

06

## Влияние наноалмазов с различными состояниями поверхности на упаковку ионных каналов и протонную проводимость композитных перфторсульфоновых мембран

© В.Т. Лебедев,<sup>1</sup> Ю.В. Кульвеллис,<sup>1</sup> О.Н. Примаченко,<sup>2</sup> А.С. Одинокоев,<sup>3</sup> Е.А. Мариненко,<sup>2</sup> А.В. Швидченко,<sup>4</sup> А.И. Куклин,<sup>5</sup> О.И. Иванов<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ „Курчатовский институт“, 188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Российский научный центр „Прикладная химия“, 193232 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup> Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Московская обл., Россия  
e-mail: lebedev\_vt@pnpi.nrcki.ru

Поступило в Редакцию 26 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 26 сентября 2024 г.

Принято к публикации 26 сентября 2024 г.

Сополимер типа Aquivion<sup>®</sup> модифицировали детонационными алмазами (размер 4–5 nm, концентрации 0.25–5.0 wt.%) и исследовали с помощью рассеяния нейтронов, измеряя период упаковки ионных каналов в матрице. Положительно заряженные алмазы с насыщенной водородом поверхностью при концентрации 0.5 wt.% обеспечили прирост ионной проводимости мембран на 30% при температуре 50°C за счет уплотнения упаковки канальных сборок. Благодаря электростатическому притяжению компонент в таких мембранах создавался более развитый проводящий интерфейс алмаз-сополимер, чем в композитах с отрицательно заряженными ионными группами компонент. При наполнении матрицы гидрофобными фторированными алмазами (1 wt.%) наблюдалось пятикратное снижение ионной проводимости из-за нарушения ими связности ионных каналов. Найденные корреляции между структурой и ионной проводимостью композитов в зависимости от типа и количества наполнителя важны для направленного формирования мембран при модификации наночастицами.

**Ключевые слова:** мембраны, алмазы, проводимость, структура.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59710.287-24

### Введение

Для улучшения функциональных свойств ионообменных мембран химических топливных элементов перспективны подходы модификации исходных перфторированных сополимеров типа Nafion<sup>®</sup> и Aquivion<sup>®</sup> наночастицами, создающими проводящий интерфейс с сополимером и армирующими его для усиления и стабилизации механических и проводящих характеристик материалов [1–26].

При этом важно обеспечить взаимодействие наполнителя именно с полярными фрагментами макромолекул (терминальными ионными группами боковых цепей), чтобы улучшить связность и транспортные свойства сети ионных каналов матрицы посредством интеграции в нее наночастиц. Для этого используют гидрофильные частицы, в частности, неорганические на основе оксидов (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) [1–4]. Так, в композитах на основе матрицы Nafion частицы SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> размером ~ 5 nm, слабо влияя на кристалличность и структуру, повысили

способность материала удерживать воду и его проводимость при повышенной температуре [2]. Авторы [3] внедряли частицы ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> в мембрану Nafion, оптимизируя их доли (Zr:Ti = 1:3). Это позволило увеличить массу поглощаемой воды и в условиях эксплуатации при 120°C, относительной влажности 50% (RH) и давлении 2 atm превзойти электрохимические параметры матрицы Nafion112. Как выяснилось, частицы SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, введенные в матрицу Nafion, снижая проводимость при низких температурах, увеличивают ее при нагревании в условиях слабого увлажнения, что важно для применений мембран. Частицы ZrP способствуют сохранению проводимости при высоких значениях RH и усиливают ее при повышении температуры и снижении RH [4]. Для удержания воды в композитах значение имела пористая структура частиц наполнителя, что обеспечило прирост проводимости относительно исходной матрицы [4].

Особый интерес представляют углеродные структуры (фуллерены, нанотрубки, наноалмазы, графен и производные) с привитыми атомами и полярными группами

(Н, F, OH, COOH и др.) для придания гидрофильных свойств этим объектам [27–34] в целях формирования гибридных ионных каналов с участием этих групп и сульфокислотных групп матрицы, улучшения механических свойств мембран [4,35–38].

Как правило, посредством небольших фракций наночастиц удается существенно поднять степень водонасыщения и протонную проводимость мембран при снижении кроссовера топлива, причем при повышенных температурах, требуемых для эффективной работы топливных элементов с полиэлектролитами [4,38–40].

Значительный положительный эффект был достигнут при введении в перфторированные матрицы нанотрубок, графенов и наноалмазов [41–46], различающихся размерностью и представляющих собой протяженные линейные (1D), планарные (2D) и компактные глобулярные (3D) объекты. Среди них детонационные наноалмазы (DND, размер 4–5 nm) наиболее соразмерны масштабам ионных каналов и малых пор для миграции протонов в перфторированных мембранах. При наличии у частиц гидрофильной поверхности этот фактор благоприятствует интеграции алмазов в полимерную каналную сеть без радикального нарушения матричной структуры, формируемой в результате сегрегации ионных групп, выстилающих поверхность ионных каналов в оболочках из гидрофобных скелетных цепей полимера [47,48].

Расшифровка структуры перфторированных сополимеров типа Nafion и Aquivion сходного химического строения, различающихся длиной боковых цепей с сульфокислотными группами на концах, привела к построению моделей на базе данных электронной микроскопии, нейтронного и синхротронного рассеяния (SANS, SAXS), свидетельствующих о формировании ионных каналов фибриллярной (ламеллярной) геометрии и наноразмерных пор [49–61].

Модели опираются в основном на результаты SANS- и SAXS-экспериментов, демонстрирующих интерференционные максимумы рассеяния (иономерные пики), отражающие укладку цилиндрических ионных каналов с периодом  $\sim 3$  nm [52–61]. Таким образом, в мембранах имеются каналные сборки (пучки), по которым идет транспорт протонов [58]. Такого рода равновесная упорядоченная каналная структура формируется в результате отжига мембран при температурах  $\sim 100$ – $120^\circ\text{C}$  [40].

Вместе с тем наполнение мембран наночастицами, например алмазами, возмущает исходную структуру полимерной матрицы, где наблюдается смещение, вариация амплитуды и ширины иономерного пика [62], т.е. заметные структурные изменения, влияющие на протонную проводимость материала. В зависимости от физико-химических характеристик и доли модификатора проводимость может увеличиваться или уменьшаться [62].

В количественном отношении взаимосвязь характера упорядочения и проводящих свойств перфторированных сополимеров, наполненных алмазами, мало изучена, что не позволяет до конца понять механизмы действия различных алмазных модификаторов на структуру и

электрофизические свойства композитов и выявить их взаимосвязь.

Целью настоящей работы был поиск и установление характера корреляций между структурными данными об ионных каналах и проводящими свойствами композитных мембран с гидрофильными алмазами, различающимися знаками поверхностного потенциала, и для сравнения — с гидрофобными алмазами, взаимодействующими в основном с неполярными цепями сополимера без образования проводящего интерфейса.

## 1. Образцы и методы исследований

### 1.1. Перфторированные сополимеры

Композиты готовили на основе материала типа Aquivion<sup>®</sup>. Его синтезировали водно-эмульсионным методом [63] при сополимеризации перфторированного мономера (перфтор-3-оксапентенсульфонилфторидом) с тетрафторэтиленом (ТФЭ, давление 0.7–1.3 MPa) в условиях термостатирования ( $40$ – $60^\circ\text{C}$ ) в стальном реакторе (объем 0.45 л, якорная мешалка). ТФЭ подавали в эмульсию сульфонилфторидного мономера, стабилизированного перфторированным ПАВ (перфторнонат аммония). Сополимер с эквивалентной массой цепи (ЭМ) 890 g/mol (в расчете на ионную группу  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) имел протонную проводимость 0.15 S/cm при равновесном (максимальном) содержании воды 37.0 wt.% ( $20^\circ\text{C}$ ).

