

06

Влияние знака дзета-потенциала наноалмазных частиц на морфологию композитов графен–детонационный наноалмаз в виде суспензий и аэрогелей

© М.К. Рабчинский,¹ А.Д. Трофимук,¹ А.В. Швидченко,¹ М.В. Байдакова,¹ С.И. Павлов,¹ Д.А. Кириленко,¹ Ю.В. Кульвеллис,² М.В. Гудков,³ К.А. Шиянова,³ В.С. Коваль,⁴ Г.С. Петерс,⁵ В.Т. Лебедев,² В.П. Мельников,³ А.Т. Дидейкин,¹ П.Н. Брунков¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“,
188300 Гатчина, Россия

³ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991 Москва, Россия

⁴ Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН,
119991 Москва, Россия

⁵ НИЦ „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия
e-mail: trofimuk.ad@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 августа 2022 г.

В окончательной редакции 21 октября 2022 г.

Принято к публикации 22 октября 2022 г.

Представлен новый способ использования детонационного наноалмаза с положительным и отрицательным знаком дзета-потенциала в качестве разделителя для аэрогелей на основе оксида графена. Показано, что дозированное добавление в суспензию оксида графена гидрозоля частиц детонационных наноалмазов позволило втроекратно увеличить удельную поверхность образующегося аэрогеля по сравнению с аэрогелем оксида графена, и этот эффект значительно сильнее при использовании наноалмазов с положительным дзета-потенциалом. Также показано, что полученные из оксида графена и детонационного наноалмаза с положительным дзета-потенциалом аэрогели обладают специфической морфологией: пластины оксида графена скручены. Этот эффект обсуждается с точки зрения изменения среднего дзета-потенциала исходных смесей.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, углеродные материалы, коллоидная химия, оксид графена, малоугловое рентгеновское рассеяние.

DOI: 10.21883/JTF.2022.12.53913.208-22

Введение

Аэрогели на основе графена, полученные из суспензий оксида графена (ОГ, GO) [1] различными способами, привлекли значительное внимание научного сообщества благодаря сочетанию высокой удельной поверхности, электропроводности, термостойкости, механической прочности и адсорбционной способности [2–4]. С учетом этих особенностей аэрогели на основе графена могут быть применены в качестве сорбентов нефти и специфических ионов [5–7], катализаторов на основе графена [8] и высокопористых электродов для производства суперконденсаторов [9,10]. Однако еще предстоит решить несколько фундаментальных проблем при формировании и последующем использовании аэрогелей на основе графена. Основной из них является проблема стэкинга (слипания) слоев графена за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия, что приводит к деградации пористой структуры аэрогелей и значительному уменьшению удельной поверхности [2,11–13]. Из-за этого фактора экспериментально достигнутая емкость, а также

сорбционная и каталитическая активности графеновых аэрогелей значительно ниже теоретически предсказываемых [9]. Таким образом, предотвращение стэкинга слоев графена является важной вехой в дальнейшем улучшении свойств графеновых аэрогелей.

Один из подходов к решению проблемы стэкинга (слипания) — введение в структуру аэрогелей дополнительных частиц, так называемых разделителей (spacers), препятствующих взаимодействию и стэкингу слоев графена. В качестве разделителя могут быть использованы кремнеземные и металлические наночастицы, а также углеродные наноструктуры, такие, как углеродные нанотрубки, фуллерены, наноалмазы.

Используя различные разделители для приготовления аэрогелей на основе оксида графена, можно получить уникальное сочетание свойств конечного материала, что открывает возможности для широкого применения таких структур. Например, в работе [14] авторы добавили сферические наночастицы CoS в аэрогель на основе графена для улучшения его электрохимических характеристик. В [15] сообщается об использовании углеродных

нанотрубок в качестве разделителя для изготовления суперконденсаторов с длительным сроком службы. В работе [16] авторы получили композитный материал, подходящий для электрохимического восстановления кислорода, а в [17] авторы сообщают о получении адсорбента с магнитными свойствами.

Тем не менее есть несколько общих свойств, которыми должен обладать разделитель в графеновом аэрогеле. В частности, его добавление не должно приводить к снижению ключевых показателей конечного материала, в первую очередь — удельной поверхности. Кроме того, разделитель должен быть устойчив в жидкой или газовой среде аэрогеля, иметь размер порядка 1–50 nm и быть реакционноспособным. Как было упомянуто ранее, в графеновых аэрогелях используют несколько типов разделителей. Большинство из них связаны с пластинами графена или оксида графена ковалентными связями или силами Ван-дер-Ваальса.

Q. Wang с соавторами в [18] предположили, что введение частиц гидроксированного наноалмаза в качестве такого разделителя также является многообещающей стратегией предотвращения агломерации графена и производных графена. На основе описания эксперимента авторов было выдвинуто предположение, что частицы наноалмаза и ОГ в данном случае связаны ковалентными связями. Кроме того, в эксперименте авторов не был получен аэрогель. В [19] агломераты детонационного наноалмаза использовались в качестве разделителя для формирования пленок на основе восстановленного оксида графена и луковичного углерода (onion-like carbon). Материал авторов продемонстрировал высокую электропроводность (в диапазоне 7400–20300 S/m) и высокое значение удельной поверхности (420 m²/g).

Следует, однако, отметить, что существует еще один способ связать пластины графена и/или оксида графена и разделитель: создать условия для гетерокоагуляции путем простого электростатического взаимодействия. Это явление, в частности, можно наблюдать в смесях с противоположно заряженными частицами.

Наноалмазы, полученные детонационным методом (детонационные наноалмазы (ДНА), (DND)) и подвергнутые деагломерации и очистке, имеют меньшие размеры, чем наноалмазы в работах [18,19]. Максимум распределения частиц ДНА по размерам составляет около 5 nm [20]. Поверхность ДНА также может быть модифицирована химическими и физическими методами. В зависимости от растворителя некоторые химические группы могут диссоциировать в жидкой фазе, образуя двойной электрический слой (ДЭС). При движении частицы с ДЭС в среде можно измерить ее электрофоретическую подвижность и вычислить разность потенциалов между внутренним и внешним слоями ДЭС. Это значение называется дзета-потенциалом (ζ -потенциалом). При этом следует отметить, что получение коллоидных растворов частиц ДНА с положительным ($\zeta+$) или отрицательным ($\zeta-$) дзета-потенциалом в водной среде на сегодняшний день отлаженная технология [21,22].

Именно высокая величина ζ -потенциала частиц ДНА и ОГ в водной среде ($+70 \pm 10$ mV для ДНА($\zeta+$) [21] и -80 ± 10 mV для ДНА($\zeta-$) [22] по модели Хьюккеля; -70 ± 20 mV для ОГ по модели Смолуховского [23]) является причиной устойчивости коллоидных растворов таких частиц. Наше решение о выборе частиц ДНА в качестве разделителя для пластинок ОГ основано на предполагаемом электростатическом взаимодействии между заряженными частицами ДНА и отрицательно заряженными пластинами ОГ в водной среде. Добавление суспензии ДНА с положительным дзета-потенциалом ($\zeta+$) (ДНА($\zeta+$)) к суспензии ОГ должно приводить к гетерокоагуляции, а добавление суспензии ДНА с отрицательным дзета-потенциалом ($\zeta-$) (ДНА($\zeta-$)) должно приводить к коагуляции силами Ван-дер-Ваальса. Так можно формировать композитные структуры с разным типом связи между компонентами.

В настоящей работе были получены и исследованы композиты в виде суспензий и композиты в виде аэрогелей из исходной суспензии ОГ, из смеси ОГ и ДНА($\zeta+$) и из смеси ОГ и ДНА($\zeta-$). Полученные аэрогели с добавлением частиц ДНА демонстрируют более высокую удельную поверхность по сравнению с исходным аэрогелем ОГ. Показана и объяснена различная морфология аэрогелей ОГ-ДНА($\zeta+$) и ОГ-ДНА($\zeta-$) с точки зрения изменения среднего ζ -потенциала исходных смесей. Кроме того, показано, что морфология и величина удельной площади полученных аэрогелей слабо зависят от количества добавляемых наночастиц ДНА($\zeta+$).

1. Образцы и методы исследования

1.1. Суспензия оксида графена

Водные суспензии ОГ были получены на основе окисления и эксфолиации графита модифицированным методом Хаммера [24]. В процессе синтеза и дальнейших экспериментов обработка суспензии ОГ ультразвуком была исключена для предотвращения разрушения пластинок ОГ. Дзета-потенциал частиц ОГ составлял -90 ± 20 mV (модель Смолуховского). В работе использовались водные суспензии ОГ с концентрацией 0.11 weight%.

1.2. Гидрозоли наноалмазных частиц

Промышленный ДНА производства ФГУП „СКТБ Технолוג“ очищали от металлических и инертных примесей по технологии, описанной в [20]. Зольность очищенного порошка ДНА составила < 0.1 weight%.

Гидрозоли частиц ДНА($\zeta-$) получали диспергированием в деионизированной воде и центрифугированием (RCF (Relative Centrifugal Force) = $1.8 \cdot 10^4$ g, время = 40 min) исходного порошка ДНА, предварительно отожженного на воздухе при 430°C в течение 6 h по

Подробности подготовки образцов: соотношение масс ОГ и ДНА в образце (mGO/mDND) до и после промывки и количество циклов промывки для удаления избытка ДНА

Образец	Исходное соотношение масс mGO/mDND	Количество циклов промывки	Примерное соотношение масс mGO/mDND после удаления избытка ДНА
GO-DND(ξ^-)_[1.25 → 5.0]	1.25	1	5.0
GO-DND(ξ^-)_[0.25 → 0.4]	0.25	1	0.4
GO-DND(ξ^-)_[0.14 → 0.2]	0.14	1	0.2
GO-DND(ξ^+)_[2.5 → 2.5]	2.5	1	2.5
GO-DND(ξ^+)_[1.25 → 1.4]	1.25	1	1.4
GO-DND(ξ^+)_[0.6 → 0.7]	0.6	1	0.7
GO-DND(ξ^+)_[0.4 → 0.4]	0.4	4	0.4
GO-DND(ξ^+)_[0.25 → 0.25]	0.25	4	0.25
GO-DND(ξ^+)_[0.18 → 0.24]	0.18	7	0.24
GO-DND(ξ^+)_[0.14 → 0.25]	0.14	7	0.25

методике, описанной в [22]. Электрокинетический потенциал полученных частиц в гидрозоль: -74 ± 5 mV (модель Хюккеля). $C_{DND(\xi^-)} = 1.00$ weight%. Перед использованием полученный гидрозоль подвергали обработке в ультразвуковой ванне с рабочей частотой 35 kHz в течение 40 min.

Гидрозоль частиц ДНА(ξ^+) готовили по аналогичной методике из исходного порошка ДНА, предварительно отожженного в атмосфере водорода при 600°C в течение 3 h в соответствии с [21]. Дзета-потенциал полученных частиц в гидрозоль: $(+70 \pm 6)$ mV (модель Хюккеля). $C_{DND(\xi^+)} = 1.12$ weight%. Перед использованием полученный гидрозоль также подвергали обработке в ультразвуковой ванне с рабочей частотой 35 kHz в течение 40 min.

И в случае гидрозоля ДНА(ξ^+), и в случае гидрозоля ДНА(ξ^-) максимум в распределении размеров частиц составлял 4.5 nm (аналогично распределениям, опубликованным в [20,22]).

1.3. Композиты „графен–детонационный наноалмаз“ в форме суспензий

Для получения композитов в форме суспензий смешивали водные суспензии ОГ с гидрозолями ДНА(ξ^+) или ДНА(ξ^-). Для этого в стакан с деионизованной водой добавляли при постоянном перемешивании одновременно водную суспензию ОГ и гидрозоль частиц ДНА, обладающих ξ -потенциалом определенного знака. Соотношения объемов гидрозоля ОГ и гидрозоля ДНА подбирались исходя из заданного соотношения масс ОГ/ДНА (mGO/mDND), указанного в таблице. После смешения продукт дополнительно перемешивали в течение 15 min.

