

Н.С. САЕНКО, А.М. ЗИАТДИНОВ

Аппроксимация профилей рентгеновской дифракции термически восстановленных наноструктурированных производных оксида графена

В работе представлен метод моделирования рентгеновских дифрактограмм пленок термически восстановленных наноструктурированных производных оксида графена с помощью линейной комбинации теоретических профилей порошков квазидвумерно-разориентированных несколькослойных турбостратных нанографенов (нанографитов). Метод позволяет определять относительное содержание нанографитов с различными средними размерами и числом слоев, а также функцию плотности вероятности, характеризующую долю частиц в порошке повернутых на заданный полярный угол. Предложенная процедура моделирования пригодна также для аппроксимации экспериментальных рентгенограмм любых материалов, содержащих протяженные квазидвумерно-разориентированные структуры турбостратных нанографитов.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, восстановленный оксид графена, полнопрофильная аппроксимация.

The approximation of X-ray diffraction profiles of thermally reduced nanostructured derivatives of graphene oxide. N.S. SAENKO, A.M. ZIATDINOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The paper outlines the procedure of modeling X-ray diffractogram of films for thermally reduced nanostructured graphene oxide derivatives using a linear combination of the theoretical profiles for powders of quasi-two-dimensional misoriented few-layer turbostratic nanographenes (nanographites). The method allows us to determine the relative content of nanographites with various average sizes and number of layers, as well as a probability density function characterizing the fraction of particles in the powder, which is rotated by a certain polar angle. The proposed modeling procedure is also suitable for the approximation of experimental X-ray diffractograms of any materials containing extended quasi-two-dimensional misoriented structures of turbostratic nanographites.

Key words: X-ray diffraction, reduced graphene oxide, full-profile approximation.

В научной литературе под термином «оксид графена» понимают частицы графена с присоединенными по краям или внутри сотовидной углеродной сетки кислородсодержащими функциональными группами [11]. Структура и свойства оксида графена (ОГ) и его восстановленных производных зависят как от методики его синтеза, так и от режима восстановления образца [24]. Пленки термически восстановленного оксида графена (ТВОГ) в структурном аспекте представляют собой порошки квазидвумерно-разупорядоченных наноразмерных частиц графита (нанографитов) [2]. Существуют различные методики

*САЕНКО Никита Сергеевич – младший научный сотрудник, ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – заведующий лабораторией, главный научный сотрудник, доктор физико-математических наук (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: saenko@ich.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (государственное задание № 265-2019-0001).

извлечения структурной информации из рентгенограмм порошков трехмерно-разупорядоченных наноразмерных частиц графита (нанографитов) [13, 20, 22, 23]. В частности, для этих целей используют методики выделения из слаборазрешенного экспериментального профиля рентгеновской дифракции отдельных рентгеновских отражений [20, 22], а также методики нахождения наилучшей линейной комбинации теоретических профилей рентгеновской дифракции различных порошков трехмерно-разупорядоченных модельных нанографитов [13, 23]. В то же время в литературе пока нет сведений о методиках анализа рентгеновских дифрактограмм углеродных материалов, содержащих пространственно протяженные структуры квазидвумерно-разупорядоченных нанографитов. Все сказанное свидетельствует об актуальности развития методик анализа рентгенограмм таких объектов с целью извлечения базовой информации об их строении: процентном содержании нанографитов в образце, размерах нанографитов, межатомном и межплоскостном расстояниях в них, характере ориентационного распределения нанографитов в материале.

В данной работе рассматриваются рентгенограммы порошков квазидвумерно-разупорядоченных модельных нанографитов с турбостратной укладкой слоев. Авторами получены выражения для расчета удельной интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей такими порошками. Предложена схема аппроксимации рентгеновских дифрактограмм материалов, содержащих пространственно протяженные квазидвумерные структуры нанографитов с турбостратной укладкой слоев, которая апробирована на рентгенограммах пленок ТВОГ, полученных при различных температурах отжига.

