

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
Отделение твердотельной электроники
Лаборатория физики кластерных структур

Трофимук Андрей Дмитриевич

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ –
ОКСИД ГРАФЕНА-ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ (ОГ-ДНА)

Научный доклад

Направление:

03.06.01 – физика и астрономия

Специальность:

1.3.8 – физика конденсированного состояния

Санкт-Петербург
2023

Научный руководитель:	Дидейкин Артур Ториевич
	Кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Рецензенты:	ФИО
	Должность
	ФИО
	Должность

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

По сравнению с макроразмерными материалами наночастицы обладают существенно большей удельной поверхностью. Неудивительно и возникновение материаловедческих идей, связанных с непосредственным использованием огромной удельной поверхности. К таким направлениям работ относится, в частности, изготовление суперконденсаторов (ионисторов) с использованием наноразмерных частиц.

Как известно, электрическая ёмкость плоского конденсатора (C) определяется как

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot S}{d},$$

где ε_0 - проницаемость вакуума, ε - относительная проницаемость среды, S - площадь поверхности обкладок конденсатора, d - расстояние между обкладками. Для конденсатора с геометрией, отличной от плоского конденсатора, выражение, конечно, следует модифицировать, но характер зависимости ёмкости от площади и расстояния между обкладками сохраняется. Уже из выражения для ёмкости плоского конденсатора видно, что чем ближе друг к другу будут обкладки, и чем больше будет их площадь, тем большую электрическую ёмкость можно получить. Одновременного выполнения этих условий можно добиться в случае использования наноразмерных материалов.

Неподдельный интерес материаловедческого сообщества к графену - сетке sp^2 -углерода толщиной в один атом - обусловлен несколькими причинами одновременно.

Во-первых, графен, являющийся кристаллической плоскостью толщиной в один атом, обладает высочайшей расчётной удельной поверхностью (более 2000 m^2/g).

Во-вторых, родственные углеродные структуры - графит, активированный уголь, газовая сажа и прочие - давно и успешно применяются в инженерном деле, что упрощает потенциальные испытания и внедрение графена.

В-третьих, вручение Нобелевской премии за открытие графена спровоцировало интенсивное и всестороннее исследование смежных с графеном областей. Сравнительно быстро были предложены и

усовершенствованы методы синтеза графена [1], в частности - через восстановление его окисленной формы - оксида графена (ОГ) [2].

ОГ, в отличие от графена, обладает химически активными функциональными группами, которые обеспечивают коллоидную стабильность (в частности, в воде [3]) и которые могут быть сами преобразованы химическими методами [4]. Кроме того, количеством и типом химически активных групп в ОГ можно управлять физическими и химическими методами [5] вплоть до полного их удаления превращения ОГ в графен [2] (хотя зачастую применяется термин “восстановленный оксид графена” (вОГ) для обозначения предыстории материала, а также подчёркивания возможной дефектности структуры).

Попытки получить графеновые аэрогели с максимально возможной удельной поверхностью, конечно, тоже были [6], однако быстро стали очевидными несколько проблем, главная из которых - слипание (стэкинг) графеновых пластинок из-за действия Ван-дер-Ваальсовых сил, ведущее к значительному уменьшению доступной удельной поверхности при зарядке и разрядке конденсатора, в котором используется такой материал. Одно из очевидных решений - пространственно разделить пластинки графена. Из определения электрической ёмкости конденсатора становится очевидно, что расстояние между обкладками конденсатора - графеновыми пластинками - должно быть как можно меньшим. Поэтому разумным кажется разделение пластинок графена наноразмерными частицами.

Таковыми частицами могут быть, в частности, детонационные наноалмазы (ДНА). Этот материал получают из продуктов детонации взрывчатых веществ в закрытых камерах в промышленном масштабе, при этом сами частицы представляют собой нанокристаллы со средним размером 4-5 нм [7]. В отличие от макроразмерных алмазов ДНА обладают химически активной поверхностью, которая (при соответствующей обработке [8]) обеспечивает коллоидную стабильность (в частности, в воде) и позволяет менять состав поверхности без изменения физических свойств кристалла [9]. На сегодняшний день технология получения гидрозолей отдельных частиц ДНА является отработанной технологией, причём глубина очистки целевого продукта позволяет работать даже в области физики частиц [10].

Поскольку агрегативная устойчивость коллоидных систем обусловлена только кулоновским взаимодействием одноимённо заряженных частиц, то важна только абсолютная величина заряда, приходящегося на частицу, но не её знак. Это позволяет за счёт

химической модификации поверхности получать коллоиды индивидуальных частиц ДНА, обладающих как положительным [9], так и отрицательным [11] поверхностным зарядом в воде.

Идея данного исследования заключается в получении материала, состоящего из графеновых пластинок, разделённых частицами ДНА. Предлагаемый путь к получению таких структур лежит через самосборку структуры по принципу “снизу-вверх” (bottom-up) с последующим преобразованием ОГ в графен, а ДНА - в родственную проводящую структуру (bucky-diamond) [12]. Самосборка на этапе синтеза обусловлена гетерокоагуляцией в воде частиц ОГ (имеющих отрицательный заряд в воде) и предварительно подготовленных частиц ДНА (имеющих положительный заряд в воде).

Объект исследования: гидрозолы и порошки ДНА; гидрозолы ОГ; гидрозолы двухкомпонентных систем (ОГ и ДНА); система «восстановленный ОГ – графитизированный ДНА».

Предмет исследования: структурные, электрические и оптические свойства частиц ДНА, суспензий ОГ, восстановленного ОГ, графитизированного ДНА, а также смесей ОГ и ДНА и их производных.

Цель исследования состоит в выяснении . В рамках этой цели поставлены следующие **задачи**:

- 1) Выяснение особенностей фазового перехода “ДНА -> bucky-diamond” (а также подбор оптимальных параметров этого процесса);
- 2) Исследование оптических свойств ДНА и «bucky-diamond»;
- 3) Формирование двухкомпонентных систем вида “ОГ + ДНА” (а также выяснение оптимальных параметров такого синтеза);
- 4) Преобразование двухкомпонентных систем в проводящую структуру и исследование оптических и электрических свойств такого объекта.

Научная новизна работы состоит в следующих положениях:

- 1) Показана разница между деагломерированными и неагломерированными частицами ДНА при получении структур типа «bucky-diamond»;
- 2) Продемонстрированы методы селективного удаления sp^2 -углеродной фазы из структур типа «bucky-diamond» с сохранением sp^3 -углеродного алмазного ядра; эксперименты проведены как для

деагломерированных частиц ДНА, так и для недеагломерируемых частиц ДНА;

- 3) Синтезированы двухкомпонентные системы типа «ОГ – ДНА» с разными типами ДНА и с разным массовым соотношением компонентов, подобраны и объяснены оптимальные параметры такого синтеза;
- 4) Получены аэрогели из смесей «ОГ – ДНА», оценена удельная поверхность таких аэрогелей;
- 5) Получены проводящие двухкомпонентные структуры вида «восстановленный ОГ – bucky-diamond».

Апробация работы

Статьи по теме работы:

- Рабчинский,МК; **Трофимук,АД**; Швидченко,АВ; Байдакова,МВ; Павлов,СИ; Кириленко,ДА; Кульвелис,ЮВ; Гудков,МВ; Шиянова,КА; Коваль,ВС; Петерс,ГС; Лебедев,ВТ; Мельников,ВП; Дидейкин,АТ; Брунков,ПН. *Влияние знака дзета-потенциала наноалмазных частиц на морфологию композитов “графен-детонационный наноалмаз” в виде суспензий и аэрогелей.* ЖТФ, т.92, 12, 2022, с. 1853 – 1868. <http://dx.doi.org/10.21883/JTF.2022.12.53913.208-22>
- Kulvelis,YV; Rabchinskii,МК; Dideikin,АТ; **Trofimuk,AD**; Shvidchenko,AV; Kirilenko,DA; Gudkov,MV; Kuklin,AI. *Small-Angle Neutron Scattering Study of Graphene-Nanodiamond Composites for Biosensor and Electronic Applications.* J. Surf. Invest. X-ray, v.15, 5, 2021, p. 896 – 898. <http://dx.doi.org/10.1134/S1027451021050062>

Доклады по теме работы:

- IX Всероссийский молодежный научный форум с международным участием «Open Science 2022» (ноябрь 2022, Гатчина, ПИЯФ им. Б.П. Константинова). Очный доклад, основной докладчик.
- XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (октябрь 2022, Москва, ИМЕТ РАН). Очный доклад, основной докладчик.