Для удаления из смеси частиц ДНА, не связанных с частицами ОГ, полученные образцы центрифугировали при режимах: $1.8 \cdot 10^4$ g, 10 min для образцов GO-DND(ξ^+) и $1.8 \cdot 10^4$ g, 20 min для образ-

цов GO-DND(ξ^+). Супернатанты удаляли, а осадки разбавляли деионизованной водой аналогичного объема после каждого центрифугирования. Количество циклов промывки для каждого образца представлено в таблице. Для определения количества удаленного из смеси ДНА и приблизительного соотношения масс (mGO/mDND) после процесса промывки определяли массу твердого компонента в надосадочной жидкости после ее высушивания. Полученные образцы, отмытые от избыточного ДНА, обозначены в настоящей работе как GO-DND(ξ^-)_[XX→YY] или GO-DND(ξ^+)_[XX→YY], где XX — mGO/mDND в образце до удаления избытка ДНА, YY — mGO/mDND в образце после удаления избытка ДНА.

1.4. Композиты „графен–детонационный наноалмаз“ в форме аэрогелей

Композиты в виде суспензий замораживали путем экструзии через медицинский шприц в жидкий азот с постоянной скоростью 25 ml/h с помощью шприцевого насоса Graseby 3150. После замораживания образцы лиофилизировали. Полученные образцы обозначены в настоящей работе как GO-DND(ξ^-)_[XX→YY]_aer или GO-DND(ξ^+)_[XX→YY]_aer. Далее образцы помещали в стеклянную ампулу, вакуумировали и подвергали ступенчатой термообработке, поднимая температуру вплоть до 450°C с постоянным откачиванием газообразных продуктов реакции восстановления ОГ из ампулы. После нагрева образцы охлаждали до комнатной температуры, поддерживая вакуум в системе. Полученные образцы обозначены в настоящей работе как GO-DND(ξ^-)_[XX→YY]_aer_red или GO-DND(ξ^+)_[XX→YY]_aer_red.

1.5. Методы исследования образцов

Распределение ОГ по размерам в суспензиях и во всех композитах в виде суспензий определяли методом лазерной дифракции (LD) с использованием анализатора Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical, Великобритания). Анализ размеров частиц ДНА(ξ^+) и ДНА(ξ^-) в гидрозолях проводили методом динамического рассеяния света (DLS) на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания).

Электрофоретическую подвижность частиц ДНА(ξ^+), ДНА(ξ^-), ОГ и всех композитов в виде суспензий определяли методом лазерного доплеровского электрофореза (LDV) на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания).

Контроль отмывки композитов в виде суспензий от избытка ДНА контролировали по спектрам поглощения, снятым на спектрофотометре Unico 2800 (Unico Sys., США). Все измерения проводились с использованием кварцевой кюветы с оптическим путем 10 mm. Процедуру отмывки от несвязанного ДНА повторяли до тех пор, пока оптическая плотность надосадочной жидкости не становилась ниже 0.5 при длине волны 200 nm (рис. 1), поскольку ДНА имеет высокую оптическую плотность в УФ-диапазоне [25,26].

Измерение удельной поверхности производили по методу БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера). Для этого образец материала в количестве 5–10 mg помещали в ампулу и откачивали с помощью вакуумного насоса до 10^{-2} mm Hg. После этого с целью очистки поверхности от сорбированной воды и остатков растворителей производили термическую обработку образца при $T = 450^\circ\text{C}$ в течение 30 min с непрерывной откачкой продуктов десорбции из зоны прогрева. После термической обработки ампулу с образцом помещали в жидкий азот и путем периодического напуска фиксированного объема азота в систему снимали сорбционные кривые, сравнивая полученные результаты с данными измерений ампулы без образца. Полученные данные пересчитывали в удельную поверхность через анализ в параметрах БЭТ-метода.

Для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) $30\ \mu\text{l}$ суспензий полученных композитов (с концентрацией 0.001 weight%) с помощью механического пипет-дозатора наносили на медные сетки (400 Mesh) и высушивали на воздухе в течение 20 h. ПЭМ-изображения исследуемых материалов были получены с использованием микроскопа Jeol JEM-2100F (Jeol, Япония) с разрешением 0.19 nm при ускоряющем напряжении 200 kV.

Морфология поверхности полученных образцов исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме детектирования вторичных электронов с использованием растрового электронного микроскопа JSM 7001F (JEOL, Япония).

Рентгеноструктурные исследования аэрогелей проводились с использованием дифрактометра Bruker D2

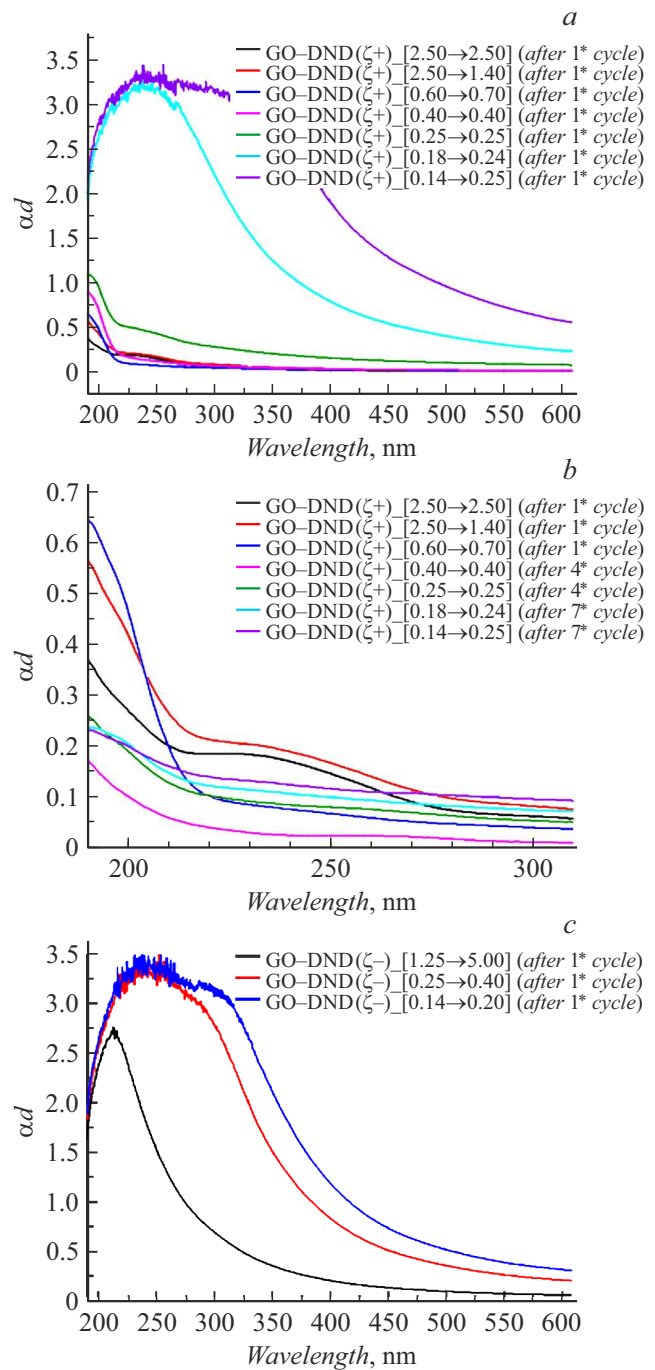


Рис. 1. Спектры поглощения надосадочных жидкостей при удалении избытка ДНА из смесей GO-DND(ξ^+) (a, b) и GO-DND(ξ^-) (c).

PHASER (Bruker AXS, Германия), выполненного в вертикальной геометрии Брэгга-Брентано и оснащенного полупроводниковым линейным (1D) позиционно-чувствительным детектором (PSD) LYNXEYE с углом раскрытия 5° . Использовалось $\text{CuK}\alpha$ -излучение рентгеновской трубки Брукера с анодом Cu, монохроматизированным Ni-фильтром (длина волны $\lambda = 0.1541$ nm). Регистрация рентгеновских дифрактограмм проводилась

в симметричном режиме сканирования $\theta-2\theta$. Во время измерений образец вращался вокруг оси держателя образца, совпадающей с осью дифрактометра гониометра, чтобы уменьшить влияние возможного эффекта преимущественной ориентации кристаллитов. Для корректировки рентгенограмм были проведены дополнительные измерения с использованием порошкового рентгеновского стандарта Si640d (NIST, США).

Анализ методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) проводили как для композитов в виде суспензий, так и для композитов в виде аэрогелей. Измерения проводили на установке БиоМУР (Курчатовский источник синхротронного излучения, НИЦ „Курчатовский институт“, Москва) [27,28]. Энергия пучка синхротронного излучения на образце составляла 8.58 keV (длина волны = 1.445 Å), использованы два режима установки (расстояние от образца до детектора 1 и 2.5 м), диапазон векторов рассеяния q составлял $0.04-4 \text{ nm}^{-1}$, что позволяет судить о структуре на масштабе $R \sim 2\pi/q \sim 1.5-150 \text{ nm}$. Жидкие образцы измеряли в тонких кварцевых капиллярах (диаметр 1.5 мм, толщина стенок 0.01 мм), в качестве фоновых образцов использовали капилляры, заполненные растворителем (водой). Сухие образцы (аэрогели) измеряли между двумя слоями полиимидной пленки (каптона), в качестве фона также использовали два слоя каптона.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Исследование особенностей смешивания ОГ и ДНА при формировании композитов GO–DND(ξ^-) и GO–DND(ξ^+) в виде суспензий

В работе [29] показано, что метод лазерной дифракции может быть использован для анализа размеров пластинок оксида графена в воде за счет их выравнивания и ортогональной ориентации относительно распространяющегося излучения. Рассеяние света на частицах ОГ в данном случае определяется дифракцией на их краях в соответствии с моделью дифракции света Фраунгофера. Однако смешивание ОГ с частицами детонационного наноалмаза приводит к формированию новых структур сложной формы и с иной ориентацией относительно луча, что существенно затрудняет интерпретацию результатов, полученных данным методом. Тем не менее анализ полученных результатов позволяет сделать некоторые важные выводы относительно формирующихся структур.

Частицы ДНА(ξ^-), как и ОГ, в водной среде характеризуются отрицательным значением ξ -потенциала. Таким образом, при смешивании гидрозоля ДНА(ξ^-) с суспензией ОГ предполагается, что взаимной коагуляции частиц не должно происходить из-за наличия сил электростатического отталкивания между частицами. И действительно, добавление даже значительного количества частиц ДНА ($m\text{GO}/m\text{DND} = 0.14$) к раствору ОГ не

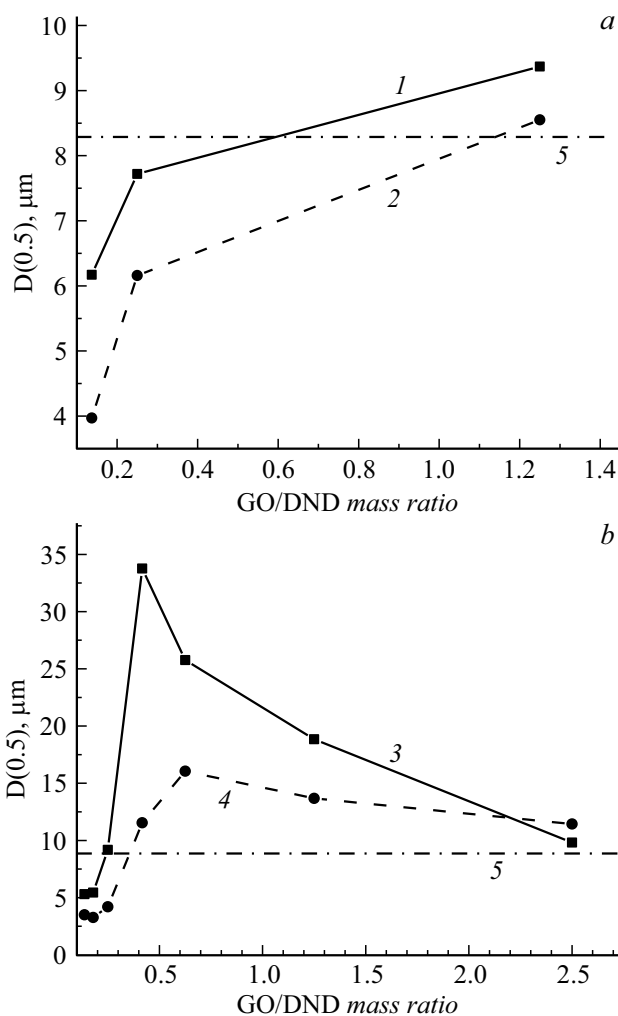


Рис. 2. Зависимость значения медианы $D(0.5)$ распределения частиц по размерам от соотношения масс GO–DND(ξ^-) (a) и GO–DND(ξ^+) (b). Соотношение масс приведено до удаления избытка ДНА. 1, 2 — смеси GO–DND(ξ^-) до и после удаления избытка ДНА соответственно; 3, 4 — смеси GO–DND(ξ^+) до и после удаления избытка ДНА соответственно; 5 — водная суспензия ОГ.