Объекты и методы

Исходные пленки ОГ приготовлены по модифицированной методике Хаммерса [17, 18] с учетом имеющегося у сотрудников Института химии ДВО РАН опыта по синтезу кислородсодержащих соединений графита [3, 4, 29, 30]. Восстановление пленок ОГ осуществляли путем их отжига в атмосфере аргона при некоторой фиксированной температуре ($T_{\text{отж}}$, в градусах Цельсия; в дальнейшем из соображений удобства и краткости изложения в ряде случаев $T_{\text{отж}}$ будет приводиться в нижнем индексе аббревиатуры ТВОГ, например: ТВОГ₂₅₀). Нагрев ОГ проводили от комнатной температуры до $T_{\text{отж}}$ со скоростью $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$. После достижения желаемой $T_{\text{отж}}$ образец выдерживали при ней около 40 мин, затем охлаждали до комнатной температуры. Шаг изменения $T_{\text{отж}}$ выбирали исходя из требований решаемой задачи. Рентгеновские дифрактограммы пленок ТВОГ были записаны на приборе D8 (Bruker, ФРГ) в установке Брэгга–Брентано с источником CuK_α -излучения ($\lambda = 0,15417$ нм) в угловом диапазоне $2\theta = 5\text{--}90^\circ$ с шагом $0,1^\circ$.

Расчеты рентгенограмм порошков квазидвумерно-разупорядоченных модельных нанографенов и нанографитов, а также аппроксимация с их помощью экспериментальных профилей рентгеновских дифрактограмм пленок ТВОГ выполнены с использованием соответствующих программ для ЭВМ [5–7].

Результаты и их обсуждение

Вначале рассмотрим формы модельных нанографенов, используемые в литературе при расчетах рентгеновских дифрактограмм их порошков. Отметим, что далее будут рассматриваться только такие нанографены, которые характеризуются одинаковым межатомным расстоянием $r_{\text{C-C}}$ по всему образцу.

Б.Е. Уоррен в статье, посвященной теоретическому анализу дифрактограмм порошков модельных нанографитов с турбостратной упаковкой слоев [27], исходил из предположения, что слои имеют форму параллелограммов, ребра которых параллельны кристаллографическим осям решетки графена. При таком выборе нанографена его размер можно

охарактеризовать числом элементарных ячеек вдоль сторон параллелограмма. Р. Даймонд в работе, посвященной моделированию дифрактограмм порошков больших ароматических молекул [10], рассматривал частицы ромбической формы, ребра которых параллельны кристаллографическим осям графена. Кроме того, он использовал в расчетах дифрактограмм порошки ароматических молекул произвольной формы. За латеральные размеры таких молекул он предложил принять длину ребра нанографена ромбической формы, содержащего такое же количество атомов N , что и рассматриваемая молекула. Б.Е. Уоррен и П. Боденштейн [26] выполнили расчеты рентгенограмм порошка трехмерно-разупорядоченных нанографитов дискообразной формы с радиусом R , полагая, что площадь кругового слоя равна произведению числа элементарных ячеек $N/2$ в нем на площадь одной элементарной ячейки $3\sqrt{3}r_{c-c}^2/2$. В этом случае эффективный латеральный размер нанографена дискообразной формы определяется выражением [8]:

$$L_a = 2R = r_{c-c} \sqrt{3\sqrt{3}N/\pi}. \quad (1)$$

В теоретических расчетах часто бывает удобно использовать ряды модельных нанографенов, схемы построения которых приводятся, например, в работах [1, 14]. Эти схемы построения рядов нанографенов достаточно просты. Например, структурам бензола и коронена приписываются соответственно числа $n = 1$ и 2 . Структура, отвечающая произвольному целому положительному числу n , образуется из структуры с параметром $n-1$ путем добавления одного замкнутого ряда бензольных колец по ее периферии. Такой подход пригоден для построения рядов модельных нанографенов на основе молекул пирена [1, 15], нафталина, фенолена [8] и других бензоидных полициклических ароматических углеводородов.

Модельные нанографены, построенные по вышеописанной схеме на основе молекулы бензола, обладают осью симметрии шестого порядка и по этой причине имеют наилучшую дискообразную форму среди других модельных нанографенов, построенных на основе бензоидных полициклических ароматических углеводородов. Поскольку в модельных нанографенах, построенных на основе этой молекулы, число атомов $N = 6n^2$, то их эффективный латеральный размер L_a , определенный по формуле (1) будет пропорционален n . Следовательно, латеральный размер модельных нанографенов по ряду на основе бензола при фиксированном межатомном расстоянии растёт равномерно с n .