- Международная конференция «Физика.СПб» (октябрь 2022, Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе). Постерный доклад, основной докладчик.
- 15th international conference «Advanced Carbon Nanostructures» (июнь, 2021, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, онлайн). Постерный доклад, основной докладчик.

Основное содержание работы

1. Исследования фазового перехода «ДНА -> bucky-diamond» и «bucky-diamond -> ДНА»

Фазовые и частичные фазовые переходы наноразмерных алмазов в sp^2 -углеродные структуры (как и обратные фазовые переходы) изучались ранее [12–14]. Ранее показано, что если обеспечить условия протекания фазового перехода “алмаз -> графит” (например, обработать алмазный порошок при высокой температуре в инертной атмосфере или вакууме), термодинамическое равновесие установится только после полного осуществления этого перехода. В ранних работах [14] показано, что в случае наноразмерных алмазов (в частности - ДНА) такой фазовый переход происходит от поверхности к ядру кристалла, что обусловлено меньшим энергетическим барьером приповерхностных атомов.

Однако если создать условия, при которых такой фазовый переход протекает медленно, его реально остановить. Это позволяет получить структуры с промежуточным составом типа “ sp^2 -оболочка и sp^3 -ядро”. Такие промежуточные структуры в литературе называют “bucky-diamond”, подчёркивая структурное сходство таких структур с фуллеренами, названными в свою очередь в честь архитектора Бакминистера Фуллера.

В данной части работы не только повторены опыты по получению структур типа “bucky-diamond” на разных типах детонационных наноразмерных алмазов, но и дополнительно исследованы ключевые для данной работы свойства таких структур. Помимо этого исследован вопрос селективного удаления предварительно созданной sp^2 -углеродной фазы в “bucky-diamond” структурах с сохранением sp^3 -углеродного ядра.

1.1. Деагломерированный ДНА

Целевой объект, который предполагается использовать в двухкомпонентных структурах - деагломерированный детонационный наноалмаз с положительным дзета-потенциалом в водной среде (ДНА ζ^+). Такой материал представляет собой порошок из пятинанометровых алмазов, образующих в воде стабильный коллоид индивидуальных частиц с высоким (>50 мВ) дзета-потенциалом в водной среде. Такой продукт получен при отжиге высокочистого порошка ДНА (полученного по

технологии, описанной в [8]) в потоке водорода (технология описана в [9]). Образец далее отмечен как “Initial sample”.

Исходный образец подвергали температурной обработке при 1300°C в течение 1 часа в камере с остаточным давлением $< 1 \cdot 10^{-3}$ Па. Образец далее отмечен как “DND_vac”.

Затем часть образца “DND_vac” подвергали температурной обработке в атмосфере воздуха (480-510°C в течение 18 часов; образец далее помечен как “DND_vac_air”).

Часть образца “DND_vac” подвергали температурной обработке в потоке сверхчистого водорода (900°C, 10 часов; образец далее помечен как “DND_vac_H₂”).

Все образцы исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции (Рисунок 1) и поверхностной сорбции азота (Таблица 1). Также из всех образцов (кроме образца “DND_vac_H₂”) были спрессованы таблетки одинаковой плотности (1.0 ± 0.1 г/см³) и оценены удельные электрические сопротивления четырехконтактным методом (Таблица 1). Также для всех образцов были получены спектры поглощения при одинаковой концентрации (Рисунок 2).

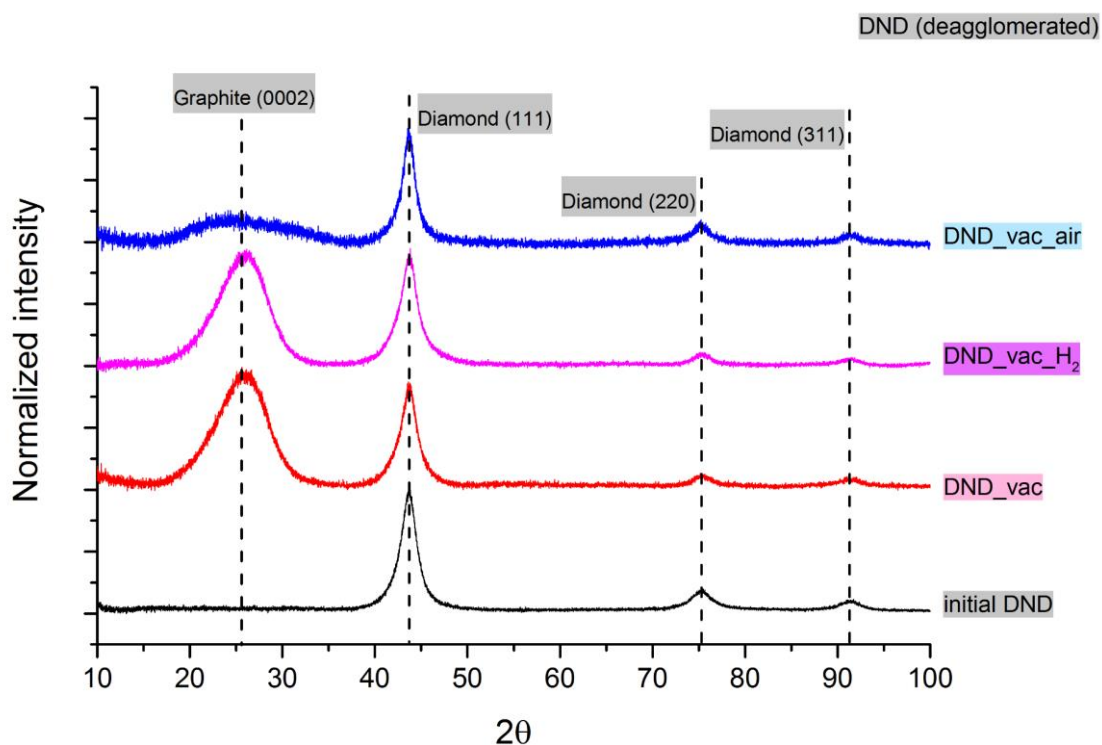


Рисунок 1 - Дифрактограммы исследуемых образцов. Из дифрактограмм вычтена базовая линия, кривые нормированы и разнесены по вертикали для наглядности.

Таблица 1. Удельные электрические сопротивления образцов, оценённые по четырёхзондовому методу.

Образец	$R_{уд}$ (при $\rho = 1.0 \pm 0.1$ г/см ³), Ом·м
Initial sample (деагломерированный ДНА)	$> 2 \cdot 10^8$
DND_vac1300	2.60 ± 0.03
DND_vac_air	$> 2 \cdot 10^8$
DND_vac_H ₂	---

Дифрактограмма образца, отожжённого в вакууме, отличается от дифрактограммы исходного образца наличием гало на 26 градусах (2θ , Cu трубка), ассоциируемого с упорядоченной sp^2 -углеродной фазой. При этом сохраняются (и немного уширяются) рефлексы от алмазных нанокристаллитов.