приводит к существенным изменениям размеров частиц ОГ (рис. 2, a). Тем не менее наблюдается тенденция к уменьшению значения медианы $D(0.5)$ с ростом массовой доли ДНА, которая также проявляется и после отмывки смеси от избыточного наноалмаза. Уменьшение размеров частиц ОГ может быть связано с влиянием заряженных частиц ДНА на расположение пластинок ОГ в смеси. При отмывке смеси от избытков ДНА частицы наноалмаза соосаждаются с пластинами ОГ под действием центростремительного ускорения. Такое коллективное осаждение может приводить к связыванию частиц ДНА между собой и с пластинами ОГ за счет сил межмолекулярного притяжения (сил Ван-дер-Ваальса).

Принципиально иная ситуация наблюдается при взаимодействии частиц ДНА(ξ^+) с ОГ, так как при добавлении ДНА(ξ^+) к ОГ наблюдается помутнение смеси,

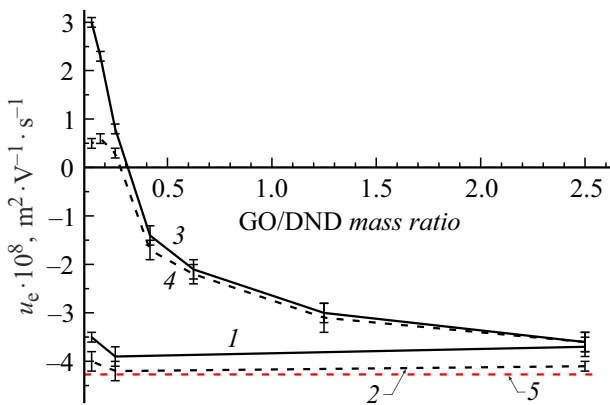


Рис. 3. Зависимости электрофоретических подвижностей кластеров GO–DND($\xi+$)_XX и GO–DND($\xi-$)_XX от массовой доли частиц ДНА в смесях. Соотношения масс приведены в расчете до удаления избытка ДНА. 1, 2 — смеси GO–DND($\xi-$) до и после удаления избытка ДНА соответственно; 3, 4 — смеси GO–DND($\xi+$) до и после удаления избытка ДНА соответственно; 5 — водная суспензия ОГ.

что свидетельствует о взаимной коагуляции (гетерокоагуляции) частиц. С ростом массовой доли ДНА($\xi+$) размеры агрегатов растут, достигая нескольких десятков микрометров (рис. 2, *b*), что, вероятно, связано с тем, что частица ДНА может связывать несколько пластин ОГ. Интересным кажется резкое уменьшение размеров в промежутке $mGO/mDND$ от 0.4 до 0.25. Такое падение, как следует из данных зависимости электрофоретической подвижности исследуемых структур (рис. 3), связано с тем, что на данном промежутке происходит полная компенсация отрицательного заряда пластин ОГ положительным зарядом ДНА при $mGO/mDND \approx 0.29$. В данном случае прекращается электростатическое связывание пластин ОГ посредством частиц ДНА($\xi+$). При повышении массовой доли ДНА избыточный положительный заряд, сформировавшийся у каждой пластины, создает возможность разрушения крупных структур до состояния, вероятно, отдельных пластин ОГ, поверхность которых максимально покрыта частицами ДНА. Отмывка смесей от избыточного ДНА показала, что вплоть до $mGO/mDND = 0.25$ наблюдается практически полное связывание частиц ДНА с пластинами ОГ (см. таблицу). Однако отмывка, как и в случае смесей GO–DND($\xi-$), приводит к уменьшению медианного размера агрегатов (рис. 2, *b*). Вероятно, в данном случае происходит связывание частиц ДНА между собой за счет сил Ван-дер-Ваальса, что, в конечном итоге, приводит к уплотнению полученных структур.

Анализ значений электрофоретических подвижностей полученных структур (u_e) позволяет утверждать, что в случае смесей GO–DND($\xi+$)_XX происходит компенсация отрицательного заряда пластин ОГ положительным зарядом частиц ДНА($\xi+$), что характеризуется монотонным снижением абсолютного значения подвиж-

ностей сформированных структур с ростом массовой доли ДНА($\xi+$) и, в конечном итоге, изменением знака заряда структуры при $mGO/mDND = 0.29$ (рис. 3). Отмывка смесей от избытка ДНА($\xi+$) показывает, что при соотношении масс $mGO/mDND > 0.25$ почти весь наноалмаз остается связанным с пластинами ОГ, и электрофоретическая подвижность агрегатов фиксируется на значении, близком к $0.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. В случае смесей GO–DND($\xi-$) повышение массовой доли частиц ДНА в смеси не приводит к существенному изменению подвижности таких структур, а рост абсолютного значения подвижности после отмывки смеси от лишнего ДНА может быть связан с изменением размеров и формы этих структур. В данном случае очевидно, что для создания композитов в виде суспензий наиболее уместным является использование явления гетерокоагуляции частиц ДНА($\xi+$) и ОГ в водных смесях. При этом предельное $mGO/mDND$, при котором наблюдается полное связывание алмазных наночастиц с пластинами ОГ, составляет в данном случае 0.24 ± 0.05 .

На рис. 4 приведены ПЭМ-изображения образцов GO–DND($\xi-$)_XX→YY и GO–DND($\xi+$)_XX→YY. В случае систем GO–DND($\xi-$) эффект связывания частиц ДНА с пластинами ОГ проявляется значительно слабее (рис. 4, *g, h*) из-за взаимного отталкивания листов ОГ как друг от друга, так и от частиц ДНА($\xi-$). Связь между ДНА($\xi-$) и ОГ формируется, по всей видимости, за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия. Тем не менее электростатическое расталкивание приводит к менее плотному распределению ДНА($\xi-$) по листу ОГ, из-за чего в конечном композите встречаются многослойные графеновые включения.

Как и предполагалось на основе анализа данных лазерной дифракции и лазерного доплеровского электрофореза, композиты GO–DND($\xi+$) и GO–DND($\xi-$) обладают отличной друг от друга наноструктурой. В случае GO–DND($\xi+$) частицы наноалмазов оказываются достаточно однородно распределены по поверхности пластин ОГ как в случае высоких, так и низких концентраций. Области локализации наночастиц ДНА($\xi+$) на рис. 4, *a* соответствуют участкам максимальной концентрации кислородсодержащих гидроксильных и эпоксидных групп, участвующих в электростатическом взаимодействии с положительно заряженными частицами ДНА($\xi+$). Увеличение концентрации и плотности расположения наночастиц после центрифугирования обусловлено с дополнительным связыванием частиц наноалмазов уже посредством сил Ван-дер-Ваальса с областями sp^2 -гибридизованного углерода поверхности ОГ, локально сохраняющихся после синтеза.

В отличие от ДНА($\xi+$) пространственное распределение наночастиц ДНА($\xi-$) имеет выраженную неоднородность с формированием протяженных структур, связанных между собой. Такая конфигурация соответствует геометрии областей не окисленной поверхности ОГ [30,31] — зонам sp^2 -гибридизованного углерода — что согласуется с предположением о преимущественной

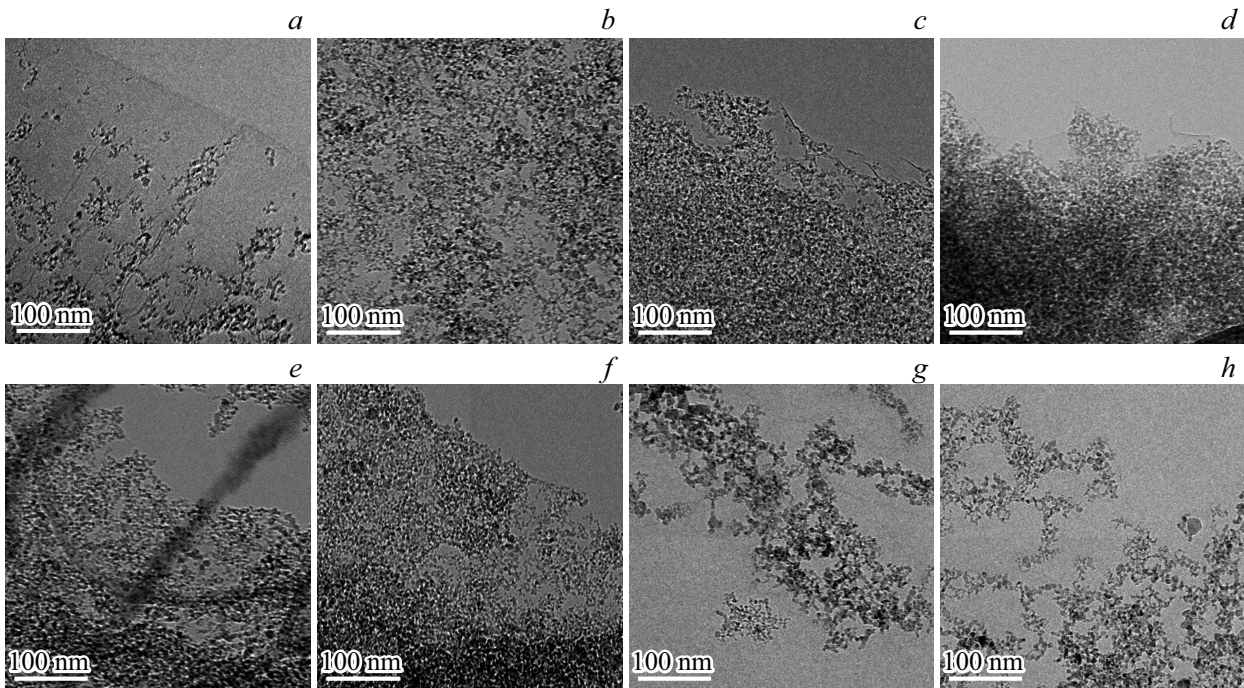


Рис. 4. ПЭМ-изображения высушенных на воздухе композитов в виде суспензий: GO–DND(ξ^+)_[2.5 → 2.5] до (a) и после (b) промывки, GO–DND(ξ^+)_[0.25 → 0.25] до (c) и после (d) отмывки, GO–DND(ξ^+)_[0.14 → 0.25] до (e) и после (f) отмывки, GO–DND(ξ^-)_[1.25 → 5.0] (g) и GO–DND(ξ^-)_[0.14 → 0.2] (h) после отмывки.

локализации наночастиц ДНА(ξ^-) на участках поверхности ОГ, свободных от отрицательно заряженных кислородсодержащих групп, и адсорбции за счет сил Ван-дер-Ваальса.