В работе рассматриваются модельные нанографиты, которые представляют собой стопку из M идентичных нанографенов, расположенных параллельно и на одинаковом расстоянии d друг от друга [26, 27]. Очевидно, толщина такого нанографита равна

$$L_c = (M - 1) \cdot d. \quad (2)$$

Кроме того, мы считали, что модельные нанографиты имеют дискообразную форму с вращательно-случайной (турбостратной) укладкой нанографенов вокруг оси диска. Такой модельный нанографит характеризуется четырьмя параметрами: числом атомов в нанографене, числом нанографенов в нанографите, межатомным расстоянием в нанографене и межслоевым расстоянием в нанографите. В расчетах рассматривались однослойные ($M = 1$) и многослойные ($M = 2 \div 9$) нанографены, построенные на основе молекулы бензола. Отдельный слой содержал от 6 до 2400 атомов углерода. Межатомное расстояние в нанографене варьировалось от 0,1391 до 0,1491 нм с шагом 0,01 нм, а межслоевое расстояние в нанографите – от 0,335 до 0,395 нм с шагом 0,01 нм. Размеры частиц определяли по формулам (1) и (2).

Далее рассмотрим когерентное рассеяние рентгеновских лучей с длиной волны λ на порошке квазидвумерно-разупорядоченных модельных турбостратных нанографитов. Ориентацию частиц по отношению к направлению падающих рентгеновских лучей зададим углами Эйлера. Будем полагать, что повороты нанографитов на различные азимутальные углы α и γ равновероятны, а доля частиц, повернутых на полярный угол β , задается функцией плотности вероятности $W(\beta)$. Кроме того, будем считать, что слои

в каждом нанографите повернуты вокруг оси диска на произвольный угол φ . Затем по аналогии со схемами расчетов, изложенными в работах [13, 16, 26, 28], запишем общее выражение для удельной интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей на одном нанографите и выполним его усреднение по всем углам Эйлера, характеризующим пространственную ориентацию наночастицы, а также по углу φ . В результате этих элементарных математических операций получим следующее выражение для удельной интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей порошком квазидвумерно-разупорядоченных турбостратных нанографенов:

$$I_{\text{coh}}(s) = f^2(s) \left(1 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \int_0^{\pi} W(\beta) J_0(2\pi sr_{ij} \sin \beta) \sin \beta \, d\beta + \right. \\ \left. + 2 \frac{1}{N} \sum_{m=1}^{M-1} (1 - m/M) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int_0^{\pi} W(\beta) J_0(2\pi sr_i \sin \beta) J_0(2\pi sr_j \sin \beta) \cos(2\pi smd \cos \beta) \sin \beta \, d\beta \right), \quad (3)$$

где $s = 2 \sin \theta / \lambda$ – модуль вектора рассеяния, θ – угол скольжения падающего луча, $f(s)$ – атомный форм-фактор углерода, J_0 – функция Бесселя нулевого порядка, r_{ij} – расстояние между атомами i и j , принадлежащими одному слою, r_i (r_j) – расстояние от центра слоя до атома i (j), $m \cdot d$ – расстояния между интерферирующими слоями. Входящую в выражение (3) функцию плотности вероятности $W(\beta)$, характеризующую долю частиц в порошке, повернутых на полярный угол β , можно задать с помощью выражения

$$W(\beta) = \exp(k \cos 2\beta) \left(\int_0^{\pi} \exp(k \cos 2\beta) \sin \beta \, d\beta \right)^{-1}, \quad (4)$$

где $1/k$ – параметр, характеризующий разброс значений $W(\beta)$ вблизи 0° (аналог параметра дисперсии в нормальном распределении). Отметим, что выражение (4) построено по аналогии с распределением Мизеса [12], но отличается от него нормировкой. При $k = 0$ все частицы в системе хаотично разориентированы (порошок трехмерно-разупорядоченных нанографитов); чем больше значение k , тем больше число частиц, плоскости которых параллельны плоскости подложки (рис. 1).

Теоретическая дифрактограмма порошка модельных наноразмерных углеродных частиц складывается из когерентной и некогерентной составляющих рассеяния. В нашей работе интенсивность когерентного рассеяния для ансамбля квазидвумерно-разупорядоченных нанографенов и нанографитов на основе молекулы бензола была рассчитана с помощью выражений (3) и (4), помноженных на фактор Дебая–Уоллера [15, 21]. При этом мы пренебрегли вкладом рассеяния на атомах водорода, поскольку его атомный форм-фактор примерно в шесть раз меньше атомного форм-фактора углерода. Некогерентное рассеяние на атомах углерода было рассчитано по методике, изложенной в работах [13, 15]. В расчетах когерентной и некогерентной составляющих рассеяния за значение атомного форм-фактора углерода принималось его значение, полученное с помощью аналитического выражения, предложенного в работе [9], с использованием в нем численных значений параметров, определенных для атомов углерода, находящихся в связанном состоянии [19].