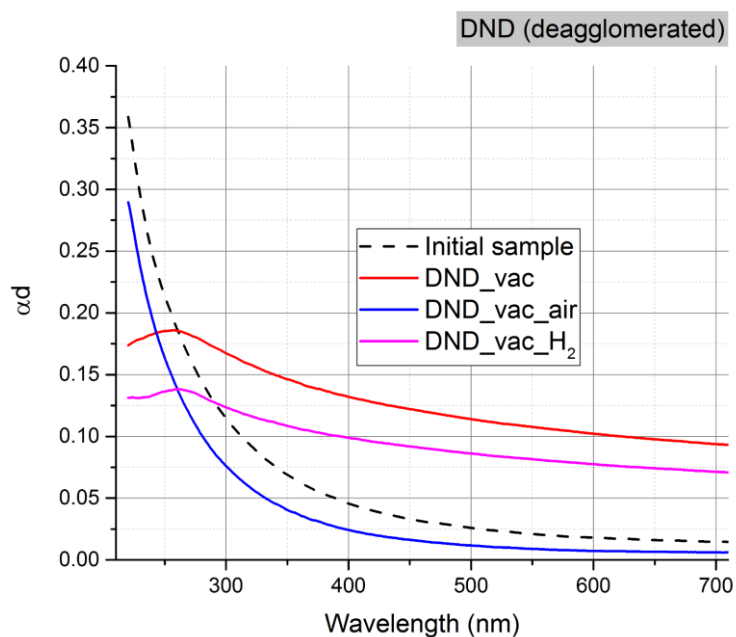
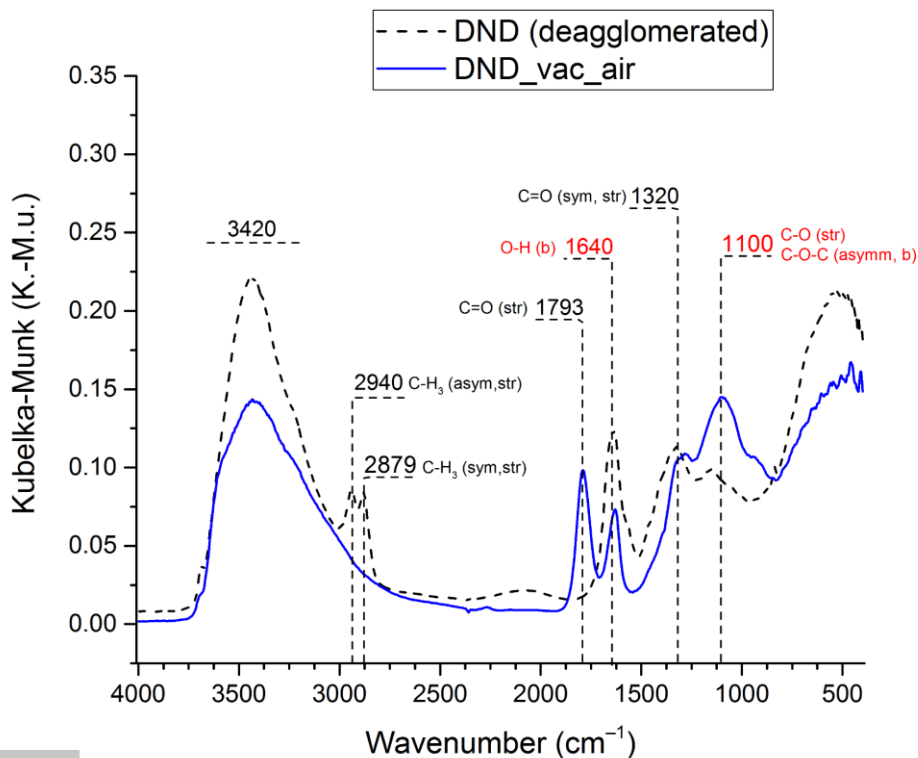


Рисунок 2. Спектры поглощения в водных суспензиях исследуемых образцов. Спектры записаны при одинаковой весовой концентрации исследуемых образцов и с использованием интегрирующей сферы.



KBr 95%

Рисунок 3. ИК-спектры исходного образца (пунктирная линия) и образца «DND_vac_air». Спектры записаны в матрице KBr с использованием приставки диффузного отражения.

Данные спектрофотометрии подтверждают формирование упорядоченной sp^2 -углеродной фазы с характерным максимумом поглощения на 260 нм.

Наконец, оценка электропроводности позволяет структур судить о существенном количестве проводящей углеродной фазы в образце «DND_vac1300».

Совокупность данных согласуется с опубликованными ранее данными [14] и позволяет утверждать, что в эксперименте получены структуры типа «bucky-diamond» - алмазного sp^3 -ядра, покрытого фуллереноподобным слоем sp^2 -углерода.

Дифрактограммы и спектры поглощения bucky-diamond'ов, подвергшихся обработке в потоке водорода («DND_vac_H₂») и в атмосфере воздуха («DND_vac_air») позволяют говорить о селективном удалении sp^2 -углерода с сохранением sp^3 -углеродного ядра.

При этом ИК-спектр образца «DND_vac_air» доказывает, что удаление sp^2 -фазы в атмосфере воздуха происходит по механизму окисления воздухом.

Кроме того, при одинаковых весовых концентрациях образец «DND_vac_air» обладает меньшей величиной абсолютного поглощения в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях по сравнению с исходным образцом. По всей видимости это связано с целенаправленным удалением нескольких приповерхностных атомных слоёв sp^3 -углерода. Ранее было показано [15], что, по всей видимости, именно приповерхностные атомные слои в ДНА ответственны за аномальное (в сравнении с крупными кристаллами алмаза) поглощение в видимой области спектра.

По материалам данного раздела готовится публикация.

Высокотемпературная обработка порошков при низком давлении проводилась совместно с д.ф.-м.н. С.В. Кидаловым. Возможность оценки электрического сопротивления обеспечена к.ф.-м.н. А.Т. Дидейкиным и инженером И.В. Атамановым.

1.2 Недеагломерируемый ДНА

Сверхкрепкие недеагломерируемые частицы детонационного наноалмаза в контексте данной работы рассматриваются как дополнительный модельный объект с отличной от индивидуальных частиц ДНА поверхностью. Кроме того, не подверженные деагломерации частицы ДНА - малоизученный в настоящее время объект, исследование которого позволяет дополнить фундаментальные представления о процессе детонационного синтеза наночастиц.

Исходный образец - остаточная недеагломерируемая фаза алмазосодержащего продукта (процесс деагломерации описан в [8]; недеагломерируемую алмазную фазу в работе [8] отделяли от целевого продукта центрифугированием и далее не использовали). Недеагломерированная алмазная фаза, полученная как побочный продукт в [8], дополнительно очищали от химических примесей центрифугированием; чистоту недеагломерируемой фазы ДНА оценивали методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS), суммарное количество химических примесей в исследуемом далее образце составляло менее 0,5 вес.%. Образец далее помечен как “Initial sample”.

Образец “Initial sample” подвергали температурной обработке в камере с остаточным давлением $< 1 \cdot 10^{-3}$ Па (900-1400°C в течение 1 часа;

образцы далее отмечены как “DND_vacXXXX”, где XXXX - температура обработки в градусах Цельсия).

Образец с наибольшим количеством sp^2 -углеродной фазы (“DND_vac1400”) для селективного удаления sp^2 -углерода обрабатывали в атмосфере воздуха (последовательно 10 часов при 480°C и 10 часов при 510 °C; образец далее помечен как “DND_vac_air”).

Для контроля и сравнения результатов образец “Initial sample” также обрабатывали в атмосфере воздуха при аналогичных условиях, но без предварительной обработки в вакуумной камере (образец помечен как “DND_air”).

