты позволили объяснить данные рентгеновского рассеяния на тонких листах ОГ [43].

Подходы моделирования [31] учитывали сложную геометрию частиц ОГ, структурные факторы которых лишь ограниченно могут быть приближены фрактальными функциями рассеяния. Прямое применение модельных расчетов [31] также затруднительно при обработке данных рассеяния нейтронов в дисперсиях ОГ и других производных графена, тем более в смесях с другими наночастицами.

При изучении бинарных систем ОГ с детонационными наноалмазами [34] с помощью рассеяния нейтронов (МУРН) морфологию образовавшихся нанокомпозиов анализировали в зависимости от знака поверхностного потенциала алмазных частиц, используя фрактальные представления о геометрии рассеивающих объектов с учетом корреляций между ними, детектируемых в прямом и обратном пространствах. В сравнении с отрицательно заряженными алмазами DNDZ-, частицы DNDZ+ с положительным потенциалом демонстрировали более активное связывание ОГ в водных дисперсиях. Гибридные частицы сохраняли примерно плоскую геометрию как у тонких дисков. Предполагалось, что это могут быть сборки из листов ОГ, соединенных алмазами, задающими зазор между листами, но детального анализа и моделирования интеграции компонент не проводилось [34].

В работе [43] показано, что самоорганизация листов ОГ и алмазов DNDZ+ в воде ведет к формированию нанокомпозиов с чередующимися слоями ОГ и алмазов в виде плоских агрегатов, что важно для создания структур с развитой системой малых пор для применений в энергетике, технологиях мембран и сорбентов.

Исследования [34, 38, 42, 44] структурирования ОГ в дисперсиях и коллоидах на его основе с наноалмазами выявили закономерности взаимодействий и упорядочения тех и других наночастиц в зависимости от их концентраций и зарядов, когда наблюдалось образование гетероструктур с интегрированными в них плоскими алмазными агрегатами в окружении планарных (свернутых) листов ОГ. Анализ такого рода объектов методами МУРП/МУРН и электронной микроскопии носил в основном качественный характер без построения количественных моделей. Рассматривалась взаимная интеграция компонентов при адсорбции алмазов на листы ОГ, интеркаляция алмазов между ними и формирование слоистых структур с чередованием ОГ листов и плоских алмазных агрегатов.

Цель настоящей работы – изучение механизмов самоорганизации водных коллоидных систем ОГ и наноалмазов методами малоуглового рассеяния нейтронов и электронной микроскопии в зависимости от поверхностного потенциала (положительного либо отрицательного) алмазных частиц и пропорции компонент, обеспечивающей стабильность коллоидов со взвешенными гетероструктурами ОГ-наноалмаз,

и в итоге – расшифровка их строения с созданием структурных моделей. Это позволит направленно формировать такого рода новые наноматериалы для актуальных применений [1–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Для изготовления образцов сначала получали дисперсии компонентов. ОГ был произведен при окислении и эксфолиации графита модифицированным методом Хаммерса [19, 34] без ультразвуковой обработки, чтобы не допустить деструкции материала. Частицы ОГ имели отрицательный электрокинетический потенциал (–60 мВ, модель Смолуховского). В нейтронных экспериментах использовали водную дисперсию ОГ с концентрацией 1.2 масс. % (образец 1, табл. 1), которая была стабильной при комнатной температуре и служила образцом сравнения в экспериментах с бинарными системами ОГ и алмазов. Детонационные наноалмазы (ДНА) готовили на основе промышленных алмазных порошков детонационного синтеза (ФГУП «СКТБ Технолог»), удаляя из них металлические и инертные примеси (<0.1 масс. %) [45]. Для получения гидрозоля с отрицательно заряженными алмазами DNDZ– (электрокинетический потенциал –74 мВ, модель Хюккеля) очищенный DND порошок отжигали на воздухе (430°C, 6 часов) [46], диспергировали в деионизованной воде, подвергали центрифугированию и обработке ультразвуком. Гидрозоль на основе положительно заряженных алмазов DNDZ+ (электрокинетический потенциал частиц +70 мВ, модель Хюккеля) готовили тем же способом из очищенного алмазного порошка, отожженного в атмосфере водорода (600°C, 3 часа) [47]. В гидрозолях максимум распределения объемных долей частиц по данным динамического рассеяния света соответствовал размеру $d_p \approx 4.5$ нм ($\Delta d_p/d_p \approx 0.5$) [35, 45, 46].

Первоначально готовили водные смеси на основе дисперсии ОГ (концентрация 1.8 масс. %), куда добавляли примерно удвоенные количества DNDZ– и DNDZ+ (3.9; 3.3 масс. %) при механическом перемешивании, что вело к частичному осаждению твердой фазы (табл. 1). В итоге, получили устойчивые коллоиды ОГ с частицами DNDZ– и DNDZ+ (образцы 2, 3) с одинаковой концентрацией твердой фазы (2.4 масс. %), но разными пропорциями

компонент, регулируемые в значительной мере силами их электростатического отталкивания (притяжения) при одноименных (разноименных) зарядах (образцы 2, 3) (табл. 1). Ввиду разноименных зарядов компонент, в системе ОГ и DNDZ+ образование гибридных структур было более вероятным, когда происходила частичная компенсация зарядов компонент, и гибриды имели меньший по величине электрокинетический потенциал (–22 мВ, модель Смолуховского), чем исходный ОГ. Структурирование не исключалось и в дисперсии одноименно заряженных ОГ и DNDZ– посредством водородных связей ионных групп и гидрофобных взаимодействий частиц, но в этом случае компенсации зарядов не происходило и гибриды имели потенциал (–39 мВ, модель Смолуховского), что ближе к значению потенциала исходного ОГ.

Методы исследования

Анализ размеров частиц алмазов DNDZ+ и DNDZ– в гидрозолях проводили методом динамического рассеяния света (DLS) на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания), определяя диаметр частиц ($d_p \approx 4.5$ нм) по позиции максимума распределения их объемных долей и оценивая дисперсию их размера ($\Delta d_p/d_p \approx 0.5$). Аналогичным образом анализировали размеры (~ 0.1–10 мкм) частиц ОГ и их гибридов с алмазами в водных дисперсиях.

Электрофоретическую подвижность частиц алмазов, ОГ и композитов в виде суспензий измеряли методом лазерного доплеровского электрофореза (LDV) на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания).

ИК-спектры измеряли на Фурье-спектрометре (FTIR) ИнфраЛум ФТ-08 (Люмэкс, Россия) в диапазоне волновых чисел 500–4000 см^{–1}. Перед измерениями образцы гидрозолей алмазов, ОГ и гибридных структур сушили под вакуумом в эксикаторе (5 суток) до достижения постоянной массы, затем смешивали с порошком КВг в соотношении 1 : 100.

Образцы алмазов и ОГ были аттестованы с помощью рентгеноструктурного анализа, подтвердившего их однофазный состав и структурные характеристики, при использовании дифрактометра Bruker D2 PHASER (Bruker AXS, Германия) в вертикальной геометрии Брэгга-Брентано, оснащенного

Таблица 1. Исходные ($C_{\text{IGO}}, C_{\text{IDND}}$) и конечные ($C_{\text{FGO}}, C_{\text{FDND}}$) концентрации компонентов (ОГ, алмазов) и всей твердой фазы ($C_{\text{IT}}/C_{\text{FT}}$) образцов

Образец	$C_{\text{IGO}}/C_{\text{FGO}}$, масс. %	$C_{\text{IDND}}/C_{\text{FDND}}$, масс. %	$C_{\text{IT}}/C_{\text{FT}}$, масс. %
1, ОГ	1.2/1.2	–	1.2/1.2
2, ОГ+DNDZ–	1.8/1.35±0.37	3.9/1.05±0.26	5.7/2.4
3, ОГ+DNDZ+	1.8/1.80±0.03	3.3/0.60±0.03	5.1/2.4

полупроводниковым линейным (1D) позиционно-чувствительным детектором (PSD) LYNXEYE с углом раскрытия 5° . Использовали Cu-K α -излучение рентгеновской трубки с анодом Cu, монохроматизированным Ni-фильтром (длина волны $\lambda = 0.1541$ нм). Дифрактограммы измеряли в симметричном режиме сканирования $\theta-2\theta$, когда образец вращался вокруг оси держателя образца, совпадающей с осью дифрактометра гониометра, для снижения влияния возможного эффекта преимущественной ориентации кристаллитов. Для корректировки рентгенограмм делали дополнительные измерения на порошковом рентгеновском стандарте Si640d (NIST, США).

Морфология чистого ОГ и материала бинарных смесей была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В ПЭМ-экспериментах для наблюдения сборок ОГ и алмазов в высушенных дисперсиях применяли аналитический просвечивающий электронный микроскоп Zeiss Libra 200FE (Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии» Ресурсного парка СПбГУ). В процессе пробоподготовки водную суспензию исследуемых частиц разбавляли этиловым спиртом и выдерживали в ультразвуковой ванне (2 мин.) до однородного состояния. Затем 1 мкл полученного коллоидного раствора при помощи микродозатора перенесли на ультратонкую углеродную мембрану на медном каркасе (ТЕМ сетка), предварительно подготовленную путем травления в кислородной плазме для уменьшения ее толщины. Сразу после нанесения коллоидного раствора ТЕМ сетку подвергали сушке в подвешенном состоянии под действием направленного потока воздуха. Сканирование проб производили при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Структуру и упорядочение частиц в дисперсии ОГ и бинарных системах ОГ с алмазами изучали методом МУРН (спектрометр ЮМО, Реактор ИБР-2, ОИЯИ, Дубна) [48–50]. Измеряли распределения интенсивности нейтронов, рассеянных образцами под малыми углами (θ), в диапазоне переданных импульсов $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.05-9.0$ нм $^{-1}$ для спектра падающих на образец нейтронов (длины волн $\lambda \sim 0.05-0.8$ нм) [49]. Для калибровки данных использовали стандартный образец ванадия, который рассеивал нейтроны не когерентно. Первичная обработка спектров с вычитанием фона и нормализацией на данные для стандарта с использованием программного комплекса SAS [50] позволила получить сечения рассеяния образцов $\sigma(q) = d\Sigma(q)/d\Omega$ в абсолютных единицах (см $^{-1}$) в расчете на единичные телесный угол Ω и объем образца (см 3) в зависимости от переданного импульса (q). Далее применяли общую методологию обработки данных МУРН и физическое моделирование исследуемых объектов с учетом их контрастов при рассеянии нейтронов [51, 52].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектроскопия

Образование гибридных структур ОГ с алмазами установлено первоначально по данным ИК-спектроскопии из сравнения спектров для частиц ОГ и объектов в бинарных дисперсиях, содержащих добавки алмазов DNDZ– DNDZ+ (рис. 1).