### 1.2. Гидрозоли наноалмазов

Алмазы (DND, размер  $d_p \approx 4.5$  nm, дисперсность  $\Delta d_p/d_p \approx 50\%$ ) получали детонационным синтезом (ФГУП СКТБ „Техноло“, Санкт-Петербург, Россия), затем проводили деагломерацию (отжиг, ультразвуковое диспергирование) и химическую очистку (травление в кислотах) [64–66]. Удаляя графеноподобные фрагменты с поверхности частиц, получали однофазные алмазные кристаллы [65,66]. Они формировали стабильные гидрозоли ( $\sim 1$  wt.%) с регулируемым поверхностным потенциалом частиц ( $\sim 30$ – $70$  mV) — положительным (DNDZ+), если их предварительно отжигали в токе водорода ( $500^\circ\text{C}$ ), прививая H-, OH-группы, либо отрицательным (DNDZ-) при отжиге на воздухе ( $430^\circ\text{C}$ ) с прививкой COOH-групп [64,65]. Частицы смешивали с деионизированной водой, подвергали ультразвуковой обработке, центрифугировали, отделяя мелкую фракцию [64].

Кроме алмазов DNDZ- и DNDZ+ готовили фторированные алмазы DNDZ- отжигом в атмосфере  $\text{F}_2$  ( $450^\circ\text{C}$ ), который реагировал с поверхностными группами частиц (C–OH, C–H, C=O, COOH), и за счет разложения групп возникали связи C–F (замещение 97% атомов водорода фтором) [30,67,68]. В качестве исходного материала использовали сырые детонационные наноалмазы (ТУ 2-037-677-94) производства ФГУП

„Российский федеральный ядерный центр им. Е.И. Забабахина“ (ФГУП „РФЯЦ-ВНИИФ“, г. Снежинск, Россия). Порошки DNDF формировали устойчивые золи в диметилформамиде (ДМФА, 0.17 wt.%) с частицами размером  $\sim 4.5$  nm (отрицательный потенциал) и агрегатами масштабом  $\sim 20$  nm по данным динамического рассеяния света (анализатор Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd.).

### 1.3. Мембраны

Мембранные пленки изготавливали поливным методом [69]. Сополимер в  $-\text{SO}_3\text{Li}$ -форме, растворенный в ДМФА, наносили на подогреваемую стеклянную подложку. После формирования пленки из раствора, ее переводили в  $-\text{SO}_3\text{H}$ -форму промывкой в 15% азотной кислоте, превращая в протон-проводящую мембрану [69]. Чтобы синтезировать композиты, алмазы, диспергированные в ДМФА, добавляли в раствор сополимера (2 wt.%), получая пленки толщиной  $\sim 50$   $\mu\text{m}$  с долями алмазов 0.25–5.0 wt.% [69]. Пленки переводили из  $-\text{SO}_3\text{Li}$ - в  $-\text{SO}_3\text{H}$ -форму кислотной промывкой.

### 1.4. Методы исследований

Методология приготовления и исследований модифицированных мембран и алмазных компонент объединила комплекс структурных и физико-химических методов (электронную и атомно-силовую микроскопию, динамическое рассеяние света и нейтронов, измерения механических свойств, проводимости, адсорбции воды и др.), чему посвящены публикации [29–31, 40, 46–48, 62, 63, 65–69]. В настоящей работе авторы сосредоточились на поиске взаимосвязи между структурами ионных каналов и проводимостью композитных мембран в зависимости от типа и количества алмазных модификаторов. Поэтому в основном проводился сравнительный анализ данных, полученных методами кондуктометрии и малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Протонную проводимость образцов при равновесном (максимальном) увлажнении водой (30–33 wt.%, кипячение 100°C, 1 h) измеряли стандартным методом импедансной спектроскопии при температурах 20 и 50°C (прибор Z-3000X, 4-электродная схема подключения измерительной ячейки, диапазон частот 10–150 000 Hz, Элинс, Россия). Структуру сухих образцов (20°C) изучали методом МУРН (спектрометр ЮМО, реактор ИБР-2, ОИЯИ, Дубна) [70], измеряя распределения интенсивностей рассеянных нейтронов по углам ( $\theta$ ) при переданных импульсах  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) = 0.05\text{--}6.0$   $\text{nm}^{-1}$  для спектра падающих на образец нейтронов с длинами волн  $\lambda \sim 0.05\text{--}0.8$  nm [71]. После вычитания фона калибровку данных проводили по стандарту (образец ванадия), рассеивающему нейтроны не когерентно. С помощью пакета программ SAS [72] находили величины абсолютных сечений рассеяния образцов  $d\Sigma(q)/d\Omega$  в зависимости

от импульса ( $q$ ) в единицу телесного угла в расчете на  $\text{cm}^3$  объема образца. Далее применяли методологию интерпретации данных нейтронного рассеяния и моделирования изучаемых объектов [73].

## 2. Результаты и обсуждение

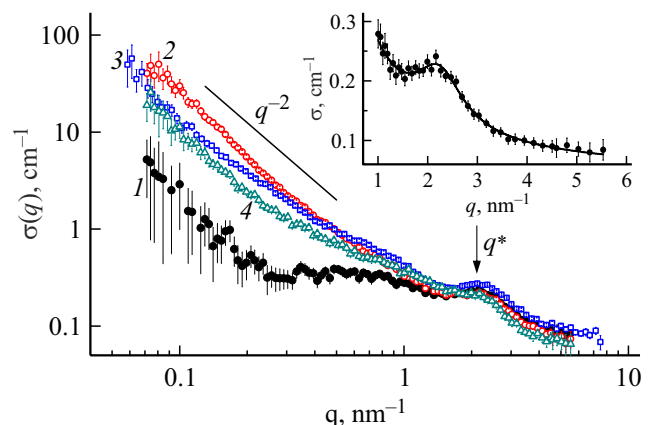
### 2.1. Нейтронные исследования мембран

В нейтронных экспериментах на сухих мембранах с частицами DNDZ+, DNDZ-, DNDF наблюдали значительный прирост сечения рассеяния  $\sigma(q)$  в области переданных импульсов  $q \sim 0.01\text{--}1.0$   $\text{nm}^{-1}$  при увеличении доли наполнителя (0.25–5.0 wt.%) благодаря высокому контрасту плотных алмазных кристаллов относительно полимерной матрицы, что иллюстрируют данные для матрицы и композитов с характерной концентрацией алмазов  $C = 0.5$  wt.% (рис. 1).