Теоретическая дифрактограмма порошка трехмерно-разупорядоченных турбостратных нанографитов (рис. 2, кривая для $k = 0$), полученная описанным в предыдущем абзаце способом, содержит только отражения $(00l)$ и (hk) , типичные для дифрактограмм порошков несколькослойных турбостратных нанографенов [27]. Теоретические дифрактограммы порошков квазидвумерно-разупорядоченных турбостратных нанографитов с различными значениями k (рис. 2) демонстрируют для слоевых отражений $(00l)$ положительную, а для двумерных отражений (hk) – отрицательную корреляцию интенсивности

соответствующего максимума отражения от значения этого параметра. Отметим, что при выбранной геометрии эксперимента присутствие отражений (00 l) на дифрактограмме пленки ОГ свидетельствует о наличии в нем неокисленных участков углеродного остова («sp²-островков»), плоскости которых непараллельны плоскости подложки [2].

При рассмотрении рентгеновских дифрактограмм пленок ТВОГ мы полагали, что образцы представляют собой набор Q разновидностей порошков квазидвумерно-разупорядоченных модельных нанографенов и нанографитов в выбранных интервалах их размеров с одинаковым законом ориентационного распределения. В расчетах также предполагалось, что частицы набора имеют одинаковые межатомное и межплоскостное расстояния. В этом приближении рентгеновское рассеяние порошка $I_{\text{exp}}(2\theta)$ можно аппроксимировать суммой фонового рассеяния $I_0(2\theta)$ в виде полинома четвертой степени от $1/2\theta$ [25] и линейной комбинации теоретических рентгенограмм $I_q(2\theta)$:

$$I(2\theta) = I_0(2\theta) + \sum_{q=1}^Q w_q I_q(2\theta). \quad (5)$$

В результате задача аппроксимации экспериментального профиля сводится к нахождению коэффициентов полинома $I_0(2\theta)$ и относительных вкладов w_q отдельных теоретических рентгенограмм $I_q(2\theta)$ в рентгеновское рассеяние всего гипотетического порошка $I(2\theta)$, которые обеспечивают минимальную сумму квадратов отклонений ($I_{\text{exp}}(2\theta) - I(2\theta)$) в выбранном диапазоне 2θ . Качество описанной аппроксимации оценивалось нами по значению фактора достоверности (R -фактора). Нормированные значения параметров w_q , полученные в результате описанной аппроксимации, отражают процентный вклад соответствующих компонент в рассчитанный теоретический профиль. Отметим также, что параметры w_q можно использовать и для вычисления средних размеров нанографитов L_a и L_c в данном наборе [13], а также средних размеров различных групп порошков.

В более общем варианте анализа рентгеновских дифрактограмм пленок ТВОГ нами были рассчитаны наборы теоретических дифрактограмм, отличающиеся друг от друга не только значением параметра ориентационного распределения k в формуле (4), но также межатомным и межплоскостным расстояниями. В этих расчетах значение параметра k изменялось в интервале от 0,00 до 1,00 с шагом 0,25. Аппроксимация профилей рентгеновских дифрактограмм пленок ТВОГ проводилась с использованием формулы (5) в угловом диапазоне 2θ от 8 до 50° с шагом изменения 1° поочередно с вычисленными рентгенограммами для всех наборов параметров, а затем из них выбиралась та, которая наилучшим образом (с наименьшим значением R -фактора) описывала экспериментальные данные. Часть результатов этих работ представлена на рис. 3 и в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при увеличении температуры отжига ОГ среднее межатомное расстояние в слое увеличивается от 0,1431 до 0,1481 нм, в то время как среднее межплоскостное расстояние от ТВОГ₂₅₀ до ТВОГ₇₅₀ уменьшается от 0,365 до 0,335 нм, а затем до ТВОГ₁₀₀₀ оно увеличивается до 0,355 нм. В ТВОГ₇₅₀ и ТВОГ₉₀₀ $k = 0,50$, что указывает на присутствие в этих образцах большого числа частиц, слои которых параллельны плоскости подложки. В ТВОГ₂₅₀ и ТВОГ₁₀₀₀ $k = 0,25$, следовательно, в них доля частиц, плоскости которых отклонены от плоскости подложки, является значительной (рис. 1).