2.2. Структура композитов GO–DND(ξ^-) и GO–DND(ξ^+) в виде суспензий

Кривые МУРР (зависимости интенсивности рассеяния I от переданного импульса q) для композитов в виде суспензий приведены на рис. 5. Исследовались образцы для суспензий с частицами ДНА, обладающими ξ^- -потенциалами разных знаков. Сравнивались композиты с минимальным ($mGO/mDND = 5.0$ для GO–DND(ξ^-) и 2.5 для GO–DND(ξ^+) соответственно) и максимальным ($mGO/mDND = 0.2$ для GO–DND(ξ^-) и 0.25 для GO–DND(ξ^+) соответственно) содержанием частиц ДНА в композите по отношению к ОГ.

Образец GO (суспензия исходного оксида графена) имеет кривую рассеяния, подчиняющуюся степенной зависимости (прямую в двойных логарифмических координатах) $I(q) \propto q^{-D}$, что отвечает рассеянию на фрактальных объектах [32–34]. Показатель степени D (наклон кривой) равен 2, что соответствует рассеянию на плоских чешуйках графена и свидетельствует об их строгой плоской структуре. Все образцы с присутствием ДНА имеют два степенных участка с изломом при $q \sim 0.7\text{--}0.8 \text{ nm}^{-1}$ (соответствует масштабу $R \sim 2\pi/q \sim 8 \text{ nm}$ в прямом пространстве), что совпадает с опубликованными ранее результатами нейтронного

рассеяния (МУНР) на комплексах ОГ–ДНА, отмытых от свободных ДНА [35].

Ранее было показано, что малоугловое рассеяние на ДНА в суспензиях и гелях также характеризуется двумя степенными участками [36,37]. Участок при больших q с наклоном 4–4.3 отвечает первичным частицам ДНА, которые представляют собой гладкие объекты с резкими границами, а наклон ~ 2.3 при меньших q характеризует кластеры из первичных частиц ДНА, которые представляют собой фрактальные структуры в виде упорядоченных разветвленных цепочек из частиц ДНА. При этом в рассеянии на суспензиях и гелях ДНА граница между двумя этими областями находится примерно на $q \sim 1 \text{ nm}^{-1}$, что приблизительно отвечает размерам этих частиц $R \sim 2\pi/q \sim 5 \text{ nm}$. В нашем случае (для композитов ОГ–ДНА в виде суспензий) положение излома сдвигается к $q \sim 0.7\text{--}0.8 \text{ nm}^{-1}$, что может быть связано как с вкладом ОГ в рассеяние, так и с изменением надчастичной организации ДНА при связывании их с ОГ.

Участок при $q > 0.8 \text{ nm}^{-1}$ имеет наклон, близкий к 4, как и для суспензий ДНА. При больших концентрациях ДНА (образцы GO–DND(ξ^-)_[0.14 → 0.2] и GO–DND(ξ^+)_[0.25 → 0.25]) наклон равен 4.3, что многократно подтверждалось ранее методом МУНР для частиц ДНА в гидрозолях. Это соответствует плотным частицам с резкими границами. Рассеяние по степенному закону с $D > 4$ (отклонение от закона Порода) обычно отвечает формированию диффузной оболочки на поверхности плотных частиц (градиент плотности).

Асимптотику рассеяния представляют, как правило, в виде $I(q) \sim q^{-(4+2\beta)}$, где β — индекс диффузности оболочки ($0 < \beta < 1$), [33,38]. Отметим, что в ряде работ, когда технология получения изолированных 4–5 нанометровых частиц алмазов из шихты детонационного углерода была еще недостаточно отработана, в литературе указывалось на наличие неалмазной оболочки вокруг алмазного ядра [39]. Однако при объяснении подобного поведения рассеяния на частицах ДНА, использованных в настоящей работе, интерпретация степенного наклона с $D > 4$ может быть более сложной, так как было показано, что толщина диффузной оболочки (sp^{2+x} -дефектной фазы) для ДНА типа ($\xi+$) минимальна [40]. Одним из объяснений данного эффекта может быть интерференция рассеяния от соседних частиц, как показано для ДНА типа ($\xi+$) в работе [36]. Однако ровно в такой же степени отклонение от закона Порода наблюдается и для частиц ДНА типа ($\xi-$), в которых доля sp^{2+x} -дефектной фазы заметно больше, поэтому мы не можем исключить влияния нескомпенсированного фона, который всегда имеет место в эксперименте и зависит от концентрации [41].

В наших композитах ОГ–ДНА в виде суспензий также наблюдается рост наклона этого участка кривой в диапазоне 4–4.3, как и в случае гидрозолей и гелей ДНА, что связано с рассеянием на первичных частицах ДНА.

Другая причина излома кривой МУРР может быть связана с вкладом ОГ в рассеяние. Излом кривых рассеяния на комплексах GO–DND($\xi+$) при больших q в работе [38] объяснялся толщиной рассеивающих объектов (листов графена), а его сдвиг к меньшим q — утолщением этих образований за счет связывания частиц ДНА и их кластеров с индивидуальными листами ОГ. По-видимому, в наших композитах также наблюдается налипание частиц ДНА на листы ОГ с обеих сторон, и толщина сформировавшейся структуры становится порядка 10 nm.

Участок при $q < 0.8 \text{ nm}^{-1}$ позволяет оценить различия в структуре полученных композитов ОГ с ДНА($\xi-$) и ДНА($\xi+$) на масштабе ~ 10 –100 nm. Композиты с ДНА($\xi-$) (GO–DND($\xi-$)_[1.25 → 5.0] и GO–DND($\xi-$)_[0.14 → 0.2]) имеют больший наклон кривых (2.4 и 2.25), чем с ДНА($\xi+$) (GO–DND($\xi+$)_[2.5 → 2.5] и GO–DND($\xi+$)_[0.25 → 0.25]), у которых наклон остается почти строго 2.0. Это означает, что ДНА($\xi+$) связываются с листом оксида графена и распределяются по нему достаточно однородно, не искажая его плоскость. Система ОГ–ДНА($\xi+$) не содержит свободных частиц ДНА (т.е. весь введенный ДНА связан с ОГ), наши результаты совпадают с результатами [42] для образцов, имеющих схожие условия смешивания: когда малые количества ДНА($\xi+$) добавлялись в слабokonцентрированные суспензии ОГ, также сохранялась степенная зависимость с наклоном, равным 2. Однако при увеличении содержания ДНА и использовании суспензий ОГ высокой концентрации авторы [42] получили

наклон кривой в этой области 2.3, по-видимому, из-за присутствия несвязанных ДНА в системе.

Частицы ДНА($\xi-$), ожидаемо, хуже связываются с ОГ. Как видно из таблицы и рис. 1, удалить из композитов в виде суспензий свободные частицы ДНА($\xi-$) без потери материала невозможно (образцы GO–DND($\xi-$)_[1.25 → 5.0] и GO–DND($\xi-$)_[0.14 → 0.2]). И именно эти несвязанные частицы ДНА($\xi-$) вносят существенный вклад в картину рассеяния при $q < 0.8 \text{ nm}^{-1}$, приводя к наклонам 2.25–2.4, характерным для суспензий ДНА. Отклонение от степенной зависимости при самых малых углах ($q < 0.07$ –0.08) тоже характерно для гидрозолей и гелей ДНА и обусловлено вкладом от несвязанных частиц ДНА($\xi-$), что характеризует следующий уровень организации частиц ДНА в гидрозолях, а именно межкластерное взаимодействие [43].

Данные малоуглового рассеяния синхротронного излучения демонстрируют (рис. 5, а), что композиты GO–DND($\xi-$) и GO–DND($\xi+$) в водных суспензиях образуют наноразмерные и субмикронные структуры с фрактальной размерностью $D_f \sim 2$, что по отдельности характерно как для оксида графена (GO) в виде плоских листов малой толщины ($1.1 \pm 0.2 \text{ nm}$), так и для алмазов, склонных к организации в цепочечные структуры с размерностью, близкой к указанной. Это дает возможность использовать далее представление Кратки и анализировать данные в виде $I(q)q^2$, чтобы выявить особенности пространственных корреляций между компонентами в композитах, рассматривая отклонения от доминирующей в рассеянии зависимости $I(q) \sim 1/q^{D_f}$ (рис. 5, а). В данном представлении результаты приведены на рис. 5, б, где видно существенное различие картин рассеяния для композитов GO–DND($\xi-$) и GO–DND($\xi+$) с низким содержанием ДНА.

Отрицательно заряженные алмазы более склонны к образованию наноразмерных агрегатов, о чем свидетельствует интенсивный пик с максимумом в позиции $q_{\text{max}} \sim 0.11 \text{ nm}^{-1}$. Отсюда следует характерный размер алмазных агрегатов $\sim 2\pi/q_{\text{max}} \sim 60 \text{ nm}$. В случае положительно заряженных алмазов этот пик слабо проявлен, что объясняется преимущественным интеркалированием алмазов между листами ОГ. Смещение пика в сторону увеличения импульсов, $q_{\text{max}} \sim 0.16 \text{ nm}^{-1}$, отражает уменьшение размера алмазных агрегатов до $\sim 40 \text{ nm}$. В то же время у таких комплексов более выражен широкий пик в позиции $q_{\text{max}} \sim 0.5 \text{ nm}^{-1}$, который связан с интерференцией в рассеянии при контактах алмазно-графеновых сборок на соответствующем расстоянии $\sim 12 \text{ nm}$. Этот масштаб отвечает примерно тройному размеру алмазной частицы, т.е. наблюдаемый объект представляет собой два листа ОГ, связанные через частицы алмаза ДНА($\xi+$). На внешней поверхности такой сборки также находятся алмазные частицы диаметром $d_p \sim 4.5 \text{ nm}$, что и определяет поперечный габарит сборки $\sim 3d_p$. Следует отметить, что отрицательно заряженные алмазы также создают

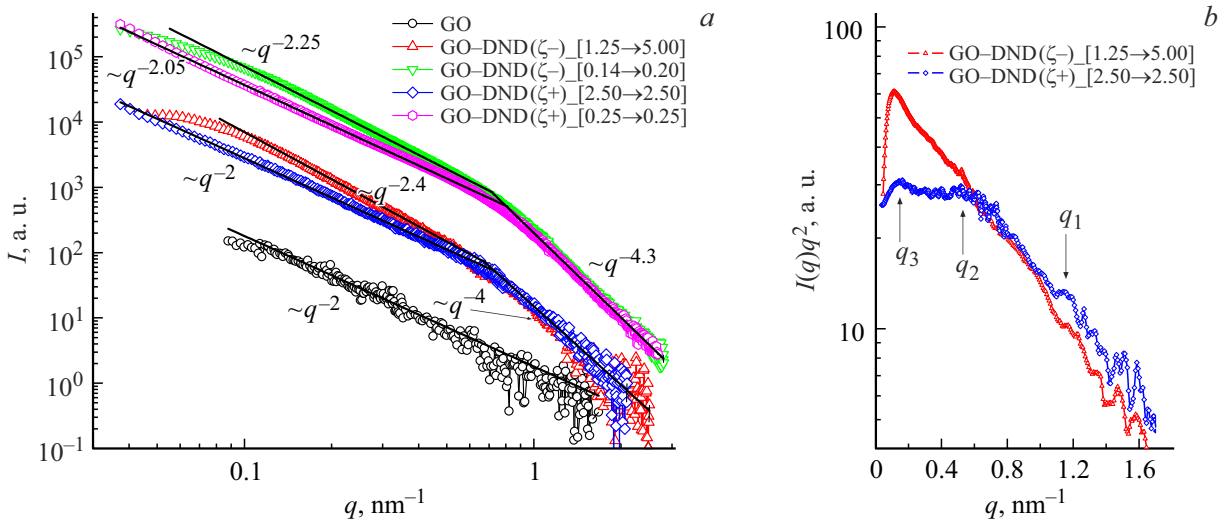


Рис. 5. Малоугловое рентгеновское рассеяние для суспензии ОГ и композитов в виде суспензий; *a* — интенсивность рассеяния $I(q)$; точки — экспериментальные данные; прямые линии — аппроксимации по степенной модели $I(q) \propto q^{-D}$ с указанием показателя степени (наклона) D ; *b* — данные в представлении Кратки $I(q)q^2$.