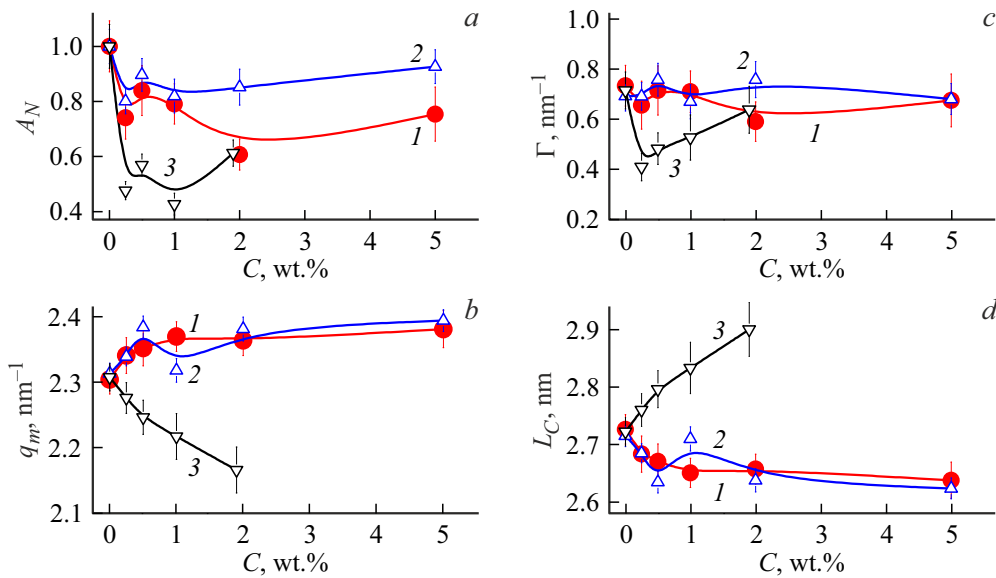
Поведение сечений  $\sigma(q) \sim q^{-D_f}$  свидетельствует о том, что алмазы в полимерной матрице, как и в жидких дисперсиях [74,75], организованы в структуры типа массовых фракталов размерностью  $D_f \sim 2$ , т.е. являются цепными (разветвленными) агрегатами частиц (рис. 1).

Алмазы, различающиеся химическими свойствами и степенью гидрофильности поверхности за счет привитых групп, демонстрируют общие закономерности структурирования в матричном полимере, где они создают цепные (армирующие) каркасы.

Однако алмазы по-разному влияют на упорядочение проводящих ионных каналов, которые сгруппированы в пучки, что выражается в наличии интерференционного максимума (иономерного пика) на кривых сечений в позиции  $q^* \sim 2$   $\text{nm}^{-1}$ , отвечающей периоду укладки каналов в пучках,  $L_c = 2\pi/q^* \sim 3$  nm (рис. 1). Для серий образцов с алмазами DNDZ+, DNDZ-, DNDF параметры



**Рис. 1.** Сечения рассеяния нейтронов  $\sigma(q)$  в мембранах в зависимости от импульса: 1 — исходный сополимер, 2–4 — композиты с 0.5 wt.% алмазов DNDZ+, DNDZ-, DNDF. Обозначена позиция иономерного пика ( $q^*$ ). Линия показывает характерное поведение сечений  $\sim q^{-2}$ . Вставка — пример аппроксимации пика функцией Лоренца, данные (1).



**Рис. 2.** Параметры иономерного пика в зависимости от концентрации ( $C$ ) алмазов DNDZ+, DNDZ-, DNDF (1–3):  $a, b$  — амплитуда  $A_m$  и ширина  $\Gamma$ ;  $c, d$  — позиция максимума  $q_m$ , период упаковки каналов  $L_C$ .

иономерного пика (позиция максимума  $q^* = q_m$ , амплитуда  $A_m$  и ширина  $\Gamma$ ) (рис. 2) находили из аппроксимации данных функцией Лоренца, умноженной на квадрат форм-фактора тонких линейных каналов ( $1/q$ ) (рис. 1) за вычетом вкладов рассеяния от каналов по отдельности и алмазов

$$\sigma(q) = (A_m/q) [1 + (q - q_m)^2/\Gamma^2]^{-1}. \quad (1)$$

Наращивание доли модификатора ведет к снижению амплитуды пика, сильно выраженному при введении фторированных алмазов в матрицу, но менее проявленному при наполнении матрицы частицами DNDZ+, DNDZ- (рис. 2,  $a$ ).

Алмазы DND-F, контактируя в основном с гидрофобными скелетными цепями в оболочках каналов, даже в минимальных количествах (0.25 wt.%) возмущают их упаковку, когда из-за роста периода упаковки каналов ( $L_C$ ) иономерный пик смещается к меньшим импульсам (рис. 2,  $b, d$ ). Вместе с тем при сужении пика отношение  $\Gamma/q_m$  и соответственно число агрегации каналов в пучках сохраняются, т.е. дезинтеграции канальных сборок не происходит.

Алмазы DNDZ+, DNDZ- с сильными гидрофильными свойствами, взаимодействуя больше с полярными фрагментами цепей, вызывают сжатие канальных сборок. Это видно по смещению пика в сторону увеличения импульсов, что указывает на сокращение периода упаковки каналов (рис. 2,  $b, d$ ).

Однако кривые  $L_C(C)$  при введении в матрицу тех и других алмазов качественно различаются (рис. 2,  $d$ ). Модификация положительно заряженными алмазами DNDZ+ ведет к монотонному сокращению периода на  $\Delta L_C/L_C(C=0) \sim 3\%$  (рис. 2,  $d$ ). В случае отрицательно заряженных алмазов DNDZ- уменьшение пери-

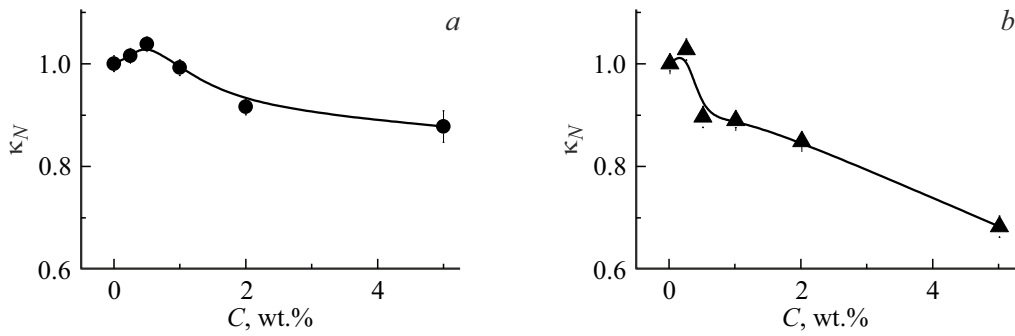
ода ( $C = 0-0.5$  wt.%) сменяется его резким ростом по достижении концентрации  $C = 1$  wt.% с последующим убыванием при  $C > 1$  wt.% (рис. 2,  $d$ ).

По мере добавления алмазов DNDZ+ в матрицу взаимное притяжение разноименно заряженных компонент способствует компактной упаковке каналов в сборках (пучках), но по достижении концентрации алмазов  $C^* \sim 1$  wt.% этот ресурс исчерпывается, и при  $C > C^*$  небольшое снижение периода означает сжатие ионных каналов  $\Delta L_C/L_C(C=0) \sim 0.5$  wt.% (рис. 2,  $d$ ). Содержанию алмазов  $C^* \sim 1$  wt.% отвечает их численная концентрация  $N_D \approx 1.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , когда среднее расстояние между ними  $R_{int} = N_D^{-1/3} \approx 20 \text{ nm}$  сокращается до размера полимерных доменов с упорядоченным (кристаллическим) расположением скелетных цепей [48], и алмазы заполняют разреженные участки по границам доменов.