В ИК-спектре ОГ (рис. 1) видны полосы (2920; 2851 см $^{-1}$) симметричных и асимметричных валентных колебаний связей в CH $_2$ группах. Интенсивная полоса (2500–3700 см $^{-1}$) включает вклады колебаний связей в группах C–OH, COOH и молекулах H $_2$ O [53, 54]. Пики (3380; 3260 см $^{-1}$) могут быть отнесены к валентным модам связей C–H и O–H [55]. Плечо с волновым числом 3565 см $^{-1}$ отражает колебания связей C–OH в карбоксилах. В интервале волновых чисел 1700–1850 см $^{-1}$ детектировались валентные колебания связи C=O (1730 см $^{-1}$, 1820 см $^{-1}$) [56–58]. Интенсивная полоса 1629 см $^{-1}$ включает вклад колебаний C=C связей и деформационных колебаний молекул адсорбированной воды. В интервале 1365–1415 см $^{-1}$ лежат характеристические полосы деформационных колебаний гидроксильных, карбоксильных и углеводородных групп [53, 54], а при числах 950–1300 см $^{-1}$ детектируются колебания кислородсодержащих функциональных групп. Пик 1224 см $^{-1}$ следует отнести к валентным модам связей C–C, C–O–C, C–O [53, 54, 59–62]. Полоса 1281 см $^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей C–O, O–C–O [54, 60]. Пик в позиции 1091 см $^{-1}$ может описывать колебания связей C–OH [53, 62], C–O группах C–O–C, O–C–C [59, 63]. Плечо с волновым числом 995 см $^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям вне плоскости связей C–O–C, O–H [55, 62, 64, 65]. Слабые полосы в интервале 500–600 см $^{-1}$ характерны для изгиба C–H связей [60]. К изгибным колебаниям связей C–H, C–C–O относятся полосы 705 и 828 см $^{-1}$ [61, 66].

Связывание GO с DNDZ+ алмазами привело к спектральным изменениям (рис. 1), причем без проявления резонансов, характерных для алмазов, восстановленных в потоке водорода с увеличением количества C–H связей и удалением большинства кислородсодержащих групп с поверхности частиц. У комплекса поглощение в полосе валентных колебаний (2500–3700 см $^{-1}$) связей C–OH, COOH, H $_2$ O [53, 54] снизилось втрое, характеристические пики стали менее выраженными (2937; 3233; 3380; 3585 см $^{-1}$), а в интервале 700–900 см $^{-1}$ не проявились полосы изгибных колебаний связей C–H, C–C–O (705; 828 см $^{-1}$) [61, 66]. Ослабели перекрывающиеся полосы 1300–1400 см $^{-1}$ деформационных колебаний гидроксильных, карбоксильных групп и углеводородных групп [53, 54], полоса (1630 см $^{-1}$) валентных колебаний C=C связей и деформационных колебаний молекул адсорбированной воды, уменьшился пик

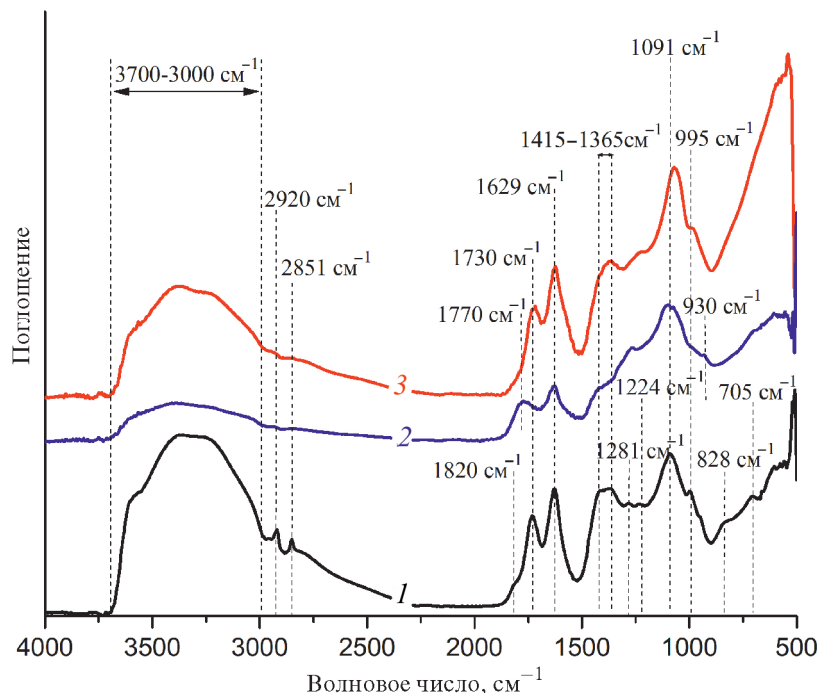


Рис. 1. ИК-спектры для ОГ (1) и гибридных структур ОГ с алмазами DNDZ– (2) и DNDZ+ (3).

1719 cm^{-1} , исчезло плечо (1820 cm^{-1}) колебаний связи C=O [56–58]. Образование комплексов ОГ+DNDZ+ выразилось в демпфировании колебательных мод ОГ.

У комплекса ОГ+ДНАЗ– (рис. 1) спектр при волновых числах 3000–4000 cm^{-1} мало отличается от данных для ОГ+DNDZ+. Наличие алмазов ДНАЗ– подтверждается полосой 1770 cm^{-1} , отражающей колебания связи C=O в карбоксилах на поверхности алмазов. У алмазов и ОГ полоса 1415 cm^{-1} характеризует деформационные колебания C–O–H в группах –COOH и O–H в плоскости связей. Пик (1264 cm^{-1}), кроме указанных мод для ОГ, может относиться к C–O валентным колебаниям карбоксилов, для которых детектируется также полоса 930 cm^{-1} колебаний вне плоскости O–H связи.

Полученные данные ИК-спектроскопии (рис. 1) свидетельствуют о формировании гибридных частиц ОГ с алмазами обоих типов с разными знаками поверхностного потенциала. Последующие структурные исследования показали значительные различия в структурах тех и других бинарных комплексов.

Просвечивающая электронная микроскопия образцов

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) на высушенной разбавленной водной дисперсии ОГ (образец 1) показала, что частицы ОГ являются сплошными с незначительным количеством структурных дефектов, имеют плоскую конформацию и способны образовывать складки (рис. 2а). В бинарных дисперсиях наблюдали частицы из ОГ и плоских агрегатов в виде монослоев частиц алмазов размером ~ 5 нм (рис. 2б, в), что свидетельствовало

о связывании алмазов DNDZ– и DNDZ+ с листами ОГ. Более детальная информация о сборках была получена из данных рассеяния нейтронов.

Рассеяние нейтронов в водных дисперсиях оксида графена и его смесях с алмазами

Данные МУРН демонстрируют сходство в поведении дифференциальных сечений рассеяния $\sigma(q)$ в дисперсиях (образцы 1–3) при 20°C в зависимости от переданного импульса $q = 0.06\text{--}9.0$ nm^{-1} (рис. 3).

В дисперсии ОГ (образец 1) сечение во всем диапазоне импульсов снижается по закону $\sigma(q) \sim q^{-2}$, характерному для тонких плоских объектов – листов (сборок) ОГ (рис. 3). В бинарных системах (образцы 2, 3) данные подчиняются подобным зависимостям только ниже точки $q^* \sim 1$ $\text{nm}^{-1} \sim 2\pi/d_p$, сопряженной диаметру алмазов ($d_p \sim 4.5$ нм). При $q \geq q^*$ наблюдается закон Порода $\sigma(q) \sim q^{-4}$, когда доминирует рассеяние от частиц с резкими границами, т.е. от алмазов и возможно коагулированного ОГ (рис. 3). Чтобы выявить структурные особенности систем, обусловленные взаимодействиями, контактами, корреляциями частиц (листами ОГ, алмазами, сборками ОГ и алмазов) на масштабах $R \sim 2\pi/q \sim 1\text{--}100$ нм, данные анализировали в представлении Кратки $q^2\sigma(q)$ (рис. 4, 5).