Значения нормированных параметров w_q для каждого из порошков набора, соответствующего наилучшей аппроксимации образца ТВОГ, приведены на рис. 3 (справа). Как видно из этих гистограмм, большая часть порошков набора не вносит вклад в результирующие кривые.

Таблица 1

Параметры наилучших аппроксимаций рентгеновских дифрактограмм пленок ТВОГ*

Параметры	Образец			
	ТВОГ ₂₅₀	ТВОГ ₇₅₀	ТВОГ ₉₀₀	ТВОГ ₁₀₀₀
R -фактор	0,041	0,045	0,020	0,032
$r_{c,c}$, нм	0,1431	0,1451	0,1461	0,1481
d , нм	0,365	0,335	0,345	0,355
k	0,25	0,50	0,50	0,25

* См. также рис. 3.

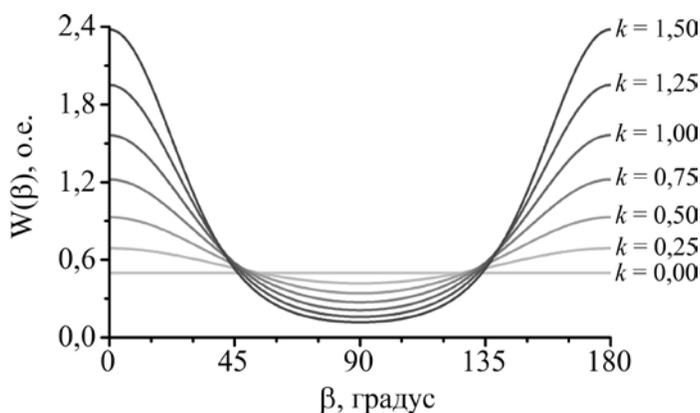


Рис. 1. Функция плотности вероятности $W(\beta)$, задающая долю частиц в порошке, повернутых на полярный угол Эйлера β , при различных значениях параметра k , вычисленная с использованием выражения (4)

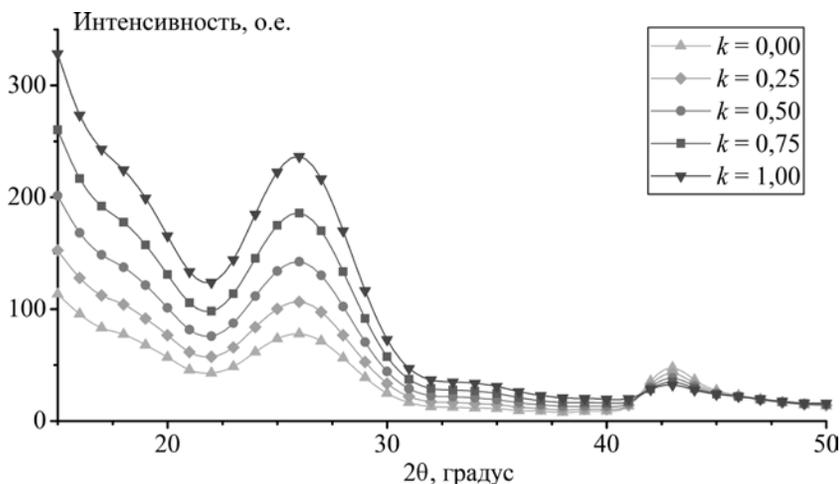


Рис. 2. Теоретические дифрактограммы порошков квазидвумерно-разориентированных наографитов для некоторых значений параметра k . Дифрактограммы вычислены при значениях $r_{c-c} = 0,1421$ нм, $d = 0,335$ нм, $N = 600$ и $M = 5$

В частности, все рассматриваемые пленки не содержат наографены. Те порошки, которые вносят вклад в рентгеновское рассеяние ТВОГ, можно разделить на следующие три группы:

- 1) 2-, 3- и 4-слойные наографиты с латеральными размерами от 0,46 до 2,25 нм (менее 83,5 %);
- 2) 9-слойные частицы с латеральными размерами от 0,9 до 2 нм (менее 22,4 %);
- 3) 5-, 6- и 7-слойные частицы с латеральными размерами около 9 нм (менее 13 %).

Порошки каждого набора можно также разделить на группы, модельные наографиты в которых характеризуются либо одинаковыми размерами слоя (одинаковыми N), либо одинаковым числом слоев (M). Средние размеры, а также относительные вклады таких групп порошков в интенсивность рентгеновского рассеяния образца приведены в табл. 2. Полученные таким способом распределения размеров L_a и L_c для пленок ТВОГ спроецированы на соответствующие оси координат в гистограммах на рис. 3 (справа). Средние размеры частиц в пленках ТВОГ, соответствующие наилучшей аппроксимации экспериментальных спектров, приведены в последней строке табл. 2.