В композитах с DNDZ- превалирует взаимное отталкивание одноименно заряженных компонент и вероятно их сегрегация, что сопровождается уплотнением канальных сборок при низком содержании наполнителя ( $C \leq 0.5$  wt.%). Однако по достижении критической точки  $C^* \sim 1$  wt.% алмазные частицы на границах доменов разрыхляют упаковку цепей в них. Каналы и их полимерные оболочки расширяются в одинаковой пропорции, и период упаковки каналов восстанавливается почти до исходного уровня, но дальнейшее повышение концентрации алмазов ( $C \geq 2$  wt.%) ведет к сжатию ионных каналов и сокращению периода их упаковки (рис. 2,  $d$ ).

## 2.2. Структура и протонная проводимость мембран

Перестройка канальных структур под действием алмазов прямо отражается в поведении ионной прово-



**Рис. 3.** Нормированная протонная проводимость ( $20^\circ\text{C}$ ) композитов  $\kappa_N = \kappa(C)/\kappa(C=0)$  в зависимости от доли алмазов DNDZ+, DNDZ-.

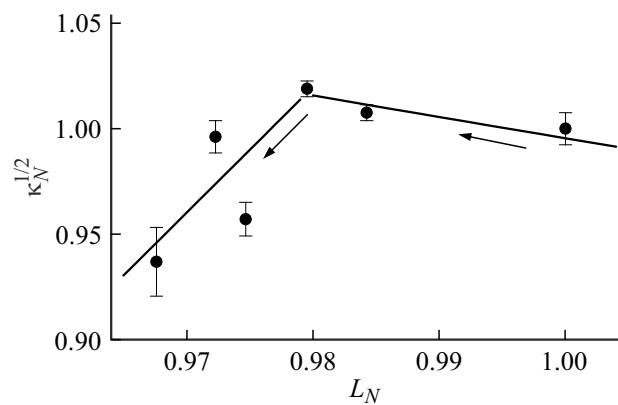
димости  $\kappa_N = \kappa(C)/\kappa(C=0)$  (рис. 3), которая сначала растёт,  $\kappa_N \sim L_C^{-2}$ , за счёт уплотнения канальных сборок (при постоянном диаметре каналов), но затем убывает,  $\kappa_N \sim (L_C - 2\delta_S)^2$ , из-за сжатия каналов в полимерных оболочках постоянной толщины  $\delta_S$ .

При наполнении матрицы алмазами DNDZ+ проводимость сначала увеличивается на  $\sim 4\%$  ( $C = 0-0.5$  wt.%) и далее снижается на  $10\%$  ( $C = 1-5$  wt.%) относительно уровня для матрицы (рис. 3, a). Первый участок отражает уплотнение канальных сборок, что стимулирует проводимость, второй — отвечает сжатию каналов и снижению проводимости (рис. 3, a). Алмазы DNDZ- позволяют поднять проводимость лишь при минимальной концентрации ( $0.25\%$ ), вызывая далее спад проводимости (рис. 3, b).

Анализ данных для композитов с DNDZ+ подтвердил корреляции между нормированными величинами проводимости и периода  $L_N = L_C/L_C(C=0)$  согласно зависимостям  $\kappa_N^{1/2} = P_1/L_N$ ,  $\kappa_N^{1/2} = P_2(L_N - P_3)$  в интервалах концентраций алмазов  $C = 0-0.5$ ,  $0.5-5.0$  wt.% соответственно (рис. 4).

Из линейной аппроксимации данных (рис. 3) были найдены параметры:  $P_1 = 0.995 \pm 0.002$ ,  $P_2 = 5.95 \pm 3.12$ ,  $P_3 = 0.81 \pm 0.09$ .

Величина  $P_1 \approx 1$  показывает, что проводимость мембран,  $\kappa_N \approx 1/L_N^2$ , определяемая переносом протонов в ионных каналах, собранных в пучки, растёт пропорционально количеству каналов на единицу поперечного сечения пучка при уплотнении сборок малыми количествами алмазов ( $C = 0-0.5$  wt.%), которые не вызывают сжатия ионных каналов (рис. 4). Последнее происходит при наполнении матрицы алмазами ( $C \geq 0.5$  wt.%), когда проводимость убывает пропорционально квадрату диаметра канала  $d_I = (L_C - 2\delta_S)$  согласно зависимости  $\kappa_N = P_2^2(L_N - P_3)^2$ , где  $L_N = L_C/L_C(C=0)$  это нормированный диаметр, с параметром  $P_3 = 2\delta_S/L_0$ , заданным толщиной ( $\delta_S$ ) и внешним диаметром  $L_0 = L_C(C=0)$  оболочки в исходной матрице, равным периоду упаковки каналов (рис. 4). Согласно значениям  $P_3$  и  $L_0$ , толщина оболочки составляет  $\delta_S = P_3 L_0/2 = 1.1 \pm 0.1$  nm, а диаметр ионного канала равен  $d_I = (L_0 - 2\delta_S) = 0.5 \pm 0.2$  nm в согласии с дан-

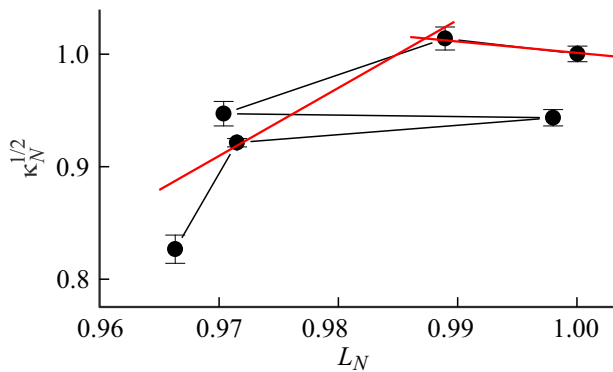


**Рис. 4.** Линейные корреляции между данными проводимости  $\kappa_N^{1/2}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) и нормированными периодами  $L_N$  упаковки ионных каналов в композитах с алмазами DNDZ+.

ными рассеяния нейтронов в подобных мембранах [76]. По мере обогащения мембран алмазами период упаковки каналов уменьшается из-за сжатия ионных каналов, диаметр которых сокращается на  $\sim 20\%$  до значения  $d_I = L_C - 2\delta_S = 0.4 \pm 0.2$  nm при доле алмазов  $C = 5$  wt.%.

В отличие от композитов с частицами DNDZ+, заряженными противоположно матрице, когда их взаимное притяжение стабилизирует сеть каналов, в мембранах с одноименно заряженными компонентами при DNDZ- содержание  $C \geq 0.5$  wt.% разрыхление канальных сборок вызывает снижение проводимости (рис. 3, b) согласно корреляциям между величинами  $\kappa_N^{1/2}$  и  $L_N$  (рис. 5).

В матрице с увеличением количества DNDZ- ( $0-0.5$  wt.%) характеристика  $\kappa_N^{1/2}$  меняется примерно, как в композитах с DNDZ+, но концентрационный интервал уплотнения сборок ограничен малой долей алмазов ( $C = 0.25$  wt.%), когда период упаковки каналов сокращается всего на  $\Delta L_N \sim 1\%$  (рис. 5). С увеличением концентрации до  $C = 0.5$  wt.% происходит сжатие каналов с сокращением периода на величину  $\Delta L_N \sim 3\%$  (рис. 5). Однако при концентрации  $C^* = 1$  wt.% эффект становится обратным при скачке периода  $\Delta L_N \sim 3\%$



**Рис. 5.** Корреляции между данными проводимости  $\kappa_N^{1/2}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) и нормированными периодами  $L_N$  упаковки каналов в композитах с алмазами DNDZ-. Построены линейные функции аппроксимации.