В образцах на кривых рассеяния видны характерные пики в позициях $q \approx 6.3; 6.0; 7.1$ nm^{-1} , отражающие контакты между листами ОГ на расстояниях $\delta = 2\pi/q \approx \approx 1.0; 1.1; 0.9$ нм (рис. 4). В дисперсии ОГ значение $\delta = L_t + 2\delta_w$ складывается из толщин листа L_t и двойного гидратного слоя $\delta_w = (M_w/\rho_w N_A)^{1/3} \approx 0.3$ нм

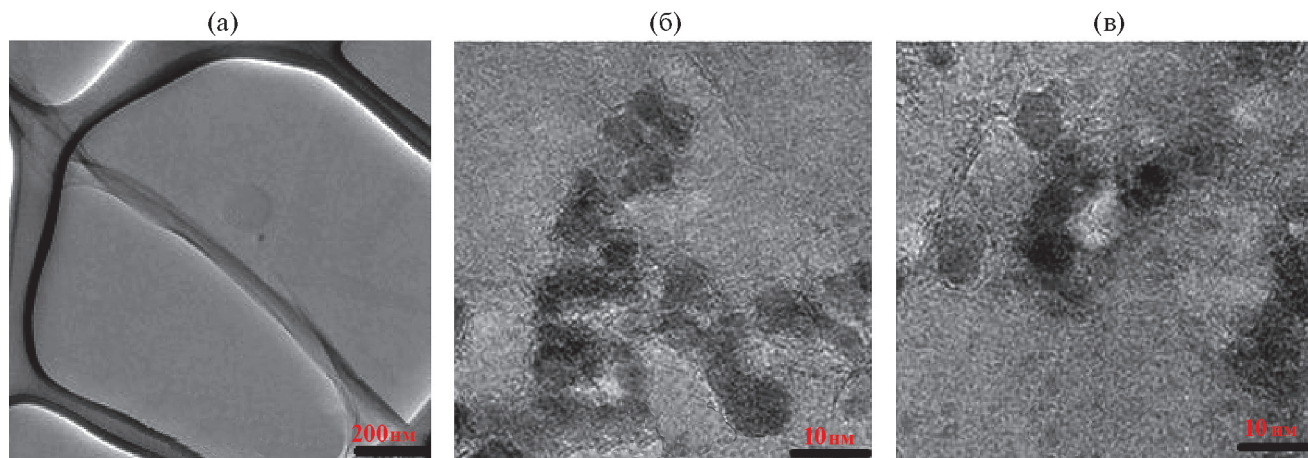


Рис. 2. Изображения листов ОГ (а) и его композитов с алмазами DNDZ– (б) и DNDZ+ (в) по данным ПЭМ.

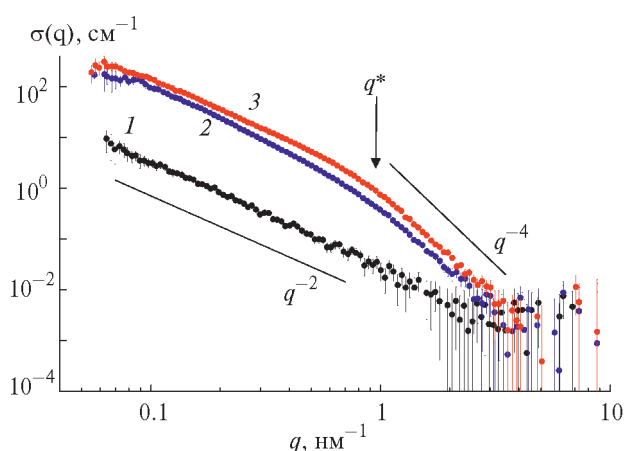


Рис. 3. Импульсные зависимости сечений рассеяния нейтронов $\sigma(q)$ в дисперсиях ОГ (1) и системах ОГ+DNDZ– и ОГ+DNDZ+ на водной основе (2, 3). Прямыми линиями показано поведение сечений $\sigma(q) \sim q^{-2}$ и q^{-4} . Отмечена точка кроссовера (q^*).

(N_A – число Авогадро) согласно плотности (ρ_w) и молекулярной массе (M_w) воды. Отсюда для листа ОГ получается оценка толщины $L_t = \delta - 2\delta_w \approx 0.4$ нм. В дисперсии ОГ алмазы по-разному влияют на контактное расстояние. При наличии частиц DNDZ– с отрицательным потенциалом (образец 2) расстояние $\delta \approx 1.1$ нм больше невозмущенного значения $\delta \approx 1.0$ нм, что указывает на связывание алмазов с листами ОГ, когда их отрицательный заряд увеличивается, а взаимное отталкивание усиливается. Положительно заряженные алмазы DNDZ+, притягивая к себе листы ОГ, способствуют их сближению на расстояние $\delta \approx 0.9$ нм меньше исходного.

Наряду с прямыми контактами (рис. 4), в дисперсиях обнаружены корреляции листов ОГ на большем расстоянии $\delta_{ef} = 2\pi/q \approx 2$ нм, согласно позиции пика, $q \approx 3$ нм⁻¹, на кривых сечений (рис. 5), что указывает на контакты волнистых участков поверхности листов с эффективным поперечным размером $\delta_{ef} > L_t$. Эффект наиболее выражен в дисперсии ОГ (образец 1) без

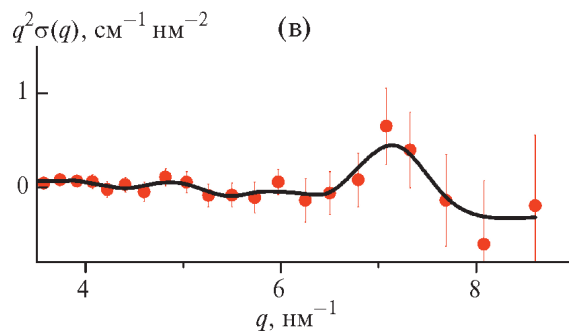
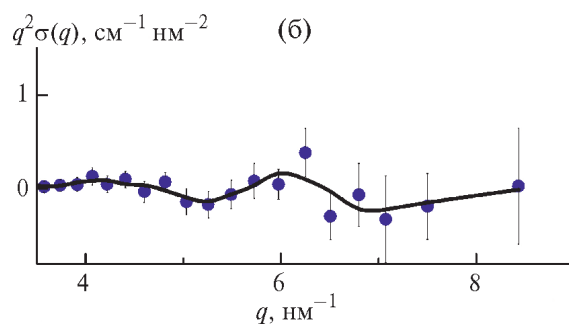
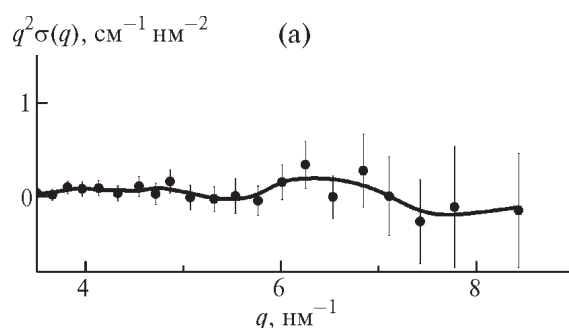


Рис. 4. Данные в представлении Кратки для дисперсии ОГ (а) и бинарных систем с алмазами DNDZ– и DNDZ+ (б, в) при импульсах $q > 3$ нм⁻¹. Линии – сплайн-функции экспериментальных данных.

других заметных особенностей в поведении сечения (рис. 5а) и менее проявлен в бинарных дисперсиях, где доминируют взаимодействия ОГ с алмазами (рис. 5б, в).

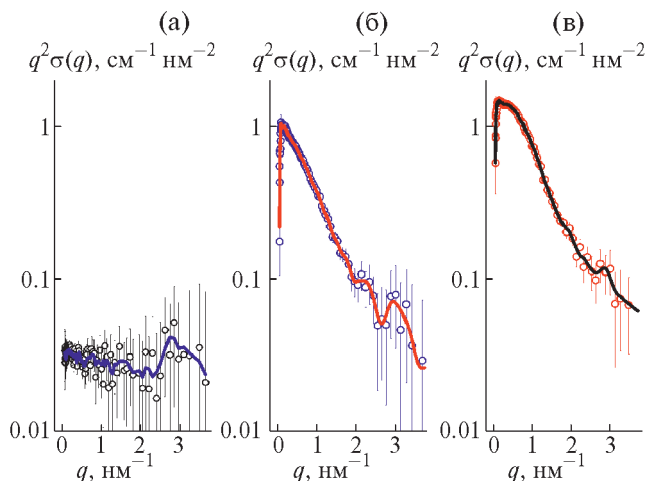


Рис. 5. Данные в представлении Кратки для дисперсии ОГ (а) и бинарных систем с алмазами DNDZ– и DNDZ+ (б, в) при импульсах $q \leq 3 \text{ nm}^{-1}$. Линии – сплайн-функции экспериментальных данных.

Данные для бинарной дисперсии (образец 2) демонстрируют дополнительный пик ($q \approx 2 \text{ nm}^{-1}$) (рис. 5б), отвечающий расстоянию между листами ОГ $\delta_L \approx 2\pi/q \approx 3 \text{ nm}$, сопоставимому с диаметром частицы алмаза. Следовательно, алмазы DNDZ– связывают листы, сближая их в среднем на расстояние $\sim \delta_L$ (рис. 5б). Такая интеграция проявляется сильнее в дисперсии с разноименно заряженными компонентами (образец 3) ввиду их взаимного притяжения. Об этом свидетельствует значительный прирост сечения в области $q \leq 1 \text{ nm}^{-1}$ (рис. 5в), обусловленный образованием сборок, когда ОГ покрывает алмазы DNDZ+, так что поперечный размер сборок превышает их диаметр. При этом происходит изгиб листов, охватывающих алмазы, поэтому в образце 3 латеральный размер сборок ($\sim 40 \text{ nm}$) меньше чем в образце 2 ($\sim 70 \text{ nm}$) согласно позициям максимумов главных пиков ($0.15; 0.11 \text{ nm}^{-1}$) (рис. 5б, в).

Проведенное сопоставление результатов дает качественное представление о механизмах структурирования ОГ и его дисперсий с разными типами алмазов. Количественная информация следует из анализа данных с использованием модельных функций рассеяния (рис. 6).

В области $q < q^*$ сечения следуют общей зависимости

$$\sigma(q) = (A_F/q^2) \cdot \exp\left[-(qr_{gt})^2\right] \quad (1)$$

с параметрами аппроксимации (A_F , r_{gt}), приведенными в табл.2.