Все образцы исследовали методами рентгеновской дифракции (Рисунки 4 и 5) и комбинационного рассеяния (Рисунок 6). Также из всех образцов были спрессованы таблетки одинаковой плотности (1.0 ± 0.1 г/см³) и оценены удельные электрические сопротивления четырехконтактным методом (Таблица 2). Помимо этого для всех образцов были получены спектры поглощения при одинаковой концентрации (Рисунок 7).

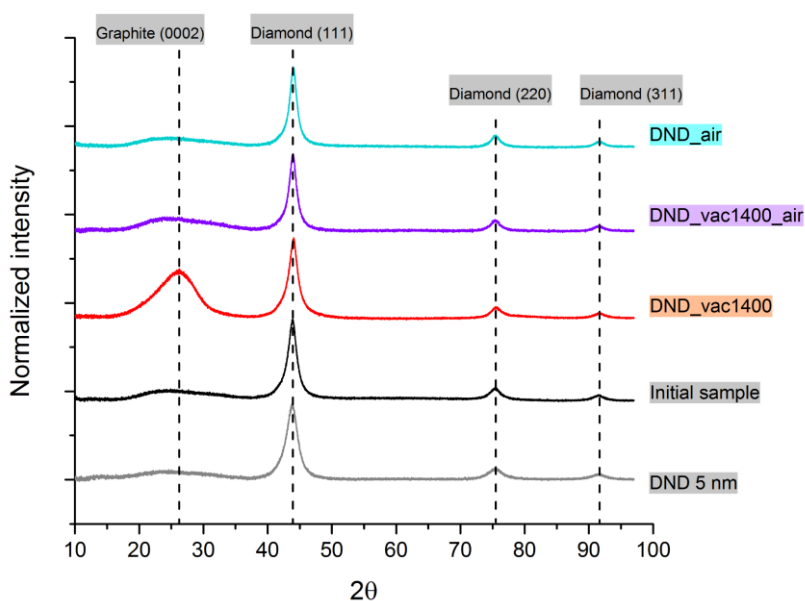


Рисунок 4. Дифрактограммы исследуемых образцов недеагломерированных ДНА и производных из него образцов. Также приведена дифрактограмма для деагломерированных частиц (нижняя кривая). Из дифрактограмм вычтена базовая линия, кривые нормированы и разнесены по вертикали для наглядности.

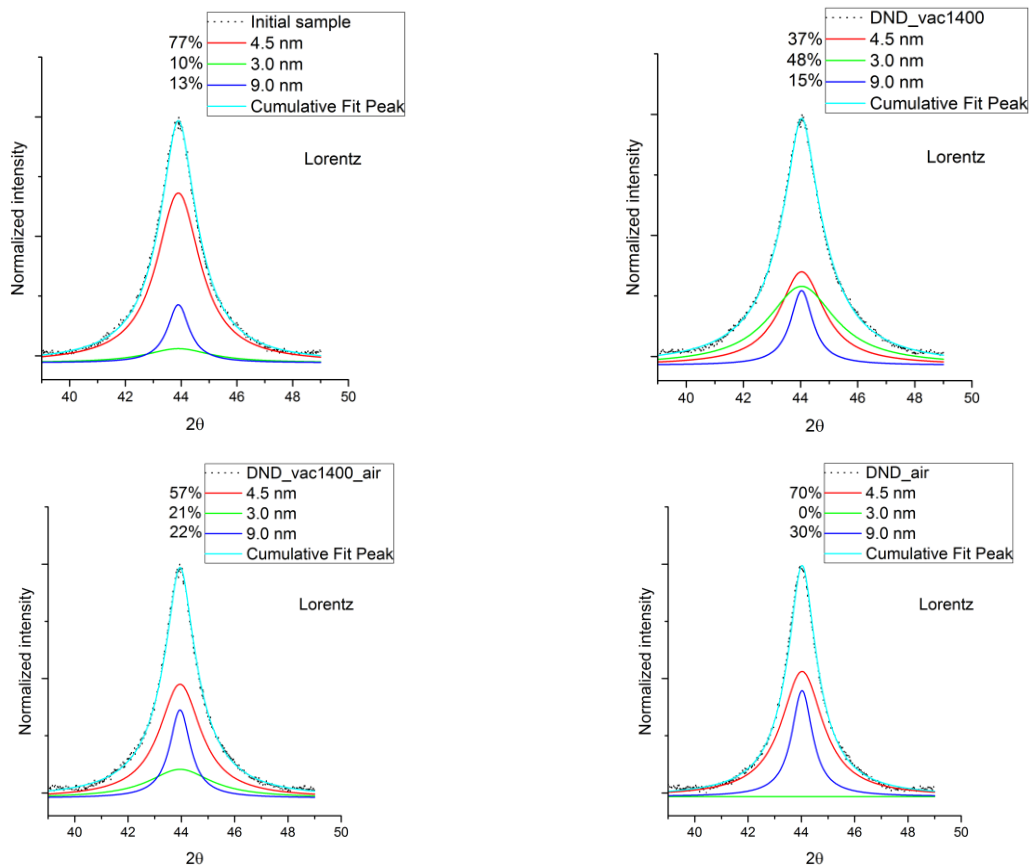


Рисунок 5. Деконволюция рефлексов (111) в дифрактограммах исследуемых образцов.

Аналогично деагломерированному образцу температурная обработка в вакуумной камере, как видно из данных рентгенофазового анализа и оценки электропроводности, приводит к постепенному преобразованию нанодиамаза в sp^2 -углеродную фуллереноподобную фазу, причём этот процесс также проходит от поверхности к ядру. Это также позволяет, варьируя температуру обработки, получить структуры типа «bucky-diamond» с различной толщиной sp^2 -углеродной фуллереноподобной фазы вокруг алмазного ядра, не претерпевшего фазовый переход.

В отличие от деагломерированного ДНА, исследуемые образцы, судя по дифрактограммам, спектрам комбинационного рассеяния и спектрам поглощения, демонстрируют иную кинетику фазового перехода « $sp^3 \rightarrow sp^2$ ». Это связано, судя по совокупности данных, с наличием значительного количества сравнительно малых кристаллитов ДНА (3.0 нм и менее при среднем размере ДНА 4.5 нм), сформированных на ранних этапах детонационного синтеза.

Показано, что последующая обработка образцов типа «bucky-diamond» также, как и в случае деагломерированного ДНА, приводит к селективному удалению sp^2 -углерода с сохранением sp^3 -углерода. Не

смотря на целенаправленный синтез sp²-углеродной оболочки и её селективное удаление с поверхности алмазного ядра, общее поглощение хоть и становится существенно меньше, но образцы сохраняют характерную для наноалмазов форму кривой поглощения [16].

В рамках данной главы установлено, что исследуемый объект - полидисперсный поликристалл алмаза. Дополнена общепринятая модель детонационного синтеза, объяснена природа сверхкрепкой связи в таких структурах. Показаны механизмы селективного удаления нескольких атомных слоёв с поверхности ДНА.

По материалам данного раздела подготовлена к отправке статья.

Высокотемпературная обработка порошков при низком давлении проводилась совместно с д.ф.-м.н. С.В. Кидаловым. Возможность оценки электрического сопротивления обеспечена к.ф.-м.н. А.Т. Дидейкиным и инженером И.В. Атамановым. Спектры поглощения записаны совместно с к.ф.-м.н. Л.В. Шароновой.

Таблица 2. Удельные электрические сопротивления образцов, оценённые по четырёхконттактному методу.