почти до значения как у матрицы (рис. 5). В критической точке ( $C^* = 1 \text{ wt.}\%$ ), как и при наполнении матрицы DNDZ+ частицами, среднее расстояние между ними  $R_{int} \sim 20 \text{ nm}$  сокращается до размера полимерных доменов, наблюдаемых в рассеянии при импульсах  $q \sim 0.3\text{--}0.8 \text{ nm}^{-1}$  (рис. 1, данные 1). В этих условиях из-за отталкивания одноименно заряженных ионных групп матрицы и DNDZ- нарушается упаковка цепей, каналы и оболочки расширяются в одинаковой пропорции, поэтому проводимость существенно не меняется (рис. 5). Важно отметить, что при концентрациях  $C \geq C^*$  для алмазов DNDZ- в мембранах характерна сегрегация с образованием наноразмерных агрегатов [47]. Тогда обедненные алмазами каналные структуры переходят в докритическое состояние, что наблюдалось при  $C \geq 2 \text{ wt.}\%$ , когда период укладки каналов снова сократился ( $\Delta L_N \sim 3\%$ ) при слабом уменьшении проводимости, но она заметно снижалась при избытке алмазов ( $C = 5 \text{ wt.}\%$ ), которые препятствовали организации ионных групп сополимера в каналные структуры (рис. 5).

В интервалах концентраций DNDZ- алмазов  $C = 0\text{--}0.25$  и  $0.25\text{--}5.0 \text{ wt.}\%$  корреляции между величинами  $\kappa_N^{1/2}$  и  $L_N$  в мембранах, как и в образцах с DNDZ+, характеризуются зависимостями  $\kappa_N^{1/2} = P_1/L_N$ ,  $\kappa_N^{1/2} = P_2(L_N - P_3)$  с параметрами  $P_1 = 1.001 \pm 0.001$ ,  $P_2 = 6.1 \pm 2.5$ ,  $P_3 = 0.82 \pm 0.06$  (рис. 5). Они не сильно отличаются от параметров при наполнении матрицы DNDZ+ алмазами, поскольку в обоих случаях действует общий механизм сегрегации ионных групп от неполярных цепей сополимера.

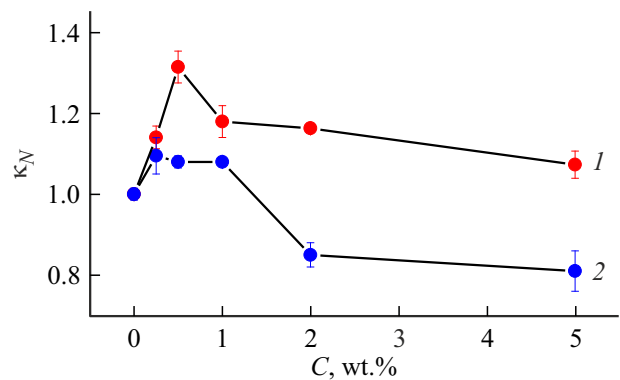
На основе параметра  $P_3$  находили толщину оболочки  $\delta_S = P_3 L_0 / 2 = 1.1 \pm 0.1 \text{ nm}$  и диаметр ионных каналов  $d_I = (L_0 - 2\delta_S) = 0.5 \pm 0.2 \text{ nm}$  в исходной мембране без алмазов. Эти характеристики согласуются с аналогичными величинами для матрицы в серии образцов с DNDZ+. Насыщение сополимера DNDZ- частицами ( $C = 5 \text{ wt.}\%$ ), как и при наполнении алмазами

DNDZ+, вызвало сжатие каналов на  $\sim 20\%$ , до диаметра  $d_I = L_C - 2\delta_S = 0.4 \pm 0.1 \text{ nm}$ .

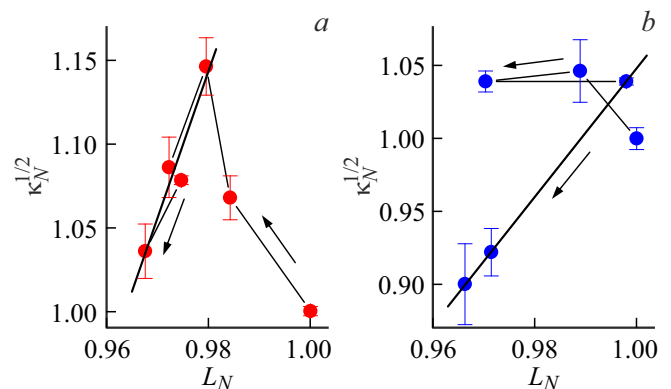
Установленные закономерности влияния алмазов с разными знаками зарядов на упаковку и размеры проводящих ионных каналов являются общими. Их влияние на проводимость мембран сильнее проявляются при нагревании композитов, что активирует перенос протонов.

При  $50^\circ\text{C}$  в композитах за счет алмазов DNDZ+ достигнут прирост проводимости  $\sim 30\%$ , превышающий эффект DNDZ- ( $\sim 10\%$ ) (рис. 6).

Результаты анализа корреляций между проводимостью при  $50^\circ\text{C}$  и данными о канальной структуре приведены на рис. 7. Нагретые композиты по мере обогащения алмазами DNDZ+ ( $C = 0\text{--}5 \text{ wt.}\%$ ) демонстрировали зависимость величин  $\kappa_N^{1/2}$  от периода  $L_N$ , подобную данным при  $20^\circ\text{C}$  (рис. 4, 7, a). Значения  $\kappa_N^{1/2}$  сначала возрастали, затем убывали при сокращении периода по линейному закону  $\kappa_N^{1/2} = P_2(L_N - P_3)$  с параметрами  $P_2 = 8.8 \pm 1.8$ ,  $P_3 = 0.85 \pm 0.03$  (рис. 7, a). Найденная толщина оболочки каналов  $\delta_S = P_3 L_0 / 2 = 1.1 \pm 0.1 \text{ nm}$



**Рис. 6.** Нормированная протонная проводимость  $\kappa_N = \kappa(C)/\kappa(C = 0)$  композитов при  $50^\circ\text{C}$  в зависимости от доли алмазов DNDZ+, DNDZ- (1, 2).



**Рис. 7.** Корреляции между данными проводимости  $\kappa_N^{1/2}$  и периодами  $L_N$  упаковки каналов для мембран с алмазами DNDZ+ и DNDZ- при  $50^\circ\text{C}$ . Обозначены направления возрастания их концентрации. Линейная аппроксимация данных в интервалах концентраций (значений  $L_N$ ), где алмазы вызывают сжатие каналов.

примерно соответствовала значению при 20°C, что подтвердило температурную стабильность структуры мембран.

В серии образцов с алмазами DNDZ+ исходная матрица при 50°C имела каналы примерно того же диаметра  $d_{IC} = (L_0 - 2\delta_S) = 0.5 \pm 0.1$  nm, что и при 20°C (0.52 nm). В композите (50°C) под влиянием алмазов DNDZ+ ( $C = 5$  wt.%) диаметр сократился на  $\sim 20\%$  до значения  $d_{IC} = 0.4 \pm 0.1$  nm.