Согласно данным (рис. 6) при переходе от дисперсии ОГ к бинарным системам поведение сечений $\sim q^{-2}$ сохраняется, но поперечный размер (r_{gt}) и рассеивающая способность (A_F) наблюдаемых

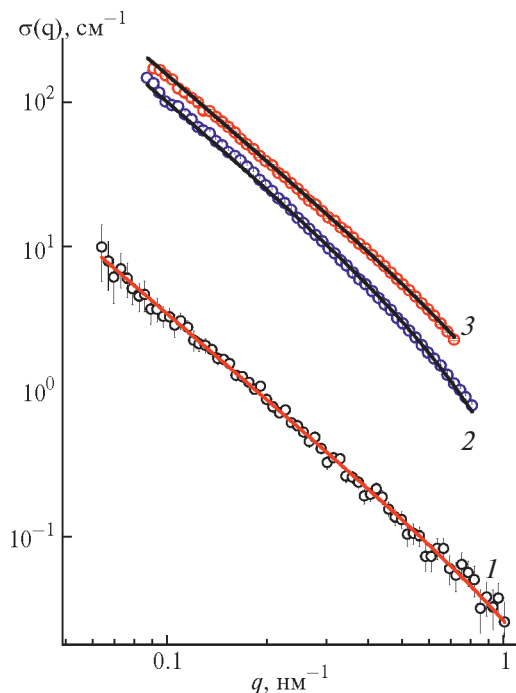


Рис. 6. Аппроксимация сечений рассеяния $\sigma(q)$ при импульсах ниже точки кроссовера в дисперсии ОГ (данные 1) и водных смесях ОГ с алмазами DNDZ– и DNDZ+ (данные 2 и 3) функцией (1)

частиц возрастают при степени увеличения до двух и пятидесяти раз соответственно (табл. 2). Несмотря на сильные различия характеристик, частицы в образцах имеют общую планарную геометрию и малый поперечный размер ($r_{gt} \leq 1 \text{ nm}$). Тот факт, что в бинарных дисперсиях он вдвое ниже радиуса алмаза $d_p/2 = 2.25 \text{ nm}$, означает формирование в них плоских сборок из листов ОГ, скрепленных алмазами, чему благоприятствует удельная площадь поверхности ОГ ($2418 \text{ m}^2/\text{г}$) [67] вшестеро выше, чем у алмазов ($\sim 400 \text{ m}^2/\text{г}$) [35]. Ранее [38], в водных дисперсиях наблюдали гибридные структуры ОГ с агрегатами алмазов, которые вообще склонны объединяться в цепные структуры за счет притяжения между разноименно заряженными гранями [36, 68, 69]. В данных экспериментах, при тонком диспергировании ОГ в воде (рис. 6, табл. 2), алмазы (агрегаты) внедряются между листами ОГ. Алмазный монослой связывает их посредством электростатических сил, гидрофобных взаимодействий, ионных групп (H, OH, COOH), т.е. образуются сборки с поперечным радиусом инерции $r_{gt} \leq R_d/2$. Альтернативный вариант без интеркаляции – листы, с обеих сторон покрытые алмазами, противоречит данным (табл. 2). Тогда при той же пропорции компонент поперечный размер наблюдаемых объектов (листов с алмазами) был бы вдвое выше, $r_{gt} \sim R_d$. С учетом этих соображений последующий анализ данных для ОГ исходного и интеркалированного алмазами основывался на модели планарных частиц (тонких дисков).

Рассеяние нейтронов на дисперсии ОГ

Данные для дисперсии ОГ (рис. 6) подчинялись модельной функции (1) с параметрами (A_F , r_{gt}), указанными в табл. 1. Функция (1) представляет собой сечение $\sigma(q) = \sigma_0 F^2(q)$, где $\sigma_0 = \sigma(q \rightarrow 0)$ – его предел при малых импульсах. Использован квадрат форм-фактора дисков $F^2(q) = [2/(qR_d)^2] \exp[-(q\delta_d)^2/12]$ толщиной много меньше радиуса ($\delta_d \ll R_d$) при $qR_d \gg 1$, $q\delta_d \ll 1$. Здесь первый множитель характеризует рассеяние в пределе тонких дисков, $[2 - J_1(2qR_d)/(2qR_d)]/(qR_d)^2 \approx 2/(qR_d)^2$, $qR_d \gg 1$, второй множитель, $\exp[-(q\delta_d)^2/12]$, учитывает их поперечный радиус инерции $r_{gt} = \delta_d/\sqrt{12}$ [51, 52].

Отсюда ясно, каким образом измераемый параметр $A_F = 2\sigma_0/R_d^2 = 2\pi(\Delta K)^2 \phi \delta_d$ связан с сечением рассеяния $\sigma_0 = (\Delta K)^2 \phi \delta_d$ на частицах в форме дисков с каждый объемом $\phi \delta_d R_d^2$ с учетом их фактора контраста (ΔK) и объемной доли (ϕ) в дисперсии. Значение A_F (табл. 2), как и величина r_{gt} , может служить для определения толщины частиц, $\delta_d = r_{gt} \sqrt{12} = A_F/2\pi(\Delta K)^2 \phi$. Здесь важно учитывать, что экспериментальные параметры (r_{gt} , A_F) содержат также информацию о контактах листов ОГ и отклонениях их геометрии от плоской.

Согласно данным при больших импульсах (рис. 4), листы ОГ контактируют на минимальном расстоянии ~ 1 нм, что соответствует их толщине $L_t \sim 0.4$ нм близкой к оценке $L_t = 2/(S_{sp}\rho_{go}) = 0.46$ нм из плотности и удельной площади поверхности ОГ ($\rho_{go} = 1.8$ г/см³, $S_{sp} = 2418$ м²/г) [67], подтвержденной данными АСМ [70]. В приближении однородного слоя лист имеет поперечный радиус инерции атомного масштаба, $r_{gt} = L_t/\sqrt{12} \approx 0.13$ нм. Это вчетверо меньше измеренного значения $r_{gt} = 0.54$ нм (табл. 2). Ему соответствует слой толщиной $L_F = r_{gt} \sqrt{12} \approx 1.87$ нм $> L_t$. Такое значение L_F может быть связано как с агрегацией, так и с волнистостью листов.

Контакты частиц ОГ при сближении на расстояние $\delta_{ef} \approx 2$ нм $\approx L_F$, действительно, регистрировались (рис. 5). Выяснить, что представляют собой эти частицы, позволяет параметр $A_{F1} = 2\pi(\Delta K_{go})^2 \phi_1 L_1 = 0.0327$ см⁻¹ нм⁻² (табл. 2). Он зависит от фактической толщины частицы L_1 , фактора ее контраста в воде ΔK_{go} , объемной доли $\phi_1 = C_{1go}/\rho_{go} = 0.00667$ при массовой концентрации $C_{1go} = 1.2\%$ и плотности $\rho_{go} = 1.8$ г/см³ [67]. Для ОГ значение $\Delta K_{go} = [K_{go} - K_w] = 5.732 \cdot 10^{10}$ см⁻¹ рассчитано из плотности длины когерентного рассеяния $K_{go} = b_m/v_m$ для суммы длин рассеяния ядер С₂О-группы, $b_m = 2b_C + b_O$, с атомным весом A_{C2O} и объемом $v_m = A_{C2O}/(\rho_{go} N_A)$, где N_A – число Авогадро, за вычетом плотности длины рассеяния для воды $K_w = -0.56 \cdot 10^{10}$ см⁻² [71]. Как выяснилось, фактическая толщина пленки ОГ составила ~ 2 атомных диаметра, $L_1 = A_{F1}/2\pi\phi_1(\Delta K_{go})^2 = 0.24 \pm 0.01$ нм, т.е. соответствовала остоу листа ОГ без поверхностных групп. Таким образом, ОГ находился в воде в виде гофрированных листов с отклонением от центральной плоскости на расстояние $\sim L_F/2 \sim 1$ нм.

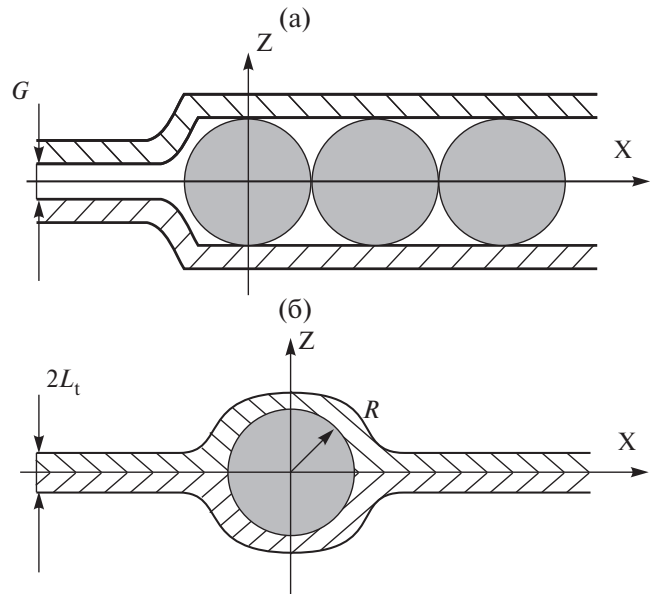


Рис. 7. Сборки ОГ с алмазами DND Z– и DND Z+ (а, б). Обозначения: G – зазор между листами ГО, $2L_t$ – толщина слоя листов, R – радиус частицы алмаза.

Структуры дисперсий ОГ с алмазами по данным рассеяния нейтронов

Как отмечалось выше, в бинарных системах у частиц параметр $r_{gt} \sim 1$ нм, в 1.5–2 раза выше, чем в дисперсии ОГ (табл. 2). Их поперечный размер $r_{gt} \sqrt{12} \sim d_p$ сопоставим с диаметром частиц алмаза, и, следовательно, это листы ОГ, связанные через слой алмазных частиц (рис. 7). Толщина таких сборок зависит от пропорции и упаковки компонентов, и в образце 2 она выше, чем в образце 3, ввиду взаимного отталкивания компонентов (табл. 2).