Образец	R _{уд} (при ρ = 1.0 ± 0.1 г/см ³), Ом·м
Initial sample (недеагломерированный ДНА)	> 2·10 ⁸
DND_vac900	> 2·10 ⁸
DND_vac1000	> 2·10 ⁸
DND_vac1100	---
DND_vac1200	2500
DND_vac1300	14.8 ± 0.03
DND_vac1400	1.8 ± 0.03
DND_vac1400_air	> 2·10 ⁸
DND_air	> 2·10 ⁸

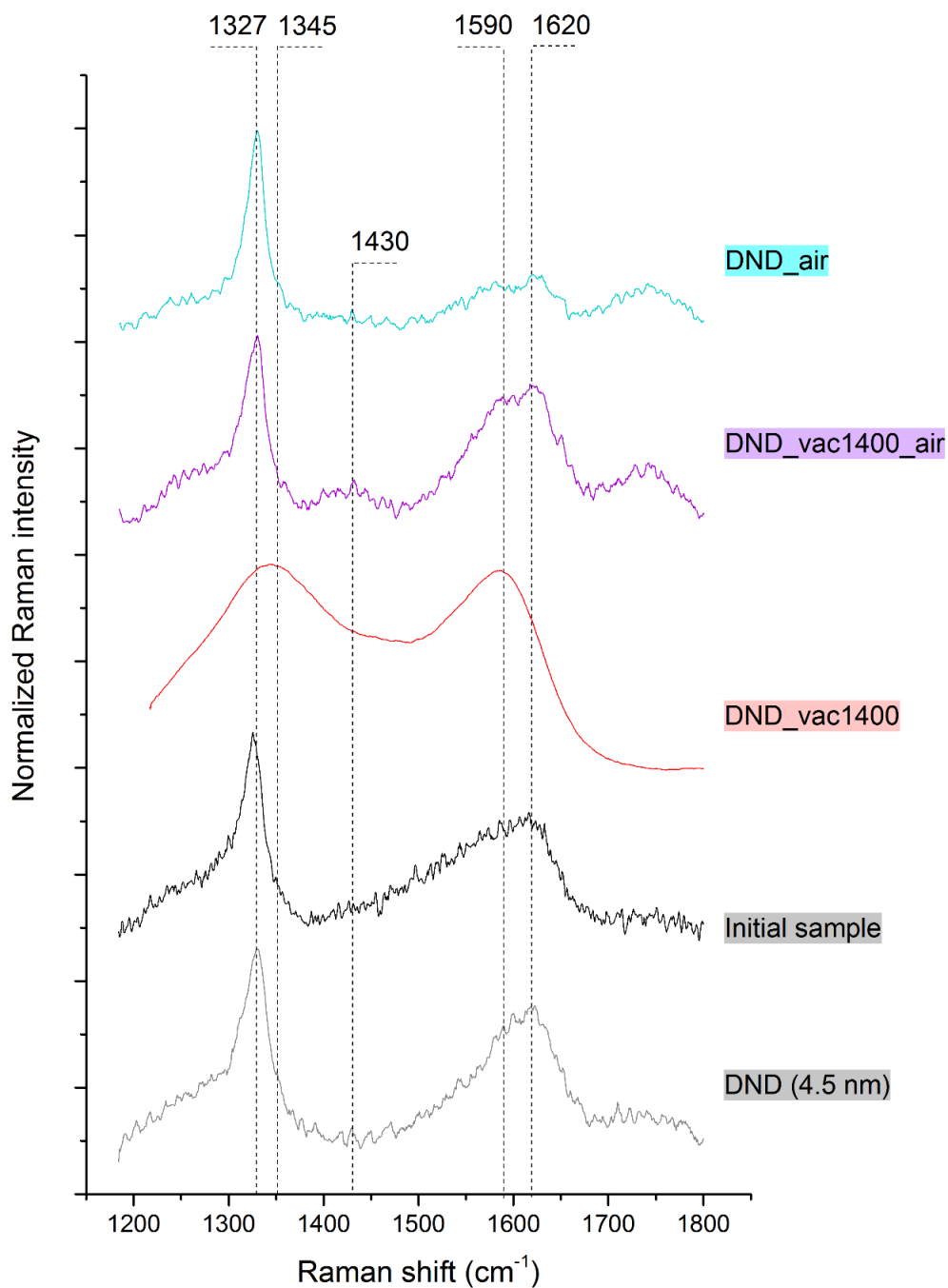


Рисунок 6. Спектры комбинационного рассеяния исследуемых образцов. Также приведен спектр для деагломерированных частиц (нижняя кривая). Длина волны источника: 532 нм. Из спектров вычтена базовая линия, спектры нормированы и разнесены по вертикали для наглядности.

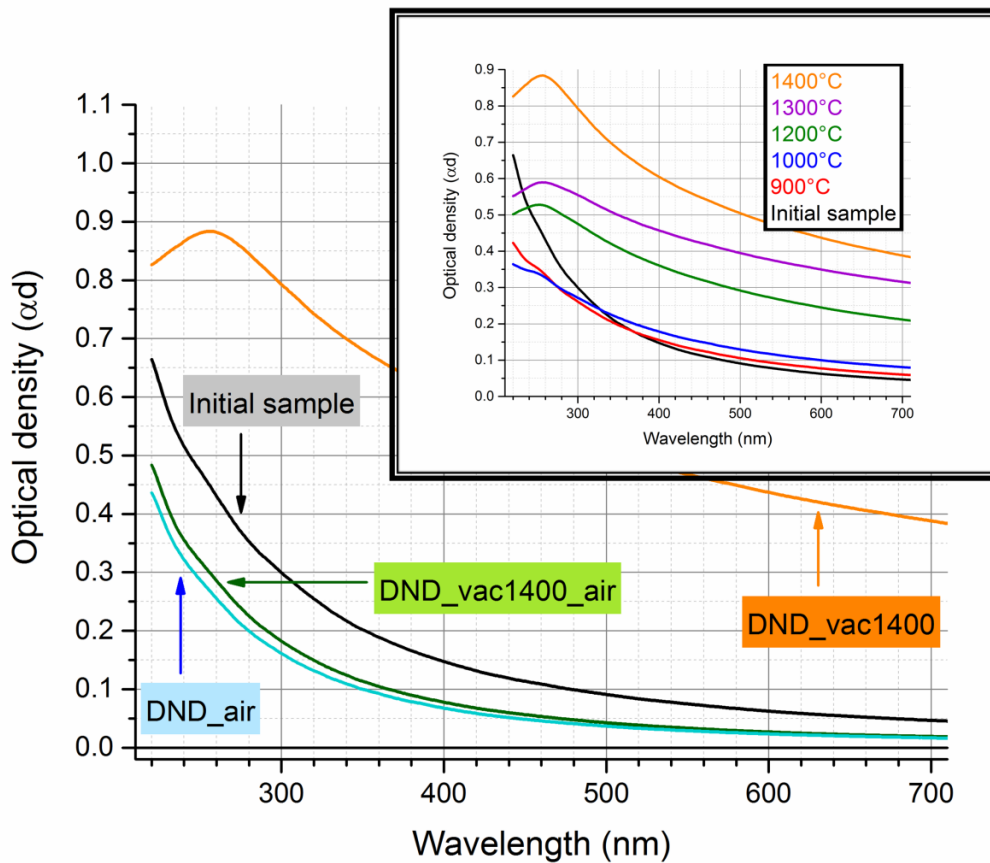


Рисунок 7. Спектры поглощения в водных суспензиях исследуемых образцов. Спектры записаны при одинаковой весовой концентрации исследуемых образцов и с использованием интегрирующей сферы. На врезке - bucky-diamond'ы, полученные при разных температурах отжига в вакуумной камере.

2. Характеризация оксида графена (ОГ)

Исходный материал - оксид графена (ОГ) - получен из природного графита по модифицированному методу Хаммера [17] в Институте химической физики им. Н.Н.Семёнова.

В рамках данной работы для водной суспензии ОГ получен спектр поглощения (Рисунок 8). Плёнки ОГ, высушенные на воздухе, исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния (Рисунок 9).

Показано, что исходный ОГ, используемый в данной работе, полностью соответствует описанному в литературе материалу [3].