подобные сборки, но менее эффективно, что видно по слабо выраженному усилению рассеяния при векторах рассеяния $q \sim 0.2-0.8 \text{ nm}^{-1}$ (рис. 5, *b*). Более детальная обработка данных позволила определить не только указанные структурные характеристики, но и подтвердить непосредственно, что алмазы являются спейсерами между листами графена. На рис. 5, *b* кроме пиков в позициях q_2, q_3 обнаруживается пик при значении вектора рассеяния $q_1 \sim 1.15 \text{ nm}^{-1}$, которому соответствует масштаб $\sim 2\pi/q_{\text{max}} \sim 5.5 \text{ nm}$, превышающий размер частицы алмаза на $\sim 1 \text{ nm}$. Следует заключить, что найденный масштаб как раз отвечает дистанции между соединенными через алмазы листам ОГ, $L_1 = d_p + \delta_{\text{GO}}$, где $\delta_{\text{GO}} \sim 1 \text{ nm}$ — толщина однослойного ОГ.

2.3. Структура композитов GO-DND(ξ⁻) и GO-DND(ξ⁺) в виде аэрогелей

На рис. 6 показаны кривые МУРР на аэрогелях ОГ и ОГ с добавлением ДНА. Аэрогели из чистого графена (вставка на рис. 6) главным образом рассеивают по степенному закону $I(q) \sim q^{-D}$. Наклон кривой $D = -4$ (соответствует плотным объектам с гладкими границами, закон Порода), плавные отклонения от наклона -4 начинаются только в малых углах, что характеризует размеры таких плотных образований. Образец GO аер подчиняется этой зависимости вплоть до $q = 0.04-0.05 \text{ nm}^{-1}$ (минимальные размеры частиц $\sim 120-150 \text{ nm}$).

При $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ наклон кривых МУРР на трех исследованных образцах аэрогелей ОГ-ДНА составляет $D \sim 4.2$, что чуть больше 4 (закон Порода, отвечающий плотным частицам с резкими границами). По-видимому, этот участок отвечает первичным плотным частицам ДНА размерами 4–5 nm, которые входят в состав аэрогеля. Превышение степени 4 для наклона этого

участка связано, предположительно, с интерференцией на упорядоченных частицах алмаза, как показано нами выше и ранее для зелей и гелей ДНА [36].

На больших масштабах строение структур GO-DND(ξ⁺) сильно отличается от структур GO-DND(ξ⁻). Образец GO-DND(ξ⁺) [0.25 → 0.25] аер на масштабе 20–60 nm имеет участок с наклоном -1.45 , что отвечает обычному массовому фракталу с размерностью 1.45 (линейные искривленные цепочки из частиц, также это могут быть участки разорванной поверхности). На масштабах 100–150 nm образец представляет собой поверхностный фрактал с фрактальной размерностью $D_s = 6-3.4 = 2.6$.

Образцы серии GO-DND(ξ⁻) [XX → YY] аер имеют существенно большую интенсивность рассеяния в малоугловой части. По-видимому, это связано с тем, что частицы ДНА в таких структурах объединены в разветвленные цепочки и объемные кластеры, которые дают вклад в рассеяние (как в гидрозолях ДНА), в то время как в структурах GO-DND(ξ⁺) частицы ДНА более изолированы и, вероятно, распределены на листах графена почти однородно. Кривая рассеяния на образце GO-DND(ξ⁻) [1.25 → 5.0] аер имеет наклоны 2.4 и 2.9 (массовые фракталы с соответствующими фрактальными размерностями) с перегибом в районе 60–80 nm. Кривая образца GO-DND(ξ⁻) [0.25 → 0.4] аер на масштабах 20–150 nm также представляет собой массовый фрактал (размерность 2.7). Массовые фракталы в аэрогелях из ОГ с ДНА(ξ⁻) с размерностью, близкой к 3, могут означать достаточно плотно заполненные многослойные структуры.

Наибольший интерес представляет образец аэрогеля с положительно заряженными алмазами (GO-DND(ξ⁺) [0.25 → 0.25] аер). Для него с помощью программы gnom пакета ATSAS [44] построена функция

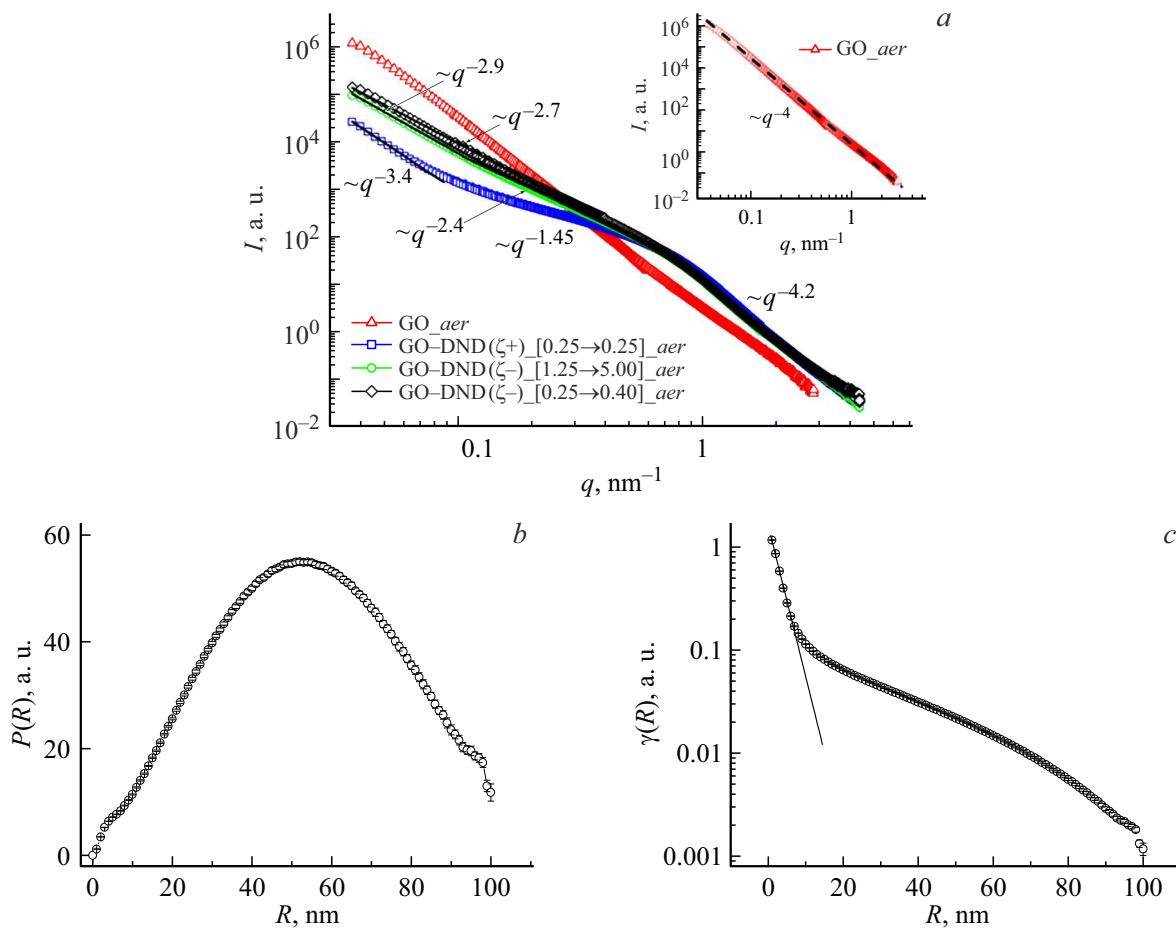


Рис. 6. МУРР на образцах композитов в виде аэрогелей; *a* — интенсивность рассеяния $I(q)$: точки — экспериментальные данные; прямые линии — аппроксимации по степенной модели $I(q) \propto q^{-D}$ с указанием показателя степени (наклона) D ; на врезке — МУРР для образца, не содержащего ДНА; *b* — функция распределения расстояний между рассеивающими центрами в образце GO-DND(ξ^+)_[0.25 → 0.25]_aer; *c* — корреляционная функция для образца GO-DND(ξ^+)_[0.25 → 0.25]_aer.

распределения расстояний между рассеивающими центрами (рис. 6, *b*), на которой виден широкий главный пик с позицией максимума, примерно отвечающей радиусу инерции детектируемых частиц, $R_g = 41.1 \pm 0.1$ nm. При малых расстояниях $R \leq 10$ nm на фоне главного пика наблюдается небольшой пик, показывающий корреляции малого радиуса. Переход к корреляционной функции $\gamma(R) = P(R)/R^2$ позволил определить этот радиус из анализа спектра на рис. 6, *c*. При малых радиусах наблюдается линейное поведение данных в логарифмических координатах в зависимости от радиуса, что соответствует функции $\gamma(R) \sim \exp(-R/R_C)$, где радиус корреляции равен $R_C = 3.0 \pm 0.1$ nm, что соответствует радиусу инерции малых рассеивающих объектов в данном аэрогеле $R_g = \sqrt{6}R_C \sim 7.3 \pm 0.2$ nm.

К характерным особенностям рентгеновской дифракции образцов наноразмерных форм углерода, синтезированных из графита, можно отнести следующие: 1) размытие дифракционных максимумов, соответствующих рефлексам кристаллического графита; 2) смещение первого максимума в сторону малых углов относительно

рефлекса 00.2 графита; 3) большая интенсивность для рефлексов двумерной дифракции (10 и 11) [45–47]. На рис. 7, *a* представлена дифракционная картина аэрогеля, полученного из исходного ОГ (черная кривая), на которой имеется узкий пик при двойном угле Брегга $2\theta = 11.3^\circ$, что соответствует дифракционному отражению от плоскостей (00.2) с базальным расстоянием $d_n = 0.78$ nm. Это значение соответствует опубликованным данным [48]. Кроме того, можно наблюдать менее интенсивные уширенные асимметричные пики при $2\theta = 43^\circ$ и $2\theta = 77.7^\circ$, характерные для отражений 10 и 11. Эти пики возникают в результате двумерной дифракции на плоской углеродной сетке графена [45].

Дифракция от нанокристаллитов детонационного алмаза хорошо изучена и подробно описана в серии наших работ [49]. Согласно табличным данным, на дифракционных кривых алмазов должны наблюдаться дифракционные максимумы на углах $2\theta = 43.9, 75.3, 91.5^\circ$ соответственно [50]. Именно такой набор максимумов наблюдается на кривой для образца GO-DND(ξ^-)_[0.14 → 0.2]_aer (рис. 7, *a*, синяя кривая). Из

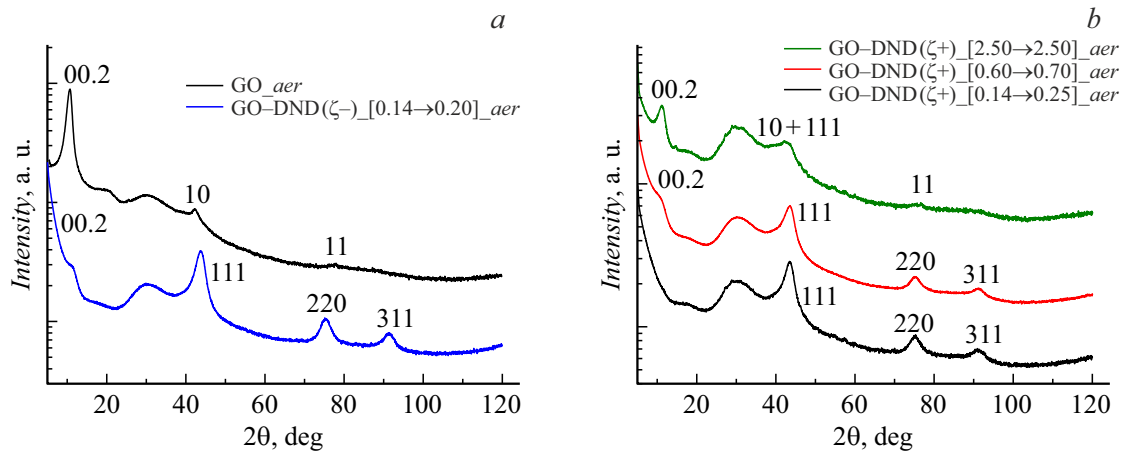


Рис. 7. Дифрактограммы образцов исходного ОГ (*a*), композита GO–DND(ξ^-) в форме аэрогелей (*b*) и также композитов GO–DND(ξ^+) в форме аэрогелей (*a*). Рядом с пиками указаны соответствующие индексы Миллера для трехмерной дифракции (111, 220 и 311), (00.2) для алмаза и графена соответственно, и двумерной дифракции (индексы 10 и 11) для графена. Кривые сдвинуты по оси ординат для наглядности.