В качестве альтернативы выбранной модели (рис. 7) рассматривали водную смесь компонентов с функцией рассеяния $\sigma(q) = A_{go}/q^2 + A_d/q^{D_{fd}}$, где первое слагаемое относилось к ОГ, второе – к алмазным агрегатам с фрактальной размерностью $D_{fd} \sim 2.3$ как у аналогичных структур в воде [36, 68, 69]. Данные для образца 2 сильнее, чем для образца 3, отклонялись от закона рассеяния $\sim 1/q^2$ (рис. 5), поэтому анализировали кривую сечения для образца 2, приближая ее аддитивной функцией рассеяния в интервале $q = 0.08–0.8$ нм⁻¹. Однако параметр A_d оказался отрицательным. Следовательно, образец 2 не содержал свободных агрегатов. Таким образом, модель интеркаляции нашла подтверждение.

Структуру частиц в бинарных дисперсиях определяли в рамках моделей (Рис. 7) с помощью характеристик (A_F , r_{gt}), найденных из данных при $q < q^*$, и параметров сечений при $q > q^*$ (Рис. 8), когда вклады компонент разделялись,

$$\sigma(q) = A/q^2 + B/q^4. \quad (2)$$

Таблица 2. Параметры аппроксимации данных функциями (1, 2)

Образец	$A_F, \text{см}^{-1}\text{нм}^{-2}$	$R_{gt}, \text{нм}$	$A, \text{см}^{-1}\text{нм}^{-2}$	$B, \text{см}^{-1}\text{нм}^{-4}$
1, ОГ	0.0327 ± 0.0004	0.54 ± 0.07	0.024 ± 0.002	—
2, ОГ+DNDZ–	0.96 ± 0.01	1.10 ± 0.02	0.027 ± 0.007	0.33 ± 0.02
3, ОГ+DNDZ+	1.47 ± 0.01	0.71 ± 0.01	—	0.75 ± 0.01

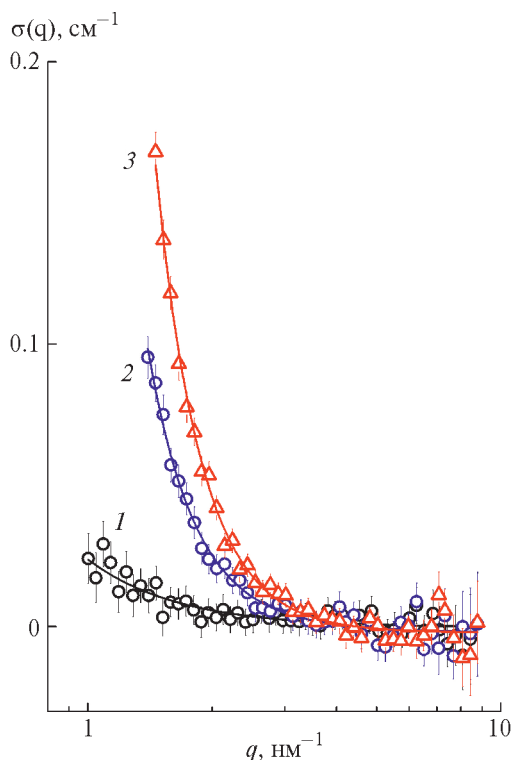


Рис. 8. Аппроксимация сечений рассеяния $\sigma(q)$ водных дисперсий ОГ (1) и его смесей (2, 3) с алмазами DNDZ– и DNDZ+ функцией (2) при больших импульсах.

Здесь коэффициенты A , B характеризуют рассеяние от планарных и глобулярных фракций в дисперсиях (табл. 2).

В образце 1 глобулярные структуры отсутствовали ($B_1 = 0$), наблюдалось рассеяние от фрагментов листов ОГ по закону A_1/q^2 (рис. 8, табл. 2).

В образце 2 детектировали рассеяние от планарных (ОГ) и глобулярных (DNDZ–) частиц (рис. 8, табл. 2). Доли ОГ ($C_{FGO} = C_{2go}$) и алмазов ($C_{FDND} = C_{2d}$) в общей концентрации $C_{FT} = C_t = C_{2go} + C_{2d} = 2.4$ масс. % составили: $C_{2go} = C_{igo}(A_2/A_1) = 1.35 \pm 0.37$ масс. %, $C_{2d} = C_t - C_{2go} = 1.05 \pm 0.37$ масс. % (табл. 1). При этом расчетный коэффициент $B_{2c} = 2\pi S_{2d}(\Delta K_d)^2 = 0.37 \text{ см}^{-1}\text{нм}^{-4}$, пропорциональный площади поверхности алмазов (S_{2d}) вполне соответствовал измеренному значению (табл. 2), что повысило точность определения $C_{FDND} = C_{2d} = 1.05 \pm 0.26\%$ (табл. 1).

В образце 2 эффективная толщина сборок $L_2 = r_{gt2} \cdot \sqrt{12} = 3.81 \pm 0.07 \text{ нм} \leq d_p$, оцененная

из поперечного радиуса инерции $r_{gt2} = 1.10 \pm 0.02 \text{ нм}$ как для однородного слоя, была меньше диаметра алмазов в согласии с моделью (рис. 7а). В ней зазор между листами варьировался в плоскости сборки от диаметра алмазов $d_p = 4.5 \text{ нм}$ в областях с агрегатами до значения $G = 2.1 \pm 0.1 \text{ нм} < d_p$ на свободных участках.

В сборках при плотной упаковке алмазных частиц в агрегатах на одну алмазную частицу с каждой стороны приходилась площадь листа $s_1 = \pi R^2/\beta$ с учетом коэффициента заполнения поверхности $\beta = 0.906$ проекциями частиц радиусом R на плоскость листа. Суммарно у агрегатов площадь покрытия по обе стороны сборок составила $S_d = 2s_1 N_d$ при количестве алмазов $N_d = C_{2d}/(\rho_d v_d) = 6.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, заданной концентрацией C_{2d} , плотностью $\rho_d = 3.5 \text{ г/см}^3$, объемом алмаза $v_d = (4\pi/3) R^3 = 48 \text{ нм}^3$. Свободную площадь ОГ по обе стороны сборок $S_F = S_t - S_d$ находили из полной односторонней площади ОГ, $S_t = (1/2) C_{2go}/(\rho_{go} L_t)$ за вычетом S_d при известной концентрации C_{2go} , плотности ρ_{go} , толщине L_t листов ОГ.

Для сборки (рис. 7а) с расчетными факторами нейтронного контраста для ОГ и алмазов, $\Delta K_{go} = 5.73 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и $\Delta K_d = 12.23 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, относительно легкой воды, расстоянием между листами ($2R = d_p$) на участках с агрегатами и зазором (G) на свободных участках вычислили квадрат поперечного радиуса инерции для плотности длины рассеяния

$$r_{gtm}^2 = (2/V_s) \int \Delta K(z, \rho) z^2 dv = (I_1 + I_2 + I_3)/V_s. \quad (3)$$

Интегрировали квадрат поперечной координаты (z) элемента сборки объемом (dv) с весом фактора контраста $\Delta K(z, \rho)$, зависящего от поперечной координаты z и радиуса $\rho(x, y)$ в плоскости, по половине сборки симметричной относительно центральной плоскости ($z = 0$) (рис. 7а) для ОГ на свободных участках (I_1) и в области покрытия (I_2), для алмазов (I_3), $I_1 = (2/3) \Delta K_{go} S_F [(L_t + G/2)^3 - (G/2)^3]$, $I_2 = (2/3) \Delta K_{go} S_d [(R + L_t)^5 - R^5]$, $I_3 = (1/5) \Delta K_d R^5 v_d N_d$. Сумму интегралов нормировали на величину $V_s = \int \Delta K(z, \rho) dv = 2\Delta K_{go} S_t L_t + \Delta K_d v_d N_d$.

Из (3) для измеренного значения $r_{gt}^2 = 1.21 \pm 0.04 \text{ нм}^2$ определили зазор $G = 2.1 \pm 0.1 \text{ нм}$ между листами ОГ на свободных участках сборок (рис. 7а). В приближении однородного слоя такие сборки имели эффективную толщину $L_2 = r_{gt} \sqrt{12} = 3.81 \pm 0.07 \text{ нм}$, на 30% меньше своего габаритного размера $L_{2max} = (d_p + 2L_t) = 5.4 \text{ нм}$. В дисперсии при

сближении на расстояние $L_{2\max}$ сборки могли формировать кластеры с некоторым числом агрегации (n_2).

Это число оценивали из коэффициента $A_{F2} = 2(\Delta K_2)^2 \varphi_2 n_2 (V_{2A}/R_{2A}^2)$. Он включал фактор контраста (ΔK_2), объемную долю (φ_2), число (n_2) сборок в кластере, объем сборки (V_{2A}), нормированный на квадрат ее радиуса (R_{2A}). Из расчетного отношения $V_{2A}/R_{2A}^2 \approx 10.5$ нм получается эффективная толщина сборки $L_{2A} = (V_{2A}/\pi R_{2A}^2) \approx 3.3$ нм в приближении однородного круглого диска, что на 13% меньше оценки $L_{2g} = r_{gt2} \cdot \sqrt{12} = 3.81 \pm 0.07$ нм через поперечный радиус инерции. Следует пояснить, что величина L_{2A} , найденная для распределения компонент (концентрации C_{2go}, C_{2d}) с разными факторами контраста в сборке при учете дистанции между листами, покрывающими алмазы, зазора между листами на свободных участках ($G = 2.1 \pm 0.1$ нм), является более точным приближением, чем грубая оценка $L_{2g} = r_{gt2} \cdot \sqrt{12}$ для слоя однородного материала.

Число агрегации $n_2 \approx 2.0$ оценили из параметра $A_{F2} = 2\pi(\Delta K_2)^2 \varphi_2 (n_2 L_{2A})$ (табл. 2), зависевшего от объемной доли $\varphi_2 = (G + 2L_t)S_F + 2(R + L_t)S_d = 0.027$, фактора контраста сборок $\Delta K_2 = [\Delta K_{go} C_{2go}/\rho_{go} + \Delta K_d C_{2d}/\rho_d]/\varphi_2 = 2.94 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Одноименно заряженные компоненты (ОГ, DNDZ-) формировали планарные сборки из двух листов ОГ, связанных через частицы алмаза, при сближении листов на свободных участках с зазором порядка величины радиуса алмаза. Сборки были хорошо диспергированы в воде и слабо агрегированы в виде пар.