Фазовый переход оксида графена (ОГ) в восстановленный оксид графена (вОГ) в данной работе не изучался, поскольку этот процесс описан в литературе [2]. Также вопросы преобразования “ОГ \rightarrow вОГ” ранее изучались в лаборатории физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф. Иоффе [18].

Спектры поглощения записаны совместно с к.ф.-м.н. Л.В. Шароновой.

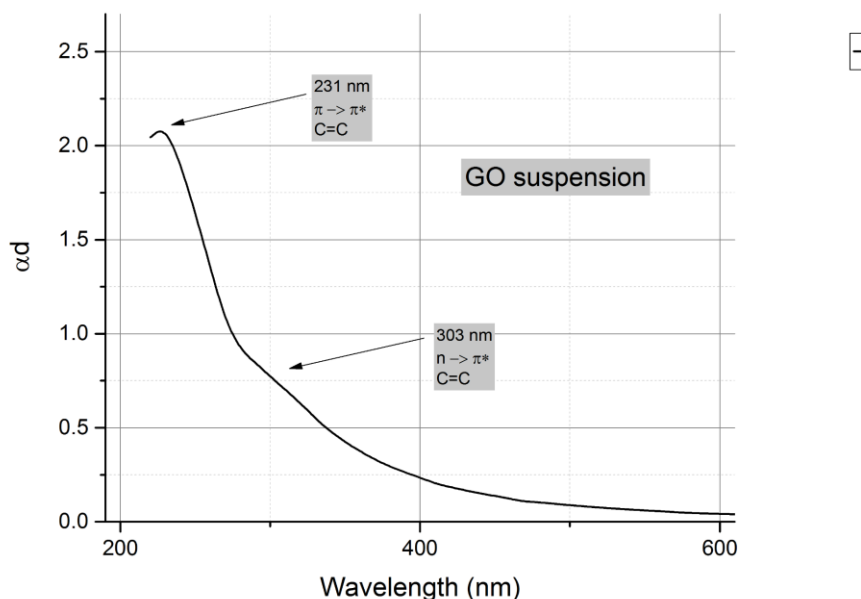


Рисунок 8. Спектр поглощения водной суспензии ОГ. Спектр записан с использованием интегрирующей сферы.

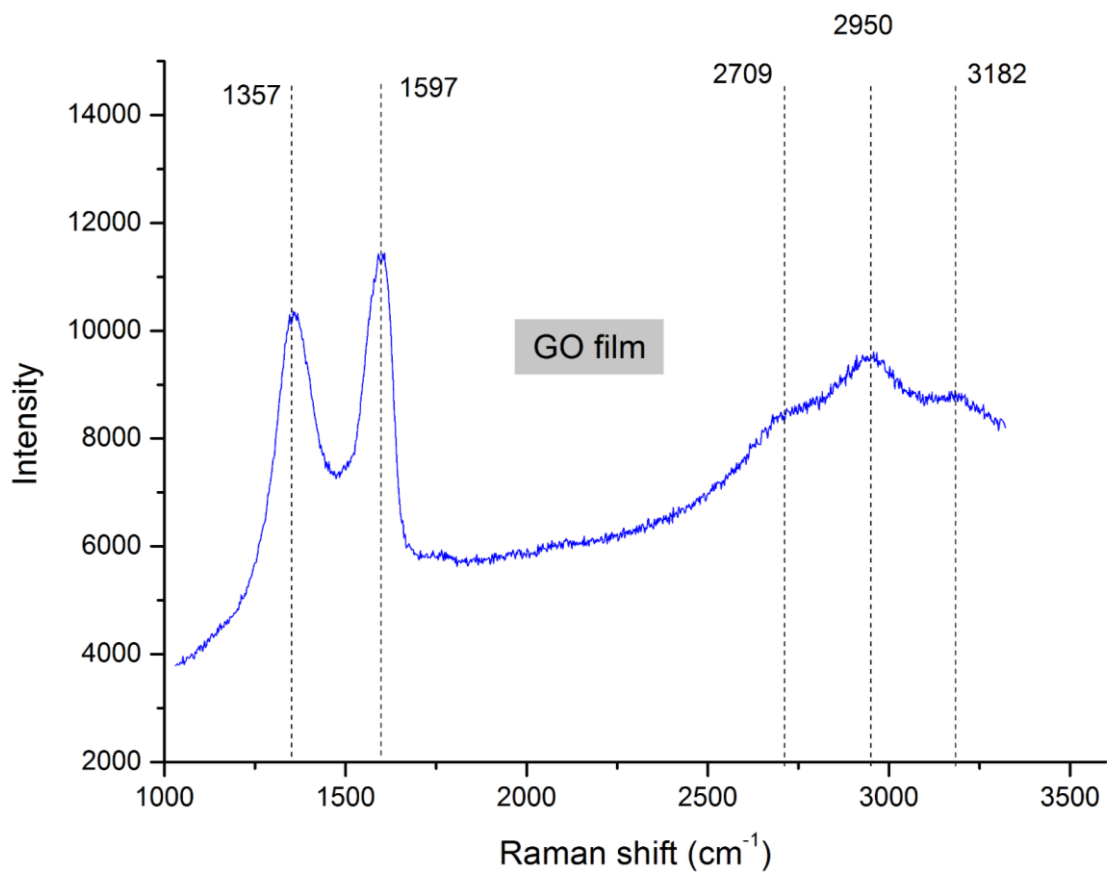


Рисунок 9. Спектр комбинационного рассеяния плёнки ОГ.

3. Формирование двухкомпонентной системы “ОГ + ДНА”

В рамках данной работы исследовано формирование структур вида “ОГ + ДНА”. Проведён эксперимент по получению таких структур в водной среде с различным соотношением масс ОГ и ДНА в образце, а также с ДНА разного типа (полученных по методу [11] и по методу [9]).

Полученные смеси многократно центрифугировали до тех пор, пока оптическая плотность надосадочной жидкости не снижалась до порогового значения, что означало прекращение вымывания несвязанного ДНА. Полученные композиты “ОГ + ДНА” в форме суспензий исследовали методами статического светорассеяния, лазерного доплеровского электрофореза и малоуглового рентгеновского рассеяния.

Для исследования полученных структур методом просвечивающей электронной микроскопии, растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифракции образец высушивали на воздухе. Для исследования структур методом газовой сорбции образцы подвергали термодесорбции при постоянной откачке продуктов.

Композиты в форме суспензий лиофилизировали и получали композиты в форме аэрогелей. Двухкомпонентные системы в форме аэрогелей исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, газовой сорбции и малоуглового рентгеновского рассеяния.

Показано принципиальное различие в морфологии структур “ОГ + ДНА($\zeta +$)” и “ОГ + DND($\zeta -$)”. Различия объяснены в терминах средней электрофоретической подвижности и компенсации зарядов. Продемонстрированы условия, при которых можно добиться удельной поверхности $530 \text{ м}^2/\text{г}$.

По материалам данного раздела опубликована статья [19].

Эксперименты по данному разделу проводились совместно с к.ф.-м.н. М.К. Рабчинским и к.ф.-м.н. А.В. Швидченко, изготовление аэрогелей – с сотрудниками Института химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН (М.К. Гудков, К.А. Шиянова), анализ образцов и интерпретация результатов – совместно с сотрудниками ФТИ им. А.Ф. Иоффе (М.В. Байдакова, С.И. Павлов, Д.А. Кирилленко), НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ (Ю.В. Кульвелис), НИЦ «Курчатовский институт» (Г.С. Петерс).