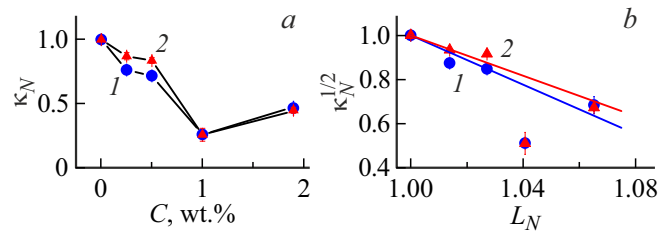
В композитах с DNDZ- при нагревании до 50°C характер корреляций между  $\kappa_N^{1/2}$  и  $L_N$  сохранился. При концентрациях алмазов  $C = 1-5$  wt.% наблюдалась линейная зависимость  $\kappa_N^{1/2} = P_2(L_N - P_3)$  с параметрами  $P_2 = 4.42 \pm 0.01$ ,  $P_3 = 0.763 \pm 0.001$ , что связано с вариацией диаметра каналов (рис. 7, b). Толщина их оболочки  $\delta_S = P_3 L_0 / 2 = 1.04 \pm 0.01$  nm была сопоставима с размером в композитах с DNDZ+. Диаметр каналов в нагретой матрице составил  $d_I = L_0 - 2\delta_S = 0.64 \pm 0.01$  nm, а насыщение алмазами DNDZ- ( $C = 5$  wt.%) привело к сжатию каналов на  $\sim 14\%$  до диаметра  $d_I = 0.55 \pm 0.02$  nm.

Анализ результатов структурных исследований и кондуктометрии мембран в исходных условиях и при нагревании выявил общие закономерности влияния канальной структуры на ионную проводимость у серий образцов с алмазами (DNDZ+, DNDZ-) при низком и высоком наполнении алмазами (0.25–0.5, 1–5 wt.%). В первом интервале концентраций доминировало уплотнение канальныхборок, во втором – сжатие каналов. Первый режим характерен для алмазов DNDZ+ в силу их притяжения к ионным группам сополимера, второй — для алмазов DNDZ- ввиду их отталкивания от групп и тенденций сегрегации в матрице. Проведенный анализ выявил преимущества использования алмазов DNDZ+ с положительным поверхностным потенциалом для улучшения проводящих свойств мембран.

Кроме модификации матрицы гидрофильными алмазами (DNDZ+, DNDZ-) представляло интерес выяснить, как воздействуют на ее структуру и протонную проводимость гидрофобные алмазы с фторированной поверхностью [30].

В отличие от частиц DNDZ+ и DNDZ- алмазы DNDF взаимодействуют в основном с гидрофобными скелетными цепями сополимера, нарушая их упаковку. По мере наполнения матрицы частицами DNDF период укладки каналов увеличивается (рис. 2, d), что ведет к сильному снижению ионной проводимости (рис. 8, a) при критической концентрации  $C^* = 1$  wt.%, как и в случае гидрофильных алмазов.

Величины  $\kappa_N^{1/2}$  и  $L_N$  демонстрировали линейную корреляцию  $\kappa_N^{1/2} = 1 - P_1(L_N - 1)$  с параметрами  $P_1 = 4.6 \pm 0.5$ ,  $P_1 = 5.6 \pm 0.6$  при 20 и 50°C (рис. 8, b). Повышение температуры вызвало прирост параметра  $P_1$  на  $\sim 20\%$ , поскольку при нагревании увеличилась подвижность полимерных цепей и алмазы активнее встраивались между ними. По мере наполнения матрицы



**Рис. 8.** Нормированная ионная проводимость композитов  $\kappa_N$  и данные  $\kappa_N^{1/2}$  (a, b) при 20 и 50°C (1, 2) в зависимости от доли алмазов DNDZ (C) и периода упаковки каналов ( $L_N$ ) соответственно. Показана линейная аппроксимация данных (b).

алмазами наблюдалось не только разрыхление упаковки каналов с увеличением периода их укладки (рис. 2, b), но нарушение связности каналов. Поэтому проводимость композитов сильно снизилась при доле алмазов  $C = 1$  wt.% (рис. 8, a), а ее частичное восстановление при наращивании доли алмазов до 2 wt.% было обусловлено их сегрегацией, когда они меньше возмущали сеть ионных каналов.

В отличие от несущих полярные группы частиц DNDZ+ и DNDZ-, создающих в матрице цепные каркасы, сжимающие канальные сборки и ионные каналы, фторированные алмазы, разрыхляя упаковку гидрофобных цепей, фрагментируют канальную сеть, сильно ослабляя проводимость мембран. Раскрытые механизмы действия частиц гидрофильного и гидрофобного наполнителя на сети ионных каналов мембран ранее не обсуждались. В ходе исследований удалось найти закономерности, регулирующие электрофизические свойства мембран, обусловленные не только количеством внедренных частиц, но и свойствами их поверхности (гидрофильной, гидрофобной), что предопределяло характер взаимодействий частиц с перфторированным сополимером, его полярными и неполярными фрагментами.

## Заключение

Эксперименты рассеяния нейтронов в композитных перфторированных мембранах с внедренными детонационными наноалмазами позволили установить характер упорядочения ионных каналов при параллельной укладке в сборки с поперечными периодами, заданными внешними размерами полимерных оболочек каналов.

В полимерной матрице гидрофильные алмазы DNDZ+, DNDZ- с положительным, либо отрицательным поверхностным потенциалом за счет наличия функциональных групп (H, OH, либо COOH) взаимодействовали с полярными фрагментами цепей, непосредственно действуя на канальную сеть мембран.

При малых концентрациях модификаторы уплотняли канальную сеть мембран, сокращая периоды укладки каналов в сборках, охваченных каркасами из цепных алмазных агрегатов. Благодаря электростатическому при-

тяжению к ионным группам сополимера даже небольшие количества частиц DNDZ+ ( $C = 0.5 \text{ wt.}\%$ ) вызвали повышение ионной проводимости композитов при  $50^\circ\text{C}$  с приростом  $\sim 30\%$ , чему способствовали водородные связи между компонентами. В случае одноименных (отрицательных) зарядов у полиэлектролита и внедренных частиц DNDZ- ( $C = 0.25 \text{ wt.}\%$ ) достигнутый эффект был втрое ниже из-за взаимного отталкивания компонент и тенденций сегрегации алмазов. Обогащение мембран теми и другими алмазами до концентрации  $C = 5 \text{ wt.}\%$  привело к сжатию ионных каналов на  $20\%$  и снижению ионной проводимости материалов.

В отличие от гидрофильных частиц DNDZ+ и DNDZ- преимущественно гидрофобные алмазы DNDF с фторированной поверхностью при внедрении в матрицу в основном контактировали с неполярными скелетными цепями сополимера, разрушая его структуру, увеличивая период упаковки каналов и фрагментируя каналную сеть, что вызвало четырехкратное снижение ионной проводимости материала.

При внедрении различных алмазов в матрицу наблюдался общий размерный эффект возмущающего действия частиц на полимерную упаковку при критической концентрации  $C^* = 1 \text{ wt.}\%$ , когда дистанция между ними в матрице сокращалась в среднем до размера полимерного домена ( $\sim 20 \text{ nm}$ ), и упорядочение сополимера с формированием ионных каналов сильно затруднялось, что резко снижало ионную проводимость.

В перспективе полученные результаты, раскрывающие механизмы влияния алмазного модификатора на структуру и ионную проводимость перфторированных мембран, позволят направленно выбирать характеристики и концентрации алмазных частиц в целях формирования композитов с повышенными функциональными свойствами, востребованными в водородной энергетике, химических и других технологиях.

## Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 23-23-00129).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J.-H. Kim, S.-K. Kim, K. Nam, D.-W. Kim. *J. Membrane Sci.*, **415–416**, 696 (2012). DOI: 10.1016/j.memsci.2012.05.057
- [2] K. Li, G. Ye, J. Pan, H. Zhang, M. Pan. *J. Membrane Sci.*, **347** (1–2), (2010). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.002>
- [3] D. Choi. *Membranes*, **12**, 680 (2022). <https://doi.org/10.3390/membranes12070680>
- [4] A.K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar, A.K. Shukla. *Bull. Mater. Sci.*, **32** (3), 285 (2009).
- [5] A.C. Brown, J.J. Hargreaves. *Green Chem.*, **1** (1), 17 (1999).
- [6] Y. Lu, Y. Yang, A. Sellinger, M. Lu, J. Huang, H. Fan, R. Haddad, G. Lopez, A.R. Burns, D.Y. Sasaki. *Nature*, **410** (6831), 913 (2001).
- [7] T. Hao-lin, P. Mu, M. Shi-chun, Y. Run-zhang. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.*, **19**, 7 (2004). <https://doi.org/10.1007/BF02835048>
- [8] N.H. Jalani, K. Dunn, R. Datta. *Electrochim. Acta*, **51** (3), 553 (2005).
- [9] E. Chalkova, M.B. Pague, M.V. Fedkin, D.J. Wesolowski, S.N. Lvov. *J. Electrochem. Society*, **152** (6), A1035 (2005).
- [10] K.T. Adjemian, R. Dominey, L. Krishnan, H. Ota, P. Majsztrik, T. Zhang, J. Mann, B. Kirby, L. Gatto, M. Velo-Simpson. *Chem. Mater.*, **18** (9), 2238 (2006).
- [11] Z. Chen, B. Holmberg, W. Li, X. Wang, W. Deng, R. Munoz, Y. Yan. *Chem. Mater.*, **18** (24), 5669 (2006).
- [12] S. Licoccia, E. Traversa. *J. Power Sources*, **159** (1), 12 (2006).
- [13] S. Simonov, M.S. Kondratenko, I.V. Elmanovich, V.E. Sizov, E.P. Kharitonova, S.S. Abramchuk, A.Yu. Nikolaev, D.A. Fedosov, M.O. Gallyamov, A.R. Khokhlov. *J. Membr. Sci.*, **564**, 106 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.042>
- [14] T. Hao-lin, P. Mu, M. Shi-Chun, Y. Run-Zhang. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **20** (2), 128 (2004).
- [15] M.A. Zulfikar, A.W. Mohammad, N. Hilal. *Desalination*, **192** (1–3), 262 (2006).
- [16] W. Jia, K. Feng, B. Tang, P. Wu. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 15607 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5TA03381K>
- [17] S. Lu, D. Wang, S.P. Jiang, Y. Xiang, J. Lu, J. Zeng. *Adv. Mater.*, **22** (9), 971 (2010).
- [18] C.-C. Yang, Y.J. Li, T.-H. Liou. *Desalination*, **276** (1), 366 (2011).
- [19] Sujie Xing, He Xu, Junshui Chen, Guoyue Shi, Litong Jin. *J. Electroanal. Chem.*, **652** (1–2), 60 (2011).
- [20] M.R.H. Siddiqui, A.I. Al-Wassil, A.M. Al-Otaibi, R.M. Mahfouz. *Mater. Res.*, **15** (6), 986 (2012).
- [21] S. Liu, J. Yu, Y. Hao, F. Gao, M. Zhou, L. Zhao. *Hindawi Intern. J. Polym. Sci.*, **2024**, 630992 (2024). <https://doi.org/10.1155/2024/6309923>
- [22] D. Yuan, Z. Liu, S.W. Tay, X. Fan, X. Zhang, C. He. *Chem. Commun.*, **49**, 9639 (2013). <https://doi.org/10.1039/C3CC45138K>
- [23] A.H. Tian, J.-Y. Kim, J.Y. Shi, K. Kim, K. Lee. *J. Power Sour.*, **167**, 302 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.074>
- [24] M.V. Lebedeva, A.V. Ragutkin, A.P. Antropov, N.A. Yashtulov. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engineer.*, **744**, 012007 (2020). DOI: 10.1088/1757-899X/744/1/012007
- [25] R. Singwadi, M. Dhlamini, T. Mokrani, F. Nemavhola. *Digest J. Nanomater. Biostructures*, **12** (4), 1137 (2017).
- [26] Z. Chen, B. Holmberg, W. Li, X. Wang, W. Deng, R. Munoz, Y. Yan. *Chem. Mater.*, **18** (24), 5669 (2006).
- [27] Е.Н. Караулова, Е.И. Багрий. *Усп. хим.*, **68** (11), 979 (1999). DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1999v068n11ABEH000499>
- [28] Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев. *Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок* (Издат. дом „Спектр“, М., 2013), 152 с. ISBN 978-5-4442-0050-6
- [29] А.Е. Aleksenskii. *Thechnology of preparation of detonation nanodiamond*, in A.Y. Vul, O.A. Shenderova (ed). *Detonation nanodiamonds. Science and Applications* (Pan Stanford Publishing: Danvers, MA, USA, 2014), p. 37–72.