Структурирование было сильно выражено в образце 3 с разноименно заряженными частицами ОГ и DNDZ+. Компоненты взаимно притягивались, что вело к коагуляции, когда при высоких импульсах сечение следовало закону $\sim B_3/q^4$, рассеяния характерного для ОГ не наблюдалось ($A_3 = 0$) (рис. 8, табл. 2). В этих условиях ОГ плотно покрывал алмазы согласно модели сборок (Рис. 7б). В них алмазы были заключены в сферические оболочки из ОГ, каждая площадью $4\pi(R+L_t/2)^2$, объемом $v_c = 4\pi L_t(R+L_t/2)^2$ при общей массе покрытия $C_{3gd} = [4\pi L_t(R+L_t/2)^2 \rho_{go}] N_d = C_{2d}(\rho_{go}/\rho_d)[3L_t(R+L_t/2)^2/R^3] = C_{3d} \cdot k_c$ пропорциональной доле алмазов с коэффициентом $k_c = 0.383$. Здесь число алмазных частиц $N_d = C_{3d}/(\rho_d v_d)$ было задано их содержанием C_{3d} , плотностью $\rho_d = 3.5 \text{ г/см}^3$, объемом частицы $v_d = 48 \text{ нм}^3$.

Правомерность модели (рис. 7б) подтверждена соответствием измеренного коэффициента B_3 (табл. 2) расчетному значению $B_{3c} = B_{3cd} + B_{3goa}$ – сумме вкладов от алмазов в тонких оболочках ОГ и коагулированного ОГ из соединенных листов

$$B_{3cd} = 8\pi^2 R^2 [(\Delta K_d - \Delta K_{go})^2 + (\Delta K_{go})^2 (1 + L_t/R)^2 + 2\Delta K_{go}(\Delta K_d - \Delta K_{go})(1 + L_t/R)] N_d, \quad (4)$$

$$B_{3goa} = 2\pi S_{goa} (\Delta K_{go})^2.$$

Здесь $S_{goa} = S_{tc} - S_{gd}$ – площадь внешней поверхности сборок для ОГ вне оболочек, $S_{tc} = C_{2go}/(\rho_{go} L_t)$ и $S_{gd} = 4\pi(R + L_t/2)^2 N_d$ – односторонние общие площади коагулировавших листов и фрагментов ОГ в оболочках.

Величины $B_{3cd} = 0.37 \text{ см}^{-1} \text{ нм}^{-4}$, $B_{3goa} = 0.39 \text{ см}^{-1} \text{ нм}^{-4}$ вычислили для концентраций ОГ и алмазов, $C_{FGO} = C_{3go} = 1.80 \pm 0.03\%$, $C_{FDND} = C_{3d} = 0.60 \pm 0.03\%$, найденных ниже из анализа данных при $q = 0.08 - 0.8 \text{ нм}^{-1}$ (Табл. 2). Коэффициент $B_{3c} = 0.77 \text{ см}^{-1} \text{ нм}^{-4}$ хорошо согласуется с измеренным значением $B_3 = 0.75 \pm 0.01$, что свидетельствует о справедливости модели (табл. 2).

Детальную информацию получили из данных (рис. 6), приближенных функцией (1) с параметрами (A_{F3}, r_{gt3}) (табл. 2). В сравнении с частицами ОГ+DNDZ-, рассеивающая способность (A_{F2}) плотных сборок ОГ+DNDZ+ была в полтора раза выше при поперечном радиусе инерции r_{gt3} и эффективной толщине $L_{A3} = r_{gt3} \cdot \sqrt{12} = 2.47 \pm 0.05$ нм меньшими на 30% (рис. 7б).

Для сборок (рис. 7б) рассчитали квадрат поперечного радиуса инерции через интегралы In_{1-4} по структурным элементам сборки с известными факторами контраста,

$$r_{gtc}^2 = (2/V_s) \int \Delta K(z, \rho) z^2 dv = In_1 - In_2 + In_3 + In_4 / [Y + (\Delta K_d / \Delta K_{go})] \quad (5)$$

где $Y = (C_{3go}/C_{3d})(\rho_d/\rho_{go})$ – отношение объемов компонент,

$$In_1 = Y(L_t^2/3), In_2 = (L_t^3/R)(1 + L_t/2R)^2, In_3 = (R^2/5)(1 + L_t/R)^5, In_4 = (R^2/5)[(\Delta K_d/\Delta K_{go}) - 1].$$

Из (5) для измеренного $r_{gt}^2 = 0.50 \pm 0.1 \text{ нм}^2 = r_{gtc}^2$ был найден параметр $Y = 5.85 \pm 0.36$, отношение $C_{3go}/C_{3d} = 3.01 \pm 0.19$ и значения концентраций, $C_{3go} = 1.80 \pm 0.03\%$, $C_{3d} = 0.60 \pm 0.03\%$.

При данной пропорции, $C_{3go} : C_{3d} = 3 : 1$, для связывания ОГ в гибридные структуры в объемной доле твердой фазы достаточно всего $\sim 15\%$ частиц DNDZ+. В среднем на алмаз в сборке приходится односторонняя площадь ОГ $\sim 300 \text{ нм}^2$, а средняя дистанция между соседними частицами алмаза ~ 18 нм вчетверо больше их диаметра.

Для гибридных структур ОГ+DNDZ+ характерна плотная упаковка. При концентрации твердой фракции 2.4 масс. % они занимают малый

объем $\varphi_3 = 0.012$, имеющий довольно высокий контраст в воде $\Delta K_3 [\Delta K_{go}(C_{3go}/\rho_{go}) + \Delta K_d(C_{3d}/\rho_d)] / \varphi_3 = 6.683 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Исходя из этих характеристик и параметра $A_{F3} = 2(\Delta K_3)^2 \varphi_3 n_3 (V_{3A}/R_{3A}^2)$, оценивали среднее число сборок в кластере $n_3 \approx 3.3$ при найденном расчетном отношении объема сборки к квадрату ее радиуса, $V_{3A}/R_{3A}^2 \approx 4.2 \text{ нм}$. Поперечный размер гибридной сборки в приближении однородного слоя составил $L_{3A} = (V_{3A}/\pi R_{3A}^2) \approx 1.3 \text{ нм}$, что ~ 2.5 раза меньше, чем у сборки ОГ+DNDZ-. Числа агрегации ($\sim 2-3$) различаются меньше, поскольку определяются внешними контактами листов ОГ и менее зависимы от алмазов внутри.

В итоге проведенного анализа данных рассеяния нейтронов показано, что в бинарных дисперсиях ОГ с алмазами как с положительным, так и с отрицательным потенциалами, происходит упорядочение компонент посредством интеркаляции алмазов между листами ОГ с образованием слоистых частиц по двум моделям (рис. 7). При одноименных с ОГ потенциалах алмазы играют роль сшивок между листами, при разноименных потенциалах – плотно связываются с ними. Это в основном и предопределяет структуру формирующихся слоистыхборок – планарную геометрию и поперечный размер, пропорцию компонентов, взаимодействия в дисперсиях. Изученные механизмы структурирования бинарных систем представляются важными для конструирования функциональных материалов на основе графенов и производных при связывании с другими углеродными наночастицами.

Полученные результаты и построенные моделиборок ОГ и алмазов, различающихся знаками поверхностного потенциала (положительного, отрицательного), являются развитием представлений [34] и предшествующих работ о структурировании бинарных водных дисперсий ОГ и алмазов. В указанных работах были созданы предпосылки для решения структурных задач, связанных с выяснением механизмов и форм самоорганизации ОГ и алмазов, но не было найдено самих решений, приводящих к структурным моделям упаковки алмазов между листами ОГ, поскольку анализ опирался в основном на общие фрактальные модели, которые не вполне специфичны для изучаемых гибридных объектов и больше подходят для описания агрегатов (цепных, разветвленных) из наночастиц (алмазов). Существенным прогрессом данной работы является выбор базовой модели именно планарных структур, которая позволила описать как отдельные листы ОГ, так и их сборки с алмазами в результате подробного количественного анализа данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов нейтронных экспериментов на водных дисперсиях ОГ и его комплексов с детонационными алмазами позволил выявить и сравнить

закономерности структурирования систем с одноименно и разноименно заряженными частицами при сильных различиях в их геометрии (планарной, глобулярной) и размерах, физико-химических и структурных свойствах.

Для дисперсии ОГ в воде установлено, что в ней преобладают отдельные листы, имеющие волнистость поверхности, измеряемую поперечным радиусом инерции $\sim 0.5 \text{ нм}$, когда эффективная толщина листа четырехкратно превышает его фактический поперечный размер.

В смеси ОГ с алмазами DNDZ-, несмотря на электростатическое отталкивание отрицательно заряженных компонент, образуются сборки из листов ОГ с плоскими алмазными агрегатами между ними как следствие склонности алмазов к ассоциации в водных средах и адсорбции на листы ОГ с высокой удельной площадью поверхности, в результате чего алмазы через водородные связи своих карбоксилов с ионными группами ОГ скрепляют листы, зазор между которыми сужается до масштаба радиуса алмаза.

При переходе от алмазов DNDZ- к DNDZ+ электростатическое отталкивание компонент меняется на притяжение. Тогда для полной интеграции компонент достаточно $\sim 15\%$ алмазов DNDZ+ в объеме твердой фазы. Алмазы DNDZ+ покрываются оболочками ОГ, и при плотном соединении компонент образуются сборки меньшей средней толщины в отличие от разреженных структур ОГ+DNDZ-.