4. Получение и исследование двухкомпонентных систем “восстановленный ОГ + bucky-diamond”

ОГ и ДНА обладают высоким электрическим сопротивлением. Для получения проводящих структур водные суспензии ОГ и деагломерированного ДНА($\zeta +$) смешивали с заданным массовым соотношением компонентов. Смеси высушивали на воздухе при 130°C. Высушенные образцы термически обрабатывали в вакуумной камере (последовательно при 900 и 1400 °C). Таким образом, ОГ при 900°C восстанавливали до вОГ и одновременно залечивали дефекты структуры в вОГ (аналогично [20]), а последующий подъём температуры до 1400 °C обеспечивал фазовый переход “ДНА -> bucky-diamond” в уже собранной структуре. При этом, как было показано выше, такая обработка ДНА приводит к частичному фазовому переходу: внутри кристаллита сохраняется алмазное ядро, несколько атомных слоёв на поверхности кристаллита претерпевают фазовый переход. Сформированная в таком процессе sp^2 -углеродная оболочка вокруг sp^3 -ядра обеспечивает проводимость, близкую к проводимости графита (Таблица 1).

Все полученные двухкомпонентные проводящие образцы исследовали методами порошковой рентгеновской дифракции (Рисунок 10) и спектроскопии комбинационного рассеяния (Рисунок 11). Также была оценена удельная поверхность по методу газовой сорбции (БЭТ) (кроме образца “DND/GO = 1.5 -> vac900 -> vac1300”, Таблица 3).

Наибольшая удельная поверхность в конечном продукте наблюдается у образца с соотношением масс ДНА и ОГ в исходной смеси равным 3.5 : 1.0. Этот эффект объясняется точной взаимной компенсацией заряда ДНА и ОГ при данном соотношении масс, что показано в опубликованной нами статье [19].

Дифрактограммы для всей линейки образцов практически идентичны. Однако в спектроскопии комбинационного рассеяния отчётливо прослеживается изменение характера спектра. При увеличении количества ДНА в исходной смеси по отношению к ОГ в спектрах конечных двухкомпонентных образцов типа “вОГ + bucky-diamond” проявляются следующие особенности:

- увеличивается вклад G-полосы относительно D-полосы
- G- и D-полосы становятся менее разрешёнными относительно друг друга и начинают частично перекрываться

- уменьшается интенсивность полос, ассоциируемых с 2D-полосами графита и графеноподобных структур.

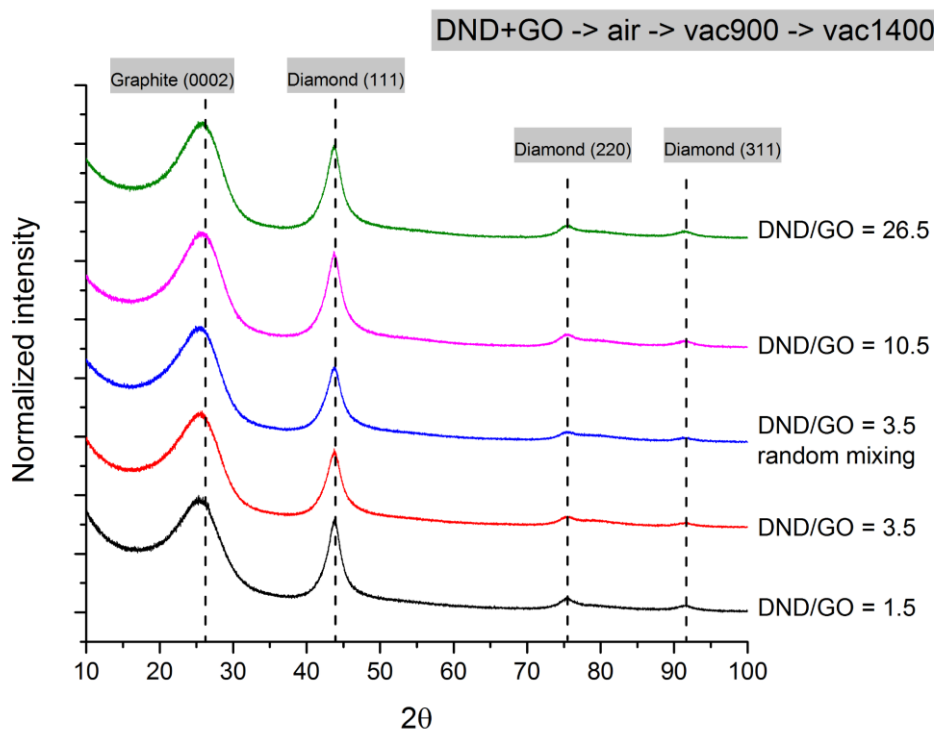


Рисунок 10. Дифрактограммы двухкомпонентных структур, отождённых в вакуумной камере (воГ + буску-диамонд). Кривые нормированы и разнесены по вертикали для наглядности.

Также нельзя не отметить различия в спектрах “DND/GO = 3.5” и “DND/GO = 3.5 (random mixing)”. Упомянутые образцы отличаются только техникой смешения золь ДНА и ОГ на этапе синтеза. Различие в интенсивности G- и D-полос говорит о, вероятно, меньшем количестве связей между пластинами ОГ и частицами ДНА при непропорциональном и случайном дозировании компонентов.

Материал по данному разделу будет дорабатываться.

Высокотемпературная обработка порошков при низком давлении проводилась совместно с д.ф.-м.н. С.В. Кидаловым. Оценка удельной поверхности по методу БЭТ проведена к.х.н. Е. Ю. Стовпягой.

Таблица 3. Удельная поверхность образцов, оценённая по методу БЭТ.

Образец	$S_{уд}$, M^2/Γ
DND/GO = 1.5 -> vac900 -> vac1300	---
DND/GO = 3.5 -> vac900 -> vac1400	442
DND/GO = 3.5 (random mixing) -> vac900 -> vac1400	439
DND/GO = 10.5 -> vac900 -> vac1400	417
DND/GO = 26.5 -> vac900 -> vac1400	385

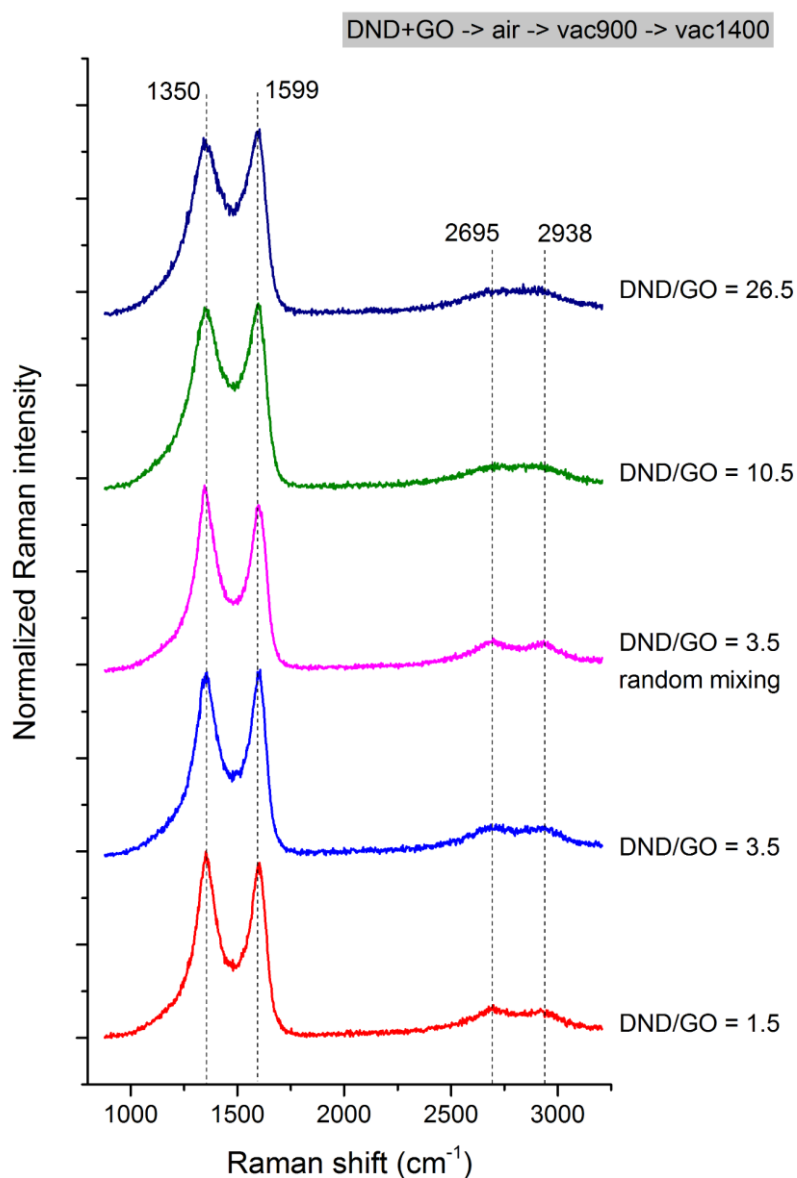


Рисунок 11. Спектры комбинационного рассеяния двухкомпонентных образцов. Длина волны источника: 532 нм. Спектры нормированы и разнесены по вертикали для наглядности.