данных анализа положения и полуширины дифракционных максимумов можно сделать вывод, что в исследуемом образце преобладающей фазой является алмазный материал, характеризующийся параметром кристаллической решетки $a = 0.35657 \pm 0.00001$ nm (идентификация максимумов соответственно отражению от определенных кристаллографических плоскостей приведена на рисунке). Детальный анализ формы дифракционных кривых и зависимости уширения максимумов с изменением угла позволяет сделать заключение о характерном размере области когерентного рассеяния (ОКР) в образце (или о размерах кристаллитов) и микронапряжениях в них. Кристаллиты наноалмазов в образце GO–DND(ξ^-)_{[0.14 → 0.2]_aer} характеризуются средним размером частиц с ОКР = 4.5 ± 0.1 nm и $e_0 = 0.0019 \pm 0.0001$. Отметим, то для этого образца наблюдается плечо на кривой рассеяния в характерной области для оксида графена $2\theta = 11.3^\circ$, появление которого мы связываем с рассеянием на графеновых листах, формирующих стенки аэрогеля.

Положение наблюдаемых особенностей в районе $2\theta = 15-35^\circ$ может быть искажено фоновым рассеянием от кюветы. Однако если максимум при $2\theta = 30^\circ$ остается неизменным по своему положению и интенсивности для всех образцов, что указывает на его принадлежность рассеянию от кюветы, то факт изменения интенсивности максимума при $2\theta = 18^\circ$ указывает на наличие некоторых особенностей в структуре образца. Наличие подобного максимума можно объяснить как рассеянием на наночастицах графита, которые могут присутствовать в исходной суспензии оксида графена, так и рассеянием на тех областях в аэрогеле, которые формируют углы и стыки стенок, его образующих. Первая версия является более вероятной, так как наличие подобных частиц уже наблюдалось в конечном продукте синтеза оксида графена [51].

На рис. 7, *b* приведены дифрактограммы для аэрогелей ОГ/ДНА с различным содержанием ДНА (ξ^+) от максимального, характеризующегося $mGO/mDND(\xi^+) = 0.25$, до минимального при $mGO/mDND(\xi^+) = 2.5$. Анализ максимумов, отвечающих дифракции на алмазных частицах, позволяет оценить их структурные параметры: $a = 0.35758 \pm 0.00001$ nm, ОКР = 4.7 ± 0.1 nm и $e_0 = 0.0033 \pm 0.0001$, т.е. по структуре частицы ДНА в аэрогелях практически не отличаются. На дифрактограммах этих образцов можно обнаружить характерные особенности, появляющиеся в результате рассеяния на листах ОГ и наноалмазных частицах, и их интенсивность зависит от содержания частиц ДНА в образце (т.е. от соотношения масс). Так, для образца GO–DND(ξ^+)_{[2.5 → 2.5]_aer} явно виден максимум при $2\theta = 11^\circ$, и не проявляются максимумы при углах, типичных для 220 и 311 отражений алмаза. Ассиметричная форма и сдвиг максимума при $2\theta = 43^\circ$ в сторону меньших углов позволяет рассматривать его как суперпозицию 111 отражения алмаза и 10 отражения графена. Следует отметить, что хоть содержание ДНА в этом образце невелико, интенсивность пика 00.2 графена значительно ослаблена (в сравнении с образцом аэрогеля без ДНА), хотя пик 10 проявляется достаточно четко. Данный факт указывает на большее нарушение упаковки (стэкинга, взаимного расположения) и планарности листов оксида графена в сравнении с образцом чистого аэрогеля. Для образца GO–DND(ξ^+)_{[0.4 → 0.4]_aer} в районе $2\theta = 11^\circ$ все еще наблюдается плечо на кривой рассеяния, тогда как для образца GO–DND(ξ^+)_{[0.14 → 0.25]_aer} в указанном диапазоне $2\theta = 10-23^\circ$ никаких особенностей не наблюдается. Значит, при таком соотношении масс $mGO/mDND(\xi^+)$ все листы графена разрознены между собой. Отметим, что для композита в виде аэрогеля GO–DND(ξ^-)_{[0.14 → 0.2]_aer} даже при большем содержа-

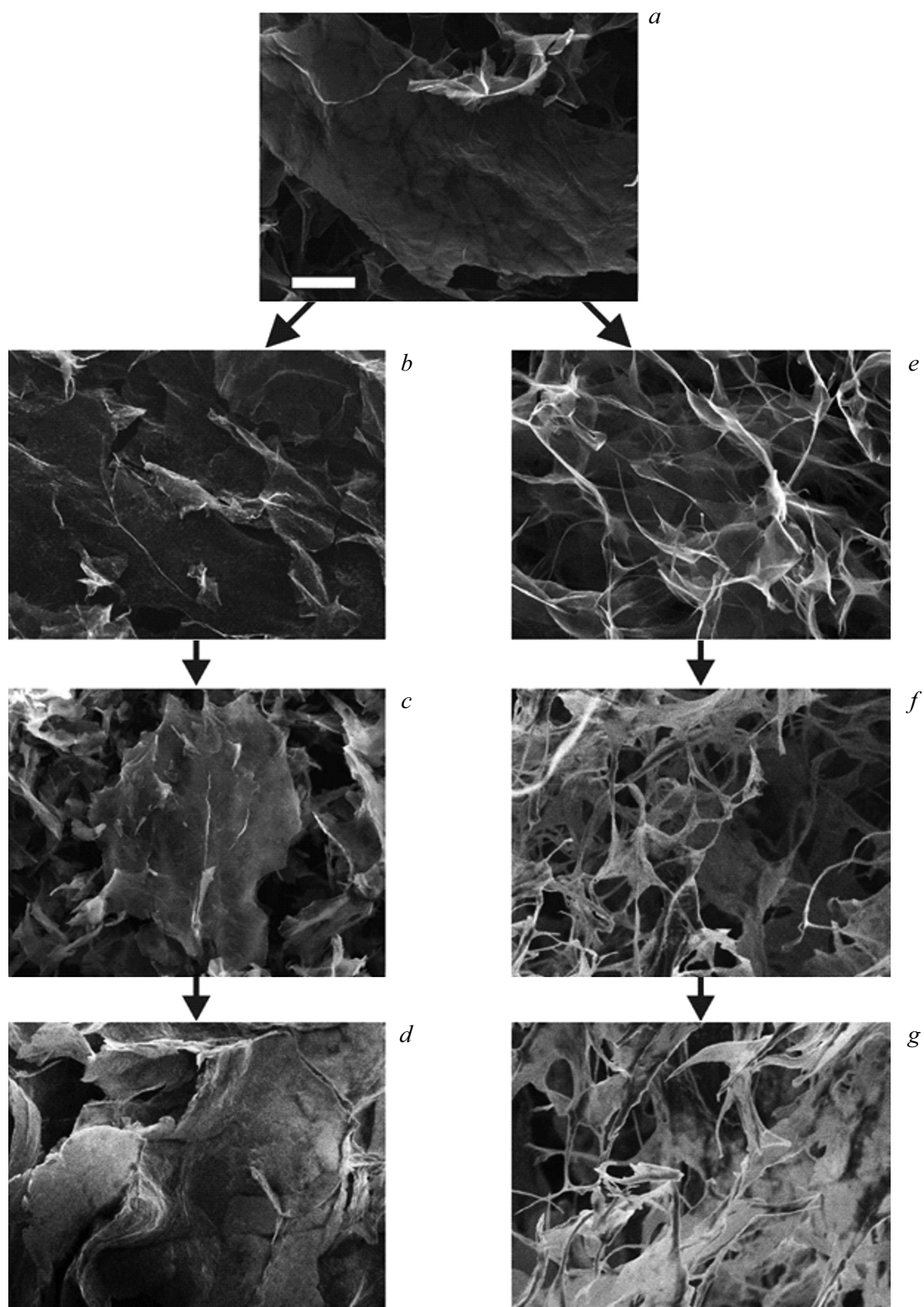


Рис. 8. РЭМ-изображения композитов в виде аэрогелей: *a* — образец GO_aer; *b, c, d* — образцы GO-DND(ξ^-)_[1.25 → 5.0]_aer, GO-DND(ξ^-)_[0.25 → 0.4]_aer и GO-DND(ξ^-)_[0.14 → 0.2]_aer соответственно; *e, f, g* — образцы GO-DND(ξ^+)_[2.5 → 2.5]_aer, GO-DND(ξ^+)_[0.4 → 0.4]_aer и GO-DND(ξ^+)_[0.18 → 0.24]_aer соответственно. Масштабная метка для всех изображений приведена на рис. 8, *a* и соответствует размеру 10 μm .

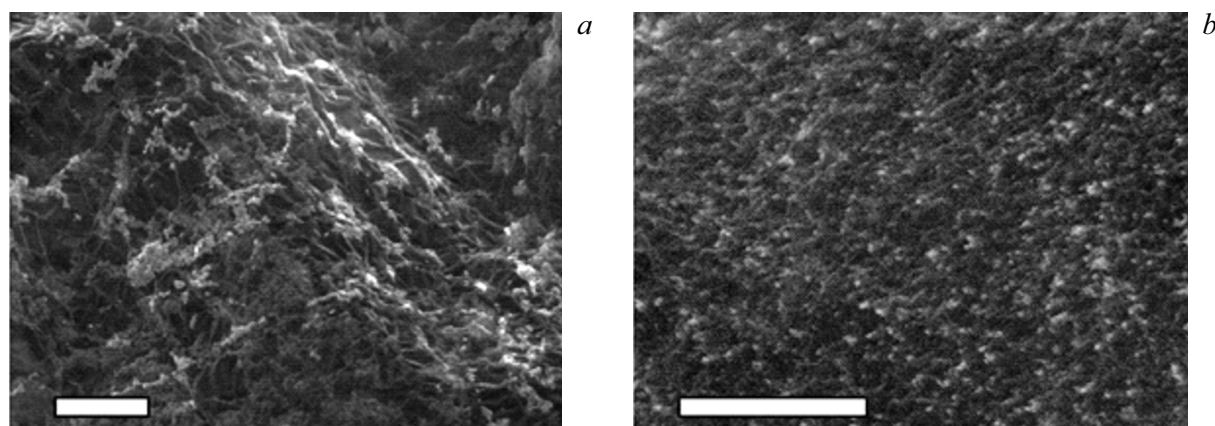


Рис. 9. РЭМ-изображения композитов в виде аэрогелей: *a* — GO-DND(ξ^-) [1.25 → 5.0], *b* — GO-DND(ξ^+) [2.5 → 2.5]. Масштабная метка соответствует размеру 1 μm .