Результаты позволяют прогнозировать характер структурирования бинарных дисперсий, размеры гибридныхборок ОГ и алмазов в зависимости от пропорции ОГ и алмазов и от знака их заряда, что важно для функциональных применений такого рода объектов как наполнителей в мембранах для разделения газов и жидкостей, ионного транспорта и обмена в химических и биомедицинских технологиях, водородной энергетике.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии» Ресурсного парка Санкт-Петербургского государственного университета за проведение электронной микроскопии образцов. Авторы благодарят Л.И. Лисовскую и И.Н. Иванову (ПИЯФ НИЦ КИ) за техническую помощь.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФ (грант 23-23-00129).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшков Н.В., Яковлева Е.В., Краснов В.В., Киселев Н.В., Артюхов Д.И., Артюхов И.И., Яковлев А.В. Электрод для суперконденсатора на основе электрохимически синтезированного многослойного оксида графена // Журн. Прикл. Химии. 2021. Т. 94. № 3. С. 388–396. <https://doi.org/10.31857/S0044461821030142>
2. Шаповалов С.С., Попова А.С., Иони Ю.В. Окисление дифенилацетилен в присутствии гетерогенных углеродсодержащих катализаторов на основе палладия, графена и оксида графена // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1519–1522. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21110143>
3. Kumar A., Sharma K., Dixit A.R. A review on the mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene // Carbon Lett. 2021. V. 31. № 2. P. 149–165. <https://doi.org/10.1007/s42823-020-00161-x>
4. Li A., Zhang C., Zhang Y.-F. Thermal conductivity of graphene-polymer composites: Mechanisms, properties, and applications // Polymers. 2017. V. 9. № 9. P. 437. <https://doi.org/10.3390/polym9090437>
5. Hu Z., Tong G., Lin D., Chen C., Guo H., Xu J., Zhou L. Graphene-reinforced metal matrix nanocomposites – a review // Mater. Sci. Technol. 2016. V. 32. № 9. P. 930–953. <https://doi.org/10.1080/02670836.2015.1104018>
6. Vozniakovskii A.A., Vozniakovskii A.P., Kidalov S.V., Otvalko J., Neverovskaia A.Yu. Characteristics and mechanical properties of composites based on nitrile butadiene rubber using graphene nanoplatelets // J. Compos. Mater. 2020. V. 54. № 23. P. 3351–3364. <https://doi.org/10.1177/0021998320914366>
7. Ширинкина И.Г., Бродова И.Г., Распосиенко Д.Ю., Мурадымов Р.В., Елшина Л.А., Шорохов Е.В., Разоренов С.В., Гаркушин Г.В. Влияние добавки графена на структуру и свойства алюминия // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 12. С. 1297–1306. <https://doi.org/10.31857/S0015323021010113>
8. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Чаплыгин А.В., Сахаров В.И., Лысенков А.С., Нагорнов И.А., Кузнецов Н.Т. Влияние добавки 2 об. % графена на теплообмен керамического материала в недорасширенных струях диссоциированного воздуха // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1839–1850. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601523>
9. ISO/TR 19733:2019 Nanotechnologies — Matrix of properties and measurement techniques for graphene and related two-dimensional (2D) materials. <https://www.iso.org/standard/66188.html> (accessed on May 30, 2024).
10. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self propagating high-temperature synthesis method from biopolymers // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 4. 657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>
11. Zhou L., Fox L., Włodek M., Islas L., Slastanova A., Robles E., Bikondoa O., Harniman R., Fox N., Cattelán M., Briscoe W.H. Surface structure of few layer graphene // Carbon. 2018. V. 136. P. 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.089>
12. Um J.G., Jun Y.-S., Alhumade H., Krithivasan H., Lui G., Yu. A. Investigation of the size effect of graphene nanoplatelets (GnPs) on the anti-corrosion performance of polyurethane/GnP composites // RSC Adv. 2018. V. 8. № 31. P. 17091–17100. <https://doi.org/10.1039/C8RA02087F>
13. Eletskaia A.V. Phase change materials with enhanced thermal conductivity and heat propagation in them // Physchem. 2022. V. 2. № 1. P. 18–42. <https://doi.org/10.3390/physchem2010003>
14. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. Improved synthesis of graphene oxide // ACS Nano. 2010. V. 4. № 8. P. 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
15. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 157–170.
16. Dikin D.A., Stankovich S., Zimney E.J., Piner R.D., Dommett G.H.B., Evmenenko G., Nguyen S.B.T., Ruoff R.S. Preparation and characterization of graphene oxide paper // Nature. 2007. V. 448. P. 457–460. <https://doi.org/10.1038/nature06016>
17. Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В., Осипов В.Ю. Структура и парамагнитные свойства графеновых нанопластин, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из биополимеров // Журн. Структ. Химии. 2020. Т. 61. № 5. С. 869–878. https://doi.org/10.26902/JSC_id55453
18. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. Phenomenological model of synthesis of few-layer graphene (FLG) by the selfpropagating hightemperature synthesis (SHS) method from biopolymers // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures. 2022. V. 30. № 1. P. 59–65. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1993831>

19. *Hummers W.S., Offeman R.E.* Preparation of graphitic oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. № 6. P. 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
20. *Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н.* Графен: методы получения и теплофизические свойства // *УФН.* 2011. Т. 181. № 3. С. 233–268. <https://doi.org/10.3367/UFN.0181.201103a.0233>.
21. *Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V.* A quantitative chemical method for determining the surface concentration of stone-wales defects for 1D and 2D carbon nanomaterials // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 5. P. 883. <https://doi.org/10.3390/nano12050883>
22. *Kidalov S., Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Titova S., Auchynnikaу Y.* The effect of few-layer graphene on the complex of hardness, strength, and thermo physical properties of polymer composite materials produced by digital light processing (DLP) 3D printing // *Materials.* 2023. V. 16. № 3. P. 1157. <https://doi.org/10.3390/ma16031157>
23. *Рунов В.В., Бугров А.Н., Смыслов Р.Ю., Копица Г.П., Ивановна Е.М., Павлова А.А., Фектистов А.* Магнитное рассеяние нейтронов в восстановленном оксиде графена // *Письма в ЖЭТФ.* 2021. Т. 113. № 5–6. С. 385–389. <https://doi.org/10.31857/S1234567821060057>
24. *Камзин А.С., Obaidat I.M., Козлов В.С., Воронина Е.В., Narayanaswamy V., Al-Otari I.A.* Нанокompозиты оксид графена/оксид железа (GrO/FeOx) для биомедицины: синтез и исследования // *Физика твердого тела* 2021. Т. 63. № 6. С. 807–816. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.06.50944.004>
25. *Камзин А.С., Obaidat I.M., Козлов В.С., Воронина Е.В., Narayanaswamy V., Al-Otari I.A.* Магнитные нанокompозиты оксид графена/магнетит + кобальтовый феррит (GrO/Fe₃O₄ + CoFe₂O₄) для магнитной гипертермии // *Физика твердого тела.* 2021. Т. 63. № 7. С. 900–910. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.07.51040.039>
26. *Singh N., Ansari J.R., Pal M., Das A., Sen D., Chattopadhyay D., Datta A.* Enhanced blue photoluminescence of cobalt-reduced graphene oxide hybrid material and observation of rare plasmonic response by tailoring morphology // *Appl. Phys. A.* 2021. V. 127. P. 568. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04697-1>
27. *Weir M.P., Johnson D.W., Boothroyd S.C., Savage R.C., Thompson R.L., Parnell S.R., Parnell A.J., King S.M., Rogers S.E., Coleman K.S., Clarke N.* Extrinsic wrinkling and single exfoliated sheets of graphene oxide in polymer composites // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 6. P. 1698–1704. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04502>
28. *Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S.* The structure of suspended graphene sheets // *Nature.* 2007. V. 446. № 7131. P. 60–63. <https://doi.org/10.1038/nature05545>
29. *Shen X., Lin X., Yousefi N., Jia J., Kim J.-K.* Wrinkling in graphene sheets and graphene oxide papers // *Carbon.* 2014. V. 66. P. 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.046>
30. *Wang C., Liu Y., Lan L., Tan H.* Graphene wrinkling: formation, evolution and collapse // *Nanoscale.* 2013. V. 5. № 10. P. 4454–4461. <https://doi.org/10.1039/C3NR00462G>
31. *Hirata M.* Particle scattering function of a two-dimensional flexible macromolecule // *Polym. J.* 2013. V. 45. P. 802–812. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.219>
32. *Ali J., Li Y., Shang E., Wang X., Zhao J., Mohiuddin M., Xia X.* Aggregation of graphene oxide and its environmental implications in the aquatic environment // *Chin Chem Lett.* 2023. V. 34. № 2. 107327. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2022.03.050>
33. *Mondal T., Ashkar R., Butler P., Bhowmick A.K., Krishnamoorti R.* Graphene nanocomposites with high molecular weight poly(ϵ -caprolactone) grafts: Controlled synthesis and accelerated crystallization // *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. № 3. P. 278–282. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00930>
34. *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 // *Журнал технической физики.* 2022. Т. 92. № 12. С. 1853–1868. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.12.53913.208-22>
35. *Vul A.Ya., Dideikin A.T., Aleksenskiy A.E., Baidakova M.V.* Detonation nanodiamonds. Synthesis, properties and applications. In: Williams O.A. (ed.) *Nanodiamond, RSC Nanoscience and Nanotechnology.* Cardiff: RSC Publishing. 2014.
36. *Vul A.Ya., Eidelman E.D., Aleksenski, A.E., Shvidchenko A.V., Dideikin A.T., Yuferev V.S., Lebedev V.T., Kulvelis Yu.V., Avdeev M.V.* Transition sol-gel in nanodiamond hydrosols // *Carbon.* 2017. V. 114. P. 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.007>
37. *Du X.M., Qi H.T., Li T.F., Chen D.F., Liu Y.T., Zhao T., Liu F.G., Sun K., Wang Z.J., Clemens D., Liu R.D., Zhang L., Kent B.* Small-angle neutron scattering characterization of graphene/Al nanocomposites // *Dig. J. Nanomater. Biostructures.* 2019. V. 14. № 2. P. 329–335.
38. *Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Dideikin A.T., Vul' A.Y., Aleksenskii A.E., Kirilenko D.A., Ivankov O.I., Soloviov D.V., Kuklin A.I., Garamus V.M., Kulvelis Y.V., Aksenov V.L., Bulavin L.A.* Revealing the structure of composite nanodiamond–graphene oxide aqueous dispersions by small-angle scattering // *Diam. Relat.*