Заключение

На текущий момент по теме работы можно отметить следующие результаты:

- Синтезирована линейка двухкомпонентных систем вида “оксид графена + детонационный наноалмаз” (ОГ + ДНА);
- Определены оптимальные параметры синтеза двухкомпонентных систем: тип используемых частиц ДНА, соотношение масс ОГ и ДНА на этапе синтеза, предпочтительный тип смешения компонентов;
- Получены аэрогели “ОГ + ДНА”;
- Всесторонне изучена морфология систем вида “ОГ + ДНА” в виде суспензий и в виде аэрогелей;
- Из двухкомпонентных систем вида “ОГ + ДНА” получены проводящие системы вида “восстановленный оксид графен + bucky-diamond”; частично исследована структура таких систем;
- Из частиц ДНА получены частицы с различной толщиной проводящего слоя sp^2 -углерода (bucky-diamond); оценена проводимость таких структур; исследована возможность использования частиц ДНА различной природы в
- Продемонстрирована возможность селективного удаления sp^2 -углерода с частиц типа “bucky-diamond”;
- Объяснена природа сверхкрепких недеагломерируемых частиц ДНА; получены частицы ДНА со сниженным оптическим поглощением в видимом диапазоне.

Дальнейшие направления работы будут сосредоточены на исследовании электрических свойств двухкомпонентных систем вида «восстановленный ОГ – bucky-diamond», а также на попытках использовать данный материал в суперконденсаторах.

Список литературы

- [1] H.C. Lee, W.-W. Liu, S.-P. Chai, A.R. Mohamed, A. Aziz, C.-S. Khe, N.M.S. Hidayah, U. Hashim, Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene, *RSC Adv.* 7 (2017) 15644–15693. <https://doi.org/10.1039/C7RA00392G>.
- [2] R.K. Singh, R. Kumar, D.P. Singh, Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications, *RSC Adv.* 6 (2016) 64993–65011. <https://doi.org/10.1039/C6RA07626B>.
- [3] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.
- [4] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie, Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review, *RSC Adv.* 10 (2020) 15328–15345. <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>.
- [5] S. Azizighannad, S. Mitra, Stepwise Reduction of Graphene Oxide (GO) and Its Effects on Chemical and Colloidal Properties, *Sci. Rep.* 8 (2018) 10083. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28353-6>.
- [6] G. Gorgolis, C. Galiotis, Graphene aerogels: a review, *2D Mater.* 4 (2017) 032001. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa7883>.
- [7] A. Vul', O. Shenderova, eds., Detonation Nanodiamonds: Science and Applications, 0 ed., Jenny Stanford Publishing, 2014. <https://doi.org/10.1201/b15541>.
- [8] A.E. Aleksenskii, Technology of Preparation of Detonation Nanodiamond, in: O.A. Vul, A.Y., Shenderova (Ed.), Detonation Nanodiamonds Sci. Appl., Pan Stanford Publishing, Singapore, 2014: pp. 37–73.
- [9] O.A. Williams, J. Hees, C. Dieker, W. Jäger, L. Kirste, C.E. Nebel, Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles, *ACS Nano.* 4 (2010) 4824–4830. <https://doi.org/10.1021/nn100748k>.
- [10] A. Bosak, A. Dideikin, M. Dubois, O. Ivankov, E. Lychagin, A. Muzychka, G. Nekhaev, V. Nesvizhevsky, A. Nezvanov, R. Schweins, A. Strelkov, A. Vul', K. Zhernenkov, Fluorination of Diamond Nanoparticles in Slow Neutron Reflectors Does Not Destroy Their Crystalline Cores and Clustering While Decreasing Neutron Losses, *Materials.* 13 (2020) 3337. <https://doi.org/10.3390/ma13153337>.
- [11] A.E. Aleksenskiy, E.D. Eydelman, A.Ya. Vul', Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 3 (2011) 68–74. <https://doi.org/10.1166/nnl.2011.1122>.
- [12] I.Yu. Mal'kov, V.M. Titov, V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Formation of carbon particles of onion structure from ultradisperse diamond, *Combust. Explos. Shock Waves.* 30 (1994) 131–132. <https://doi.org/10.1007/BF00787897>.

- [13] O. Shenderova, C. Jones, V. Borjanovic, S. Hens, G. Cunningham, S. Moseenkov, V. Kuznetsov, G. McGuire, Detonation nanodiamond and onion-like carbon: applications in composites, *Phys. Status Solidi A*. 205 (2008) 2245–2251. <https://doi.org/10.1002/pssa.200879706>.
- [14] V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Y.V. Butenko, I.Yu. Mal'kov, V.M. Titov, Onion-like carbon from ultra-disperse diamond, *Chem. Phys. Lett.* 222 (1994) 343–348. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)87072-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)87072-1).
- [15] L. Hawelek, A. Brodka, S. Tomita, J.C. Dore, V. Honkimäki, A. Burian, Transformation of nano-diamonds to carbon nano-onions studied by X-ray diffraction and molecular dynamics, *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 1333–1339. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2011.09.008>.
- [16] A.E. Aleksenskii, A.Y. Vul, S.V. Konyakhin, K.V. Reich, L.V. Sharonova, E.D. Eidel'man, Optical properties of detonation nanodiamond hydrosols, *Phys. Solid State* 2012 543. 54 (2012) 578–585. <https://doi.org/10.1134/S1063783412030031>.
- [17] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339–1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [18] M.K. Rabchinskii, A.T. Dideikin, D.A. Kirilenko, M.V. Baidakova, V.V. Shnitov, F. Roth, S.V. Konyakhin, N.A. Besedina, S.I. Pavlov, R.A. Kuricyn, N.M. Lebedeva, P.N. Brunkov, A.Y. Vul', Facile reduction of graphene oxide suspensions and films using glass wafers, *Sci. Rep.* 2018 81. 8 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32488-x>.
- [19] М.К. Рабчинский, А.Д. Трофимук, А.В. Швидченко, М.В. Байдакова, С.И. Павлов, Д.А. Кириленко, Ю.В. Кульвелис, М.В. Гудков, К.А. Шиянова, В.С. Коваль, Г.С. Петерс, В.Т. Лебедев, В.П. Мельников, А.Т. Дидейкин, П.Н. Брунков, Влияние знака дзета-потенциала наноалмазных частиц на морфологию композитов “графен--детонационный наноалмаз” в виде суспензий и аэрогелей, *Журнал Технической Физики*. 92 (2022) 1853. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.12.53913.208-22>.
- [20] M.J. Hortigüela, D. Machado, I. Bdikin, V. Neto, G. Otero-Irurueta, Chemical Changes of Graphene Oxide Thin Films Induced by Thermal Treatment under Vacuum Conditions, *Coatings*. 10 (2020) 113. <https://doi.org/10.3390/coatings10020113>.