- [30] A. Aleksenskii, M. Bleuel, A. Bosak, A. Chumakova, A. Dideikin, M. Dubois, E. Korobkina, E. Lychagin, A. Muzychka, G. Nekhaev et al. *Nanomaterials*, **11**, 1945 (2021).
- [31] O.V. Tomchuk, V. Ryukhtin, O. Ivankov, A.Ya. Vul, A.E. Aleksenskii, L.A. Bulavin. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructur.*, **28**, 272 (2020).
- [32] A.V. Petrov, K.N. Semenov, I.V. Murin. *Russ. J. Gen. Chem.*, **90**, 927 (2020).
- [33] И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин. *ЖОХ*, **90** (10), 1601 (2020). DOI: 10.31857/S0044460X20100157
- [34] D. Chen, H. Feng, J. Li. *Chem. Rev.*, **112** (11), 6027 (2012). <https://doi.org/10.1021/cr300115g>
- [35] D.V. Postnov, N.A. Melnikova, V.N. Postnov, K.N. Semenov, I.V. Murin. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **39**, 20 (2014).
- [36] S.F. Nitodas, M. Das, R. Shah. *Membranes*, **12**, 454 (2022). <https://doi.org/10.3390/membranes12050454>
- [37] V.N. Postnov, N.A. Melnikova, G.A. Shulmeister, A.G. Novikov, I.V. Murin, A.N. Zhukov. *Russ. J. Gen. Chem.*, **87**, 2754 (2017).
- [38] A.B. Yaroslavtsev, I.A. Stenina. *Mendeleev Commun.*, **31**, 423 (2021).
- [39] A.B. Yaroslavtsev, I.A. Stenina, D.V. Golubenko. *Pure Appl. Chem.*, **92**, 1147 (2020).
- [40] O.N. Primachenko, Yu.V. Kulvelis, V.T. Lebedev, A.S. Odinokov, V.Yu. Bayramukov, E.A. Marinenko, I.V. Gofman, A.V. Shvidchenko, A.Ya. Vul, S.S. Ivanchev. *Membranes Membrane Technol.*, **2** (1), 1 (2020).
- [41] Y.-L. Liu, Y.-H. Su, C.-M. Chang, Suryani, D.-M. Wang, J.-Y. Lai. *J. Mater. Chem.*, **20**, 4409 (2010). <https://doi.org/10.1039/C000099J>
- [42] M.S. Asgari, M. Nikazar, P. Molla-abbasi, M.M. Hasani-Sadrabadi. *Intern. J. Hydrogen Energy*, **38** (14), 5894 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.010>
- [43] A.O. Krasnova, N.V. Glebova, A.G. Kastsova, M.K. Rabchinskii, A.A. Nechitaiov. *Polymers (Basel)*, **15** (9), 2070 (2023). DOI: 10.3390/polym15092070
- [44] M. Vinothkannan, A.R. Kim, G. Gnana kumar, D.J. Yoo. *RSC Adv.*, **8**, 7494 (2018). <https://doi.org/10.1039/C7RA12768E>
- [45] M. Vinothkannan, A.R. Kim, D.J. Yoo. *RSC Adv.*, **11**, 18351 (2021). DOI: 10.1039/D1RA00685A.
- [46] A.V. Shvidchenko, A.S. Odinokov, O.N. Primachenko, I.V. Gofman, N.P. Yevlampieva, E.A. Marinenko, V.T. Lebedev, A.I. Kuklin, Y.V. Kulvelis. *Membranes*, **13**, 712 (2023). <https://doi.org/10.3390/membranes13080712>
- [47] Ю.В. Кульвелис, О.Н. Примаченко, И.В. Гофман, А.С. Одинок, А.В. Швидченко, Е.Б. Юдина, Е.А. Мариненко, В.Т. Лебедев, А.Я. Вуль. *Изв. АН, сер. хим.*, **9**, 1713 (2021).
- [48] O.N. Primachenko, E.A. Marinenko, A.S. Odinokov, S.V. Kononova, Yu.V. Kulvelis, V.T. Lebedev. *Polymer. Adv. Technol.*, **32** (4), 1386 (2021). <https://doi.org/10.1002/pat.5191>
- [49] W.Y. Hsu, T.D. Gierke. *J. Membr. Sci.*, **13**, 307 (1983).
- [50] A. Eisenberg. *Macromolecules*, **3**, 147 (1970). <https://doi.org/10.1021/ma60014a006>
- [51] A. Eisenberg, B. Hird, R.B. Moore. *Macromolecules*, **23**, 4098 (1990). <https://doi.org/10.1021/ma00220a012>
- [52] M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai. *Macromolecules*, **15**, 136 (1982). <https://doi.org/10.1021/ma00229a028>
- [53] G. Gebel. *Macromolecules*, **33**, 4850 (2000). <https://doi.org/10.1021/ma9912709>
- [54] A.-L. Rollet, O. Diat, G. Gebel. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3033 (2002). <https://doi.org/10.1021/jp020245t>
- [55] L. Rubatat, G. Gebel, O. Diat. *Macromolecules*, **37**, 7772 (2004). <https://doi.org/10.1021/ma049683j>
- [56] G. Gebel, O. Diat. *Fuel Cells*, **5**, 261 (2005). <https://doi.org/10.1002/fuce.200400080>
- [57] M.H. Kim, C.J. Glinka, S.A. Grot, W.G. Grot. *Macromolecules*, **39**, 4775 (2006). <https://doi.org/10.1021/ma060576u>
- [58] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen. *Nat Mater.*, **7**, 75 (2008). <https://doi.org/10.1038/nmat2074>
- [59] K.-D. Kreuer. *Chem. Mater.*, **26**, 361 (2014). <https://doi.org/10.1021/cm402742u>
- [60] K.-D. Kreuer, G. Portale. *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 5390 (2013). <https://doi.org/10.1002/adfm.201300376>
- [61] J.A. Elliott, D. Wu, S.J. Paddison, R.B. Moore. *Soft Matter*, **7**, 6820 (2011). <https://doi.org/10.1039/c1sm00002k>
- [62] V.T. Lebedev, Yu.V. Kulvelis, A.V. Shvidchenko, O.N. Primachenko, A.S. Odinokov, E.A. Marinenko, A.I. Kuklin, O.I. Ivankov. *Membranes*, **13**, 850 (2023). <https://doi.org/10.3390/membranes13110850>
- [63] O.N. Primachenko, A.S. Odinokov, E.A. Marinenko, Yu.V. Kulvelis, V.G. Barabanov, S.V. Kononova. *J. Fluor. Chem.*, **244**, 109736 (2021). <http://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109736>
- [64] O. Williams, J. Hees, C. Dieker, W. Jager, L. Kirste, C.E. Nebel. *ACS Nano*, **4**, 4824 (2010).
- [65] A.E. Aleksenskii, E.D. Eydelman, A.Ya. Vul. *Nanotechnol. Lett.*, **3**, 68 (2011).
- [66] A.Ya. Vul, A.T. Dideikin, A.E. Aleksenskiy, M.V. Baidakova. *Detonation nanodiamonds. Synthesis, properties and applications*, in: O.A. Williams (ed), *Nanodiamond, RSC Nanoscience and Nanotechnology* (Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK, 2014)
- [67] A. Aleksenskii, M. Bleuel, A. Bosak, A. Chumakova, A. Dideikin, M. Dubois, E. Korobkina, E. Lychagin, A. Muzychka, G. Nekhaev et al. *Nanomaterials*, **11**, 3067 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11113067>
- [68] V.V. Nesvizhevsky, U. Koester, M. Dubois, N. Batisse, L. Frezet, A. Bosak, L. Gines, O. Williams. *Carbon*, **130**, 799 (2018).
- [69] О.Н. Примаченко, А.С. Одинок, В.Г. Барабанов, В.П. Тюльманков, Е.А. Мариненко, И.В. Гофман, С.С. Иванчев. *ЖПХ*, **91**, 110 (2018).
- [70] A.I. Kuklin, A.I. Ivankov, D.V. Soloviov, A.V. Rogachev, Y.S. Kovalev, A.G. Soloviev, A.K. Islamov, M. Balasoiu, A.V. Vlasov, S.A. Kutuzov. *J. Phys. Conf. Ser.*, **994**, 012016 (2018). <http://doi.org/10.1088/1742-6596/994/1/012016>
- [71] A.I. Kuklin, O.I. Ivankov, A.V. Rogachev, D.V. Soloviov, A.Kh. Islamov, V.V. Skoi, Yu.S. Kovalev, A.V. Vlasov, Yu.L. Ryzhykau, A.G. Soloviev, N. Kucerka, V.I. Gordeliy. *Crystallogr. Rep.*, **66**, 231 (2021). <http://doi.org/10.1134/S1063774521020085>
- [72] A.G. Soloviev, T.M. Solovjeva, O.I. Ivankov, D.V. Soloviov, A.V. Rogachev, A.I. Kuklin. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **848**, 012020 (2017). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020>
- [73] D.I. Svergun, L.A. Feigin. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering* (Plenum Press, NY. & London, 1987)

- [74] O.V. Tomchuk, D.S. Volkov, L.A. Bulavin, A.V. Rogachev, M.A. Proskurnin, M.V. Korobov, M.V. Avdeev. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 794 (2015).
- [75] V.T. Lebedev, Yu.V. Kulvelis, A.I. Kuklin, A.Ya. Vul. *Condens. Matter.*, **1** (10), 1 (2016). DOI: 10.3390/condmat1010010
- [76] O.N. Primachenko, Yu.V. Kulvelis, A.S. Odinkov, N.V. Glebova, A.O. Krasnova, L.A. Antokolskiy, A.A. Nechitailov, A.V. Shvidchenko, I.V. Gofman, E.A. Marinenko, N.P. Yevlampieva, V.T. Lebedev, A.I. Kuklin. *Membranes*, **12** (9), 827 (2022).  
<https://doi.org/10.3390/membranes12090827>