- Mater. 2020. V. 103. P. 107670.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107670>
39. Lobanova M.S., Postnov V.N., Melnikova N.A., Novikov A.G.; Murin I.V. Aquivion-based composite membranes with nanosized additives // Mosc. Univ. Chem. Bull. 2020. V. 75. P. 121–124.
<https://doi.org/10.3103/S0027131420020066>
40. Choi B.G., Hong J., Park Y.C., Jung D.H., Hong W.H., Hammond P.T., Park H.S. Innovative polymer nanocomposite electrolytes: Nanoscale manipulation of ion channels by functionalized graphenes // ACS Nano. 2011. V. 5. P. 5167–5174.
<https://doi.org/10.1021/nn2013113>
41. Aleksenskii A.E., Chizhikova A.S., Kuular V.I., Shvidchenko A.V., Stovpiaga E.Yu., Trofimuk A.D., Tudupova B.B., Zhukov A.N. Basic properties of hydrogenated detonation nanodiamonds // Diam. Relat. Mater. 2024. V. 142. P. 110733.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110733>
42. Kulvelis Yu.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. Investig. 2021. V. 15. № 5. P. 896–898.
<https://doi.org/10.1134/S1027451021050062>
43. Titelman G.I., Gelman V., Bron S., Khalfin R.L., Cohen Y., Bianco-Peled H. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide // Carbon. 2005. V. 43. № 3. P. 641–649.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.035>
44. 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 // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures. 2024. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2024.2340022>
45. Aleksenskii A.E. Technology of preparation of detonation nanodiamond, in: A.Y. Vul, O.A. Shenderova (ed.), Detonation Nanodiamonds: Science and Applications, 1st ed. Singapore: Pan Stanford Publishing. 2014. P. 37–73.
46. Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul' A.Ya. Deagglomeration of detonation nanodiamonds // Nanosci. Nanotechnol. Lett. 2011. V. 3. № 1. P. 68–74.
<https://doi.org/10.1166/nnl.2011.1122>
47. Williams O.A., Hees J., Dieker C., Jager W., Kirste, L., Nebel C.E. Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 4824–4830.
<https://doi.org/10.1021/nn100748k>
48. 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. High-throughput SANS experiment on two-detector system of YuMO spectrometer // J. Phys. Conf. Ser. 2018, V. 994. P. 012016.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/994/1/012016>
49. Kuklin A.I., Ivankov O.I., Rogachev A.V., Soloviov D.V., Islamov A.K., Skoi V.V., Kovalev Y.S., Vlasov A.V., Ryzhikau Y.L., Soloviev A.G., Kucerka N., Gordeliy V.I. Small-angle neutron scattering at the pulsed reactor IBR-2: Current status and prospects // Crystallogr. Rep. 2021. V. 66. P. 231–241.
<https://doi.org/10.1134/S1063774521020085>
50. Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., Kuklin A.I. SAS program for two-detector system: Seamless curve from both detectors // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 848. P. 012020.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020>
51. Сверхин Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М. «Наука», 1986, 280 с.
52. Nallet F. De l'intensite a la structure en physico-chemie des milieux disperses. J. Phys. IV France. 1999. V. 9. Pr.1-95-Pr1-107.
<https://doi.org/10.1051/jp4:1999107>
53. Rabchinskii M.K., Ryzhkov S.A., Gudkov M.V., Baidakova M.V., Saveliev S.D., Pavlov S.I., Shnitov V.V., Kirilenko D.A., Stolyarova D.Yu., Lebedev A.M. Unveiling a facile approach for large-scale synthesis of N-doped graphene with tuned electrical properties // 2D Mater. 2020. V. 7. P. 045001.
<https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab9695>
54. Rabchinskii M.K., Shnitov V.V., Dideikin A.T., Aleksenskii A.E., Vul' S.P., Baidakova M.V., Pronin I.I., Kirilenko D.A., Brunkov P.N., Weise J., Molodtsov S.L. Nanoscale perforation of graphene oxide during photoreduction process in the argon atmosphere // J. Phys. Chem. C 2016. V. 120. № 49. P. 28261–28269.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08758>
55. Prodan D., Moldovan M., Furtos G., Sarosi C., Filip M., Perhaita I., Carpa R., Popa M., Cuc S., Varvara S., Popa D. Synthesis and characterization of some graphene oxide powders used as additives in hydraulic mortars // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 23. P. 11330.
<https://doi.org/10.3390/app112311330>
56. Verma S., Dutta R.K. A facile method of synthesizing ammonia modified graphene oxide for efficient removal of uranyl ions from aqueous medium // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 77192–77203.
<https://doi.org/10.1039/C5RA10555B>
57. Aziz M., Halim F.S.A., Jaafar J. Preparation and characterization of graphene membrane electrode assembly // Jurnal Teknologi 2014. V. 69. № 9. P. 11–14.
<https://doi.org/10.11113/jt.v69.3388>
58. Aliyev E., Filiz V., Khan M.M., Lee Y.J., Abetz C., Abetz V. Structural characterization of graphene oxide: surface functional groups and fractionated oxidative debris // Nanomaterials 2019. V. 9. № 8. P. 1180.
<https://doi.org/10.3390/nano9081180>
59. Emiru T.F., Ayele D.W. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production // Egypt.

- J. Basic Appl. Sci. 2017. V. 4. № 1. P. 74–79.
<https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.11.002>
60. Lewandowska K., Rosiak N., Bogucki A., Cielecka-Piontek J. Tuning electronic and magnetic properties in graphene oxide – porphyrins complexes // OSF Preprints 2019.
<https://doi.org/10.31219/osf.io/jqapg>
61. Surekha G., Krishnaiah K.V., Ravi N., Suvarna R.P. FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1495. P. 012012.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012012>
62. 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. Graphene oxide chemistry management via the use of KMnO₄/K₂Cr₂O₇ oxidizing agents // Nanomaterials 2021. V. 11. № 4. P. 915.
<https://doi.org/10.3390/nano11040915>
63. Çiplak Z., Yildiz N., Çalimli A. Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. 2015. V. 23. № 4. P. 361–370.
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2014.894025>
64. Peressut A.B., Virgilio M.D., Bombino A., Latorrata S., Muurinen E., Keiski R.L., Dotelli G. Investigation of sulfonated graphene oxide as the base material for novel proton exchange Membranes // Molecules 2022. V. 27. № 5. 1507.
<https://doi.org/10.3390/molecules27051507>
65. Alussail F.A. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide films. A thesis, University of Waterloo, Canada, 2015. UWSpace, <https://uwspace.uwaterloo.ca/handle/10012/9202> (accessed on July 12, 2024).
66. Zahid M., Khalid T., Rehan Z.A., Javed T., Akram S., Rashid A., Mustafa S.K., Shabbir R., Mora-Poblete F., Asad M.S., Liaquat R., Hassan M.M., Amin M.A., Shakkor H.A. Fabrication and characterization of sulfonated graphene oxide (SGO) doped PVDF nanocomposite membranes with improved anti-biofouling performance // Membranes 2021. V. 11. № 10. P. 749.
<https://doi.org/10.3390/membranes11100749>
67. Kandasamy S.K. Graphene oxide. In: Graphene, Nanotubes and Quantum Dots-Based Nanotechnology. Fundamentals and Applications // Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. 2022. Ch. 8. P. 155–172.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85457-3.00024-4>
68. Lebedev V.T., Kulvelis Yu.V., Kuklin A.I., Vul. A.Ya. Neutron study of multilevel structures of diamond gels // Condens. Matter. 2016. V. 1. № 1. P. 10.
<https://doi.org/10.3390/condmat1010010>
69. Tomchuk O.V., Mchedlov-Petrossyan N.O., Kyzyma O.A., Kriklya N.N., Bulavin L.A., Zabulonov Y.L., Ivankov O.I., Garamus V.M., Osawa E., Avdeev M.V. Cluster-cluster interaction in nanodiamond hydrosols by small-angle scattering // J. Mol. Liq. 2022. V. 354. P. 118816.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118816>
70. Esteban-Arranz A., Arranz M.A., Morales M., Martín-Folgar R., Álvarez-Rodríguez J. Thickness of graphene oxide-based materials as a control parameter // ChemRxiv. 2021.
<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-sp4zs>
71. Sears V.F. Neutron scattering lengths and cross sections // Neutron news 1992. V. 3. № 3. P. 26–37.
<https://doi.org/10.1080/10448639208218770>

STRUCTURING OF GRAPHENE OXIDE INTERACTING WITH NANODIAMONDS IN AQUEOUS DISPERSIONS

V. T. Lebedev, Yu. V. Kulvelis, M. K. Rabchinskii,
 A. T. Dideikin, A. V. Shvidchenko, B. B. Tudupova,
 V. I. Kuular, N. P. Yevlampieva, A. I. Kuklin

Mechanisms of self-organization of graphene oxide in aqueous dispersions during interaction with detonation nanodiamonds having different surface potential signs were studied using small-angle neutron scattering technique. Negatively charged graphene oxide, mixed with a hydrosol of positively charged diamonds, created a stable colloid due to the formation of planar heterostructures in the form of a pair of sheets, tightly connected through diamonds (weight fraction 25%) when the sheets were joined. Diamonds with a negative potential under similar conditions were localized between graphene sheets, forming at an increased fraction (44 wt. %) less dense assemblies with a gap between the sheets around a diamond particle radius. The binding of graphene oxide to diamonds was confirmed by transmission electron microscopy data.

Keywords: graphene oxide, nanodiamond, structure, neutron, scattering