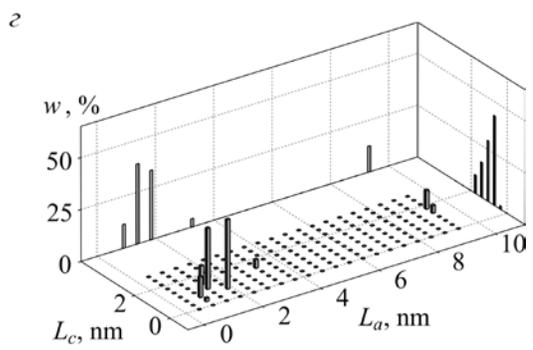
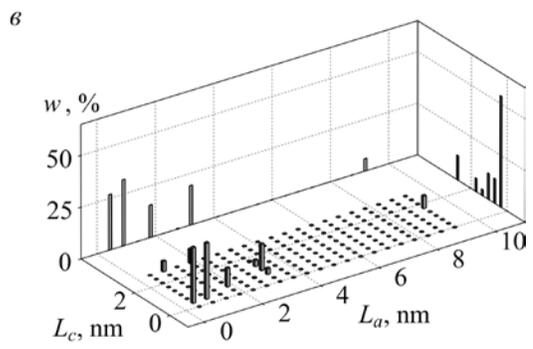
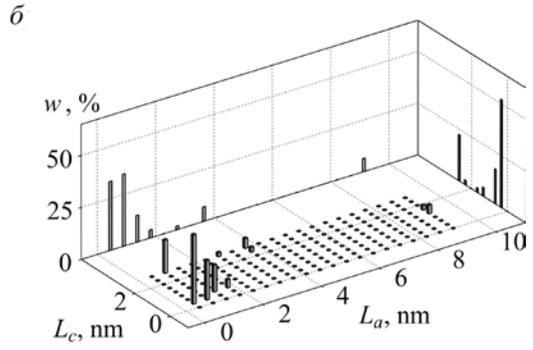
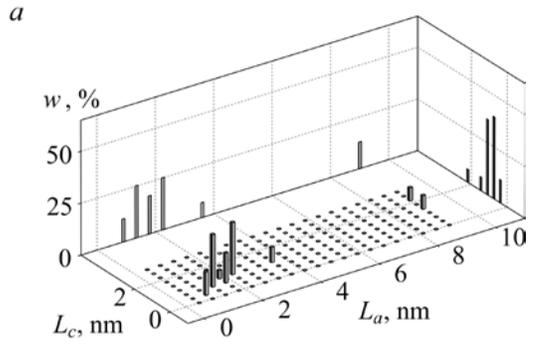
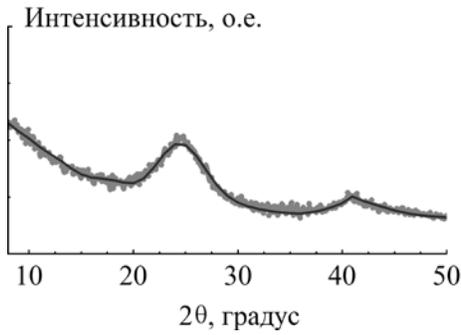
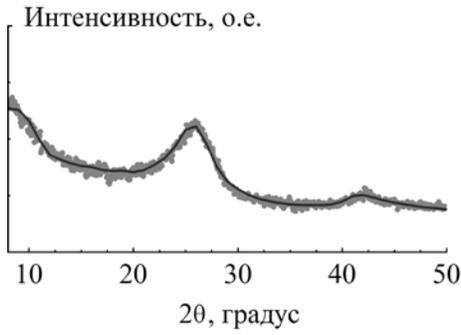
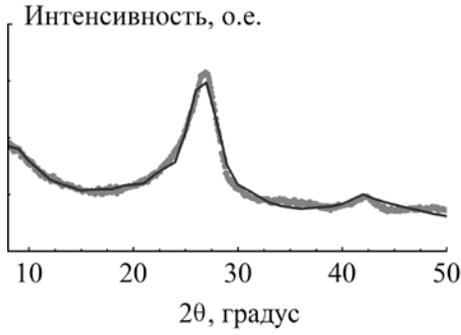