нии частиц ДНА плечо рассеяния на $2\theta = 11^\circ$ все еще наблюдается, и его интенсивность сопоставима с аналогичной для образца GO-DND(ξ^+) [0.4 → 0.4] аер. Этот факт хорошо коррелирует с данными ПЭМ (рис. 4)

На макромасштабе по своей структуре композиты в виде аэрогелей, полученные методом лиофильной сушки, подобны аэрогелям, исследованным, например, в [18]. На РЭМ-изображениях образцов аэрогелей с различной концентрацией ДНА(ξ^+) и ДНА(ξ^-) (рис. 8) видно, что в случае ДНА с положительным зарядом наблюдается существенное изменение морфологии композитов по сравнению с исходным материалом ОГ. Уже в случае композитов с самым низким содержанием ДНА наблюдается образование нитей из листов ОГ (рис. 8, *e*). При увеличении массовой доли ДНА в композите происходит увеличение доли „свернувшихся“ листов ОГ, а также утолщение нитей.

В случае композитов GO-DND(ξ^-) сворачивания листов ОГ в нити не происходит даже при наибольшей концентрации ДНА (рис. 8, *d*). Единственным заметным изменением является уплотнение структуры за счет более плотного покрытия листов ОГ наноалмазами.

Увеличенные РЭМ-изображения поверхности листов ОГ, покрытых ДНА (рис. 9), показывают, что в случае композитов GO-DND(ξ^-) наноалмазы агрегируют на поверхности листов, формируя области с плотным заполнением. В случае же композитов GO-DND(ξ^+) наноалмазы более равномерно распределены по поверхности листа ОГ в виде отдельных слабоагрегированных частиц.

На рис. 10 представлены результаты оценки удельной поверхности (УП) по методу БЭТ. Измерения проводились на образцах, подвергнутых отжигу. Однако контроль методом СЭМ показал, что изменений в морфологии в аэрогелях после отжига не наблюдается, поэтому полученный результат можно анализировать на основе данных о структуре аэрогелей, не подвергавшихся температурному воздействию. Анализ

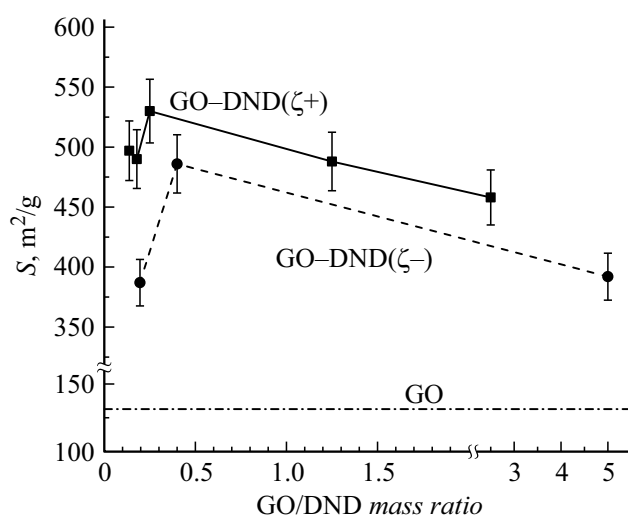


Рис. 10. Зависимость удельной поверхности композитов в виде аэрогелей от соотношения массы ОГ к ДНА. Пунктирной линией показана удельная площадь поверхности образца без добавления ДНА, изготовленного в аналогичных условиях. Соотношение масс приведено до удаления избытка ДНА.

УП композитов в виде аэрогелей показал, что даже небольшое добавление частиц ДНА к оксиду графена приводит к многократному росту УП аэрогелей. Точки на графиках соответствуют фактическому соотношению масс ОГ/ДНА после промывки смесей от избыточного ДНА. Видно, что рост УП аэрогелей наблюдается для обоих типов структур. Однако для структур GO-DND(ξ^+) удалось добиться максимального значения УП 530 m^2/g , тогда как для структур GO-DND(ξ^-) максимальное значение составило 486 m^2/g . Стоит также отметить, что в случае последних при соотношении масс ОГ/ДНА, превышающем 2.5, наблюдается падение УП до 387 m^2/g . По всей видимости, при недостаточном количестве частиц ДНА в исходной смеси формируется значительное количество листов ОГ, слипшихся друг с

другом (что подтверждается данными, приведенными на рис. 7).

3. Обсуждение результатов и выводы

Управление морфологией пластинок графена, ОГ и их производных с получением их „скомканных“ и „свернутых“ конфигураций на сегодняшний день является одним из подходов к формированию на основе графеновых структур электродных материалов для систем запасаения энергии, биотопливных элементов, применения в области катализа и для изготовления адсорбентов [52–54]. С этой целью применяют подходы к управлению коллоидной стабильностью суспензий ОГ добавлением солей [55], мягкому контролируемому восстановлению оксида графена [51]. В последнем случае, из-за постепенного сокращения количества функциональных групп в оксиде графена и, как следствие, снижения вклада кулоновских сил, наступает момент, когда ван-дер-ваальсовы силы становятся сопоставимы с противостоящим им кулоновским силам, отвечающим за высокую стабильность ОГ в воде.

В настоящей работе управление морфологией графеновых слоев и получение „свернутых“ листов ОГ реализовано не за счет сложной стратегии постепенного восстановления оксида графена, а за счет более простого и эффективного подхода на основе введения наночастиц ДНА($\xi+$). В результате взаимной компенсации зарядов ДНА($\xi+$) и ОГ($\xi-$) электростатическое отталкивание частиц, ответственное за коллоидную устойчивость, исчезает, и происходит гетерокоагуляция. Как итог, происходит скручивание листов графена, как единственно термодинамически выгодное поведение такой системы. Однако в отличие от контролируемого восстановления ОГ, получение структуры на основе добавления наночастиц ДНА проще в практической реализации. Более того, частицы ДНА($\xi+$) выполняют дополнительную роль „спейсера“ для слоев ОГ, препятствуя образованию многослойных участков и сохраняя межслоевое расстояние в структурах на основе данного нанокompозита в области 4–5 nm, что является оптимальным значением для транспорта органических молекул и ионов металлов при дальнейшем практическом применении в области электрохимии катализа. Стратегия синтеза заключается не только в выборе в качестве разделителя наночастиц детонационного алмаза, но, главным образом, в соблюдении специальной разработанного протокола смешивания компонент, формирующих композит: при постоянном перемешивании одновременно подаются в воду суспензия ОГ и гидрозоли частиц ДНА до достижения желаемого соотношения масс этих компонент в конечном композите. Такой подход позволяет избежать нежелательного стэкинга слоев ОГ и агрегации частиц ДНА, которое может мешать получению композитов.

Полученные результаты демонстрируют, что подход к получению наноструктурированных композитов на

основе графенов и ДНА позволяет не только получать „свернутые“ листы ОГ, но также и управлять морфологией получаемой структуры выбором типа ДНА. Если добавление суспензии ДНА($\xi+$) к суспензии ОГ приводит к гетерокоагуляции и сворачиванию листов, то добавление суспензии ДНА($\xi-$) — к формированию более ламелярных структур вследствие сохранения электростатического отталкивания как между отдельными листами, так и участками одного листа. Как показывают данные ПЭМ и МУРР, частицы ДНА($\xi+$) оказываются равномернее распределены по листу ОГ, тогда как в случае ДНА($\xi-$) наблюдается кластеризация частиц в области неокисленных областей ОГ, sp^2 -доменов. В то же время совокупность данных лазерной дифракции, спектрофотометрии, лазерного доплеровского электрофореза и малоуглового рентгеновского рассеяния для композитов в виде суспензий позволяет нам предположить, что вне зависимости от знака дзета-потенциала частиц ДНА существует „эффект насыщения“ структуры, проявляющийся в ограниченном количестве частиц ДНА, которые могут прочно связаться с листами ОГ (при этом показано, что для ДНА($\xi+$) и ДНА($\xi-$) предельная концентрация частиц ДНА значительно различается. Именно из-за эффекта насыщения избыточный ДНА вымывается простым центрифугированием, и в случае GO–DND($\xi+$) преимущественно формируются структуры с большей долей разделенных листов ОГ, а в случае GO–DND($\xi-$) — структуры с меньшей долей разделенных листов и слипшиеся листы ОГ без внедрения ДНА вовсе. Поскольку только ограниченное количество ДНА($\xi+$) может быть связано с заданным количеством ОГ, ожидаемо, что и УП структур типа GO–DND($\xi+$) с $m_{\text{ОГ}}/m_{\text{ДНА}} < 0.5$ находятся в близких диапазонах. Тем не менее, варьируя $m_{\text{GO}}/m_{\text{DND}}$ в исходной смеси, можно получить различное значение суммарного значения дзета-потенциала и, как следствие, различную степень деформации листов оксида графена при лиофильной сушке и формировании аэрогелей, а значит и различную УП.

Отдельно необходимо отметить, что полученные результаты еще раз продемонстрировали эффективность применения метода МУРР для исследований нанокompозитных структур на основе ОГ и углеродных наночастиц, таких как GO–DND($\xi+$) и GO–DND($\xi-$) [43] в виде суспензий. Еще более уникальные результаты методом МУРР были получены для композитов в форме аэрогелей. Уникальность их заключается в численном описании морфологии структур, позволяющем проводить сравнение с обсуждаемыми в литературе механизмами сворачивания графеновых листов [54]. Получение данных о нано- и микроструктуре таких систем при их нахождении в жидкой среде до получения и исследования покрытий (многослойных пленок) и аэрогелей на их основе позволяет расширить фундаментальные представления о процессах реструктуризации частиц в процессах нанесения (аэрозольного, ротационного или

ино) и лиофильного высушивания, развить практические подходы к получению таких структур с заданной морфологией.

Заключение

В работе получены и исследованы композиты в виде водных суспензий и аэрогелей на основе ОГ и ДНА с различными знаками дзета-потенциала (ДНА($\xi+$) и ДНА($\xi-$)). Показано, что, несмотря на принципиальную возможность формирования как систем GO–DND($\xi+$), так и систем GO–DND($\xi-$), именно при использовании ДНА с положительным дзета-потенциалом получается создать более равномерную структуру („сэндвич-структуру“).

Также показано принципиальное различие в морфологии структур GO–DND($\xi+$) и GO–DND($\xi-$), объясняемое различными механизмами коагуляции на этапе формирования смесей. Продемонстрировано и объяснено в терминах электрофоретических подвижностей наночастиц, что использование ДНА($\xi+$) позволяет получать композиты в виде аэрогелей с большей долей разделенных листов оксида графена, что в условиях взаимной компенсации заряда приводит к скручиванию листов оксида графена в конечной структуре и к существенному увеличению ее удельной поверхности.

Финансирование работы

Постановка эксперимента, синтез и первичная характеристика суспензии ОГ и гидрозолей ДНА, а также исследование свойств коллоидных растворов выполнены в рамках государственных тематических исследований Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе (тема № 0040-2019-0013, „Физико-химические основы технологии новых функциональных материалов на основе углеродных наноструктур“).

Синтез аэрогелей и характеристика их удельной поверхности по методу БЭТ выполнены в рамках Программ фундаментальных исследований Российской академии наук (проект № 1021051101696-3-1/4/3 и проект № 122040400099-5).

Исследование композитов методом МУРР с использованием синхротронного источника излучения НИЦ „Курчатовский Институт“ были выполнены в рамках проекта, поддержанного Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2021-1349).

Структурные исследования выполнены с использованием оборудования ФЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.K. Singh, R. Kumar, D.P. Singh. RSC Adv., **6**, 64993 (2016). DOI: 10.1039/C6RA07626B
- [2] G. Gorgolis, C. Galiotis. 2D Mater., **4**, 032001 (2017). DOI: 10.1088/2053-1583/aa7883
- [3] Y. Cheng, S. Zhou, P. Hu, G. Zhao, Y. Li, X. Zhang, W. Han. Sci. Rep., **7**, 1439 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-01601-x
- [4] J. Mao, J. Iocozzia, J. Huang, K. Meng, Y. Lai, Z. Lin. Energy Environ. Sci., **11**, 772 (2018). DOI: 10.1039/C7EE03031B
- [5] H.-Y. Mi, X. Jing, A.L. Politowicz, E. Chen, H.-X. Huang, L.-S. Turng. Carbon N.Y., **132**, 199 (2018). DOI: 10.1016/j.carbon.2018.02.033
- [6] J.-Y. Hong, E.-H. Sohn, S. Park, H.S. Park. Chem. Eng. J., **269**, 229 (2015). DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.066
- [7] Z. Han, Z. Tang, S. Shen, B. Zhao, G. Zheng, J. Yang. Sci. Rep., **4**, 5025 (2015). DOI: 10.1038/srep05025
- [8] S.P. Lonkar, A.A. Abdala. J. Thermodyn. Catal., **5** (2), (2014). DOI: 10.4172/2157-7544.1000132
- [9] Y. Huang, J. Liang, Y. Chen. Small., **8**, 1805 (2012). DOI: 10.1002/sml.201102635
- [10] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk. Renew. Sustain. Energy Rev., **58**, 1189 (2016). DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.249
- [11] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen. J. Phys. Chem. C, **113**, 13103 (2009). DOI: 10.1021/jp902214f
- [12] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff. Carbon N.Y., **45**, 1558 (2007). DOI: 10.1016/j.carbon.2007.02.034
- [13] Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, Y. Ma. J. Power Sources, **195**, 3031 (2010). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.057
- [14] Y. Gu, Y. Xu, Y. Wang. ACS Appl. Mater. Interfaces, **5**, 801 (2013). DOI: 10.1021/am3023652
- [15] Y. Wang, Y. Wu, Y. Huang, F. Zhang, X. Yang, Y. Ma, Y. Chen. J. Phys. Chem. C, **115**, 23192 (2011). DOI: 10.1021/jp206444e
- [16] J. Hernández-Ferrer, A.M. Benito, W.K. Maser, E. García-Bordejé. Catalysts, **11**, 1404 (2021). DOI: 10.3390/catal11111404
- [17] P. Arabkhani, A. Asfaram. J. Hazard. Mater., **384**, 121394 (2020). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121394
- [18] Q. Wang, N. Plylahan, M.V. Shelke, R.R. Devarapalli, M. Li, P. Subramanian, T. Djenizian, R. Boukherroub, S. Szunerits. Carbon N.Y., **68**, 175 (2014). DOI: 10.1016/j.carbon.2013.10.077
- [19] Y. Sun, Q. Wu, Y. Xu, H. Bai, C. Li, G. Shi. J. Mater. Chem., **21**, 7154 (2011). DOI: 10.1039/c0jm04434b
- [20] A.E. Aleksenskii. *Technology of Preparation of Detonation Nanodiamond*, in: A.Y. Vul', O.A. Shenderova (ed.), *Detonation Nanodiamonds: Science and Applications*, 1st ed. (Pan Stanford Publishing, Singapore, 2014), p. 37–73.
- [21] O.A. Williams, J. Hees, C. Dieker, W. Jäger, L. Kirste, C.E. Nebel. ACS nano, **4**, 4824 (2010). DOI: 10.1021/nn100748k
- [22] A.E. Aleksenskiy, E.D. Eydelman, A.Y. Vul'. Nanosci. Nanotechnol. Lett., **3**, 68 (2011). DOI: 10.1166/nnl.2011.1122
- [23] B. Konkena, S. Vasudevan. J. Phys. Chem. Lett., **3**, 867 (2012). DOI: 10.1021/jz300236w
- [24] W.S. Hummers, R.E. Offeman. J. Am. Chem. Soc., **80**, 1339 (1958). DOI: 10.1021/ja01539a017

- [25] A.E. Aleksenskii, A.Y. Vul, S.V. Konyakhin, K.V. Reich, L.V. Sharonova, E.D. Eidel'man. *Phys. Solid State*, **54**, 578 (2012). DOI: 10.1134/S1063783412030031
- [26] A.Y. Vul, E.D. Eydelman, L.V. Sharonova, A.E. Aleksenskii, S.V. Konyakhin. *Diam. Relat. Mater.*, **20**, 279 (2011). DOI: 10.1016/j.diamond.2011.01.004
- [27] G.S. Peters, O.A. Zakharchenko, P.V. Konarev, Y.V. Karmazikov, M.A. Smirnov, A.V. Zabelin, E.H. Mukhamedzhanov, A.A. Veligzhanin, A.E. Blagov, M.V. Kovalchuk. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A*, **945**, 162616 (2019). DOI: 10.1016/j.nima.2019.162616
- [28] G.S. Peters, Y.A. Gaponov, P.V. Konarev, M.A. Marchenkova, K.B. Ilina, V.V. Volkov, Y.V. Pisarevsky, M.V. Kovalchuk. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A*, **1025**, 166170 (2022). DOI: 10.1016/j.nima.2021.166170
- [29] M.K. Rabchinskii, S.D. Saveliev, S.A. Ryzhkov, E.K. Nepomnyashchaya, S.I. Pavlov, M.V. Baidakova, P.N. Brunkov. *J. Phys. Conf. Ser.*, **1695**, 012070 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012070
- [30] P.V. Kumar, N.M. Bardhan, S. Tongay, J. Wu, A.M. Belcher, J.C. Grossman. *Nat. Chem.*, **6**, 151 (2014). DOI: 10.1038/nchem.1820
- [31] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl. *Adv. Mater.*, **22**, 4467 (2010). DOI: 10.1002/adma.201000732
- [32] J. Teixeira. *J. Appl. Crystall.*, **21**, 781 (1988). DOI: 10.1107/S0021889888000263
- [33] P.W. Schmidt. *J. Appl. Crystall.*, **24**, 414 (1991). DOI: 10.1107/S0021889891003400
- [34] E.G. Iashina, S.V. Grigoriev. *J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.*, **11**, 897 (2017). DOI: 10.1134/S1027451017040334
- [35] Y.V. Kulvelis, M.K. Rabchinskii, A.T. Dideikin, A.D. Trofimuk, A.V. Shvidchenko, D.A. Kirilenko, M.V. Gudkov, A.I. Kuklin. *J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.*, **15**, 896 (2021). DOI: 10.1134/S1027451021050062
- [36] V. Lebedev, Y. Kulvelis, A. Kuklin, A. Vul. *Condens. Matter*, **1**, 10 (2016). DOI: 10.3390/condmat1010010
- [37] A.Y. Vul, E.D. Eidelman, A.E. Aleksenskii, A.V. Shvidchenko, A.T. Dideikin, V.S. Yuferev, V.T. Lebedev, Y.V. Kulvelis, M.V. Avdeev. *Carbon N.Y.*, **114**, 242 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2016.12.007
- [38] O.V. Tomchuk, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **14**, S231 (2020). DOI: 10.1134/S1027451020070484
- [39] A.S. Barnard, S.P. Russo, I.K. Snook. *Structural relaxation and relative stability of nanodiamond morphologies*, *Diamond and Related Materials*. **12**, 1867 (2003). DOI: 10.1016/S0925-9635(03)00275-9.
- [40] A.T. Dideikin, A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova, P.N. Brunkov, M. Brzhezinskaya, V.Yu. Davydov, V.S. Levitskii, S.V. Kidalov, Yu.A. Kukushkina, D.A. Kirilenko, V.V. Shnitov, A.V. Shvidchenko, B.V. Senkovskiy, M.S. Shestakov, A.Ya. Vul'. *Carbon*, **122**, 737 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.07.013
- [41] O.V. Tomchuk, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, V.M. Garamus, O.I. Ivankov, A.Y. Vul', A.T. Dideikin, M.V. Avdeev. *J. Appl. Cryst.*, **41**, 642 (2014). DOI: 10.1107/S1600576714001216
- [42] O.V. Tomchuk, M.V. Avdeev, A.T. Dideikin, A.Y. Vul', A.E. Aleksenskii, D.A. Kirilenko, O.I. Ivankov, D.V. Soloviov, A.I. Kuklin, V.M. Garamus, Y.V. Kulvelis, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin. *Diam. Relat. Mater.*, **2020**, 103, 107670. DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107670
- [43] O.V. Tomchuk, N.O. Mchedlov-Petrosyan, O.A. Kyzyma, N.N. Kriklya, L.A. Bulavin, Y.L. Zabulonov, O.I. Ivankov, V.M. Garamus, E. Ōsawa, M.V. Avdeev. *J.Mol. Liq.*, **2022**, 354 118816. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.118816
- [44] K. Manalastas-Cantos, P.V. Konarev, N.R. Hajizadeh, A.G. Kikhney, M.V. Petoukhov, D.S. Molodenskiy, A.Panjkovich, H.D.T. Mertens, A. Gruzinov, C. Borges, C.M. Jeffries, D.I. Svergun, D. Franke. *J. Appl. Crystallogr.*, **54**, 343 (2021). DOI: 10.1107/S1600576720013412
- [45] B.E. Warren. *Phys. Rev.*, **59**, 693 (1941). DOI: 10.1103/PhysRev.59693
- [46] D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, M.K. Rabchinskii, A.V. Shvidchenko, M.V. Baidakova, D.A. Kirilinko, S.V. Koniakhin V.V. Shnitov, V.V. Sokolov, P.N. Brunkov, A.T. Dideikin, Y.M. Sgibnev, L.Y. Mironov, D.A. Smirnov, A.Y. Vul', V.G. Golubev. *Nanoscale*, **10**, 13223 (2018). DOI: 10.1039/C8NR01900B
- [47] M.K. Rabchinskii, S.A. Ryzhkov, D.A. Kirilenko, N.V. Ulin, M.V. Baidakova, V.V. Shnitov, S.I. Pavlov, R.G. Chumakov, D.Y. Stolyarova, N.A. Besedina, A.V. Shvidchenko, D.V. Potorochin, F. Roth, D.A. Smirnov, M.V. Gudkov, M. Brzhezinskaya, O.I. Lebedev, V.P. Melnikov, P.N. Brunkov. *Sci. Rep.*, **10**, 6902 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-63935-3
- [48] Y. Xue, L. Zhu, H. Chen, J. Qu, L. Dai. *Carbon N.Y.*, **92**, 305 (2015). DOI: 10.1016/j.carbon.2015.04.046
- [49] M.V. Baidakova. *Methods of Characterization and Models of Nanodiamond Particles*, in: A.Y. Vul', O.A. Shenderova (ed.). *Detonation Nanodiamonds*, (Jenny Stanford Publishing, N.Y., 2014), p. 87–114. DOI: 10.1201/b15541
- [50] K. Iakoubovskii, M.V. Baidakova, B.H. Wouters, A. Stesmans, G.J. Adriaenssens, A.Y. Vul', P.J. Grobet. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 861 (2000). DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00354-4
- [51] K.A. Shiyanova, M.V. Gudkov, M.K. Rabchinskii, L.A. Sokura, D.Y. Stolyarova, M.Y. Baidakova, D.P. Shashkin, A.D. Trofimuk, D.A. Smirnov, I.A. Komarov, V.A. Timofeeva, V.P. Melnikov. *Nanomaterials*, **11**, 915 (2021). DOI: 10.3390/nano11040915
- [52] M. Nazarian-Samani, H.-K. Kim, S.-H. Park, H.-C. Youn, D. Mhamane, S.-W. Lee, M.-S. Kim, J.-H. Jeong, S. Haghghat-Shishavan, K.-C. Roh, S.F. Kashani-Bozorg, K.-B. Kim. *RSC Adv.*, **6**, 50941 (2016). DOI: 10.1039/C6RA07485E
- [53] D. Chen, X. Liu, H. Nie. *J. Colloid Interface Sci.*, **530**, 46 (2018). DOI: 10.1016/j.jcis.2018.06.051
- [54] Z. Xu, B. Zheng, J. Chen, C. Gao. *Chem. Mater.*, **26**, 6811 (2014). DOI: 10.1021/cm503418h
- [55] S. Mancillas-Salas, A.C. Reynosa-Martinez, J. Barroso-Flores, E. Lopez-Honorato. *Nanoscale Adv.*, **2022**, **4**, 2435–2343. DOI: 10.1039/D2NA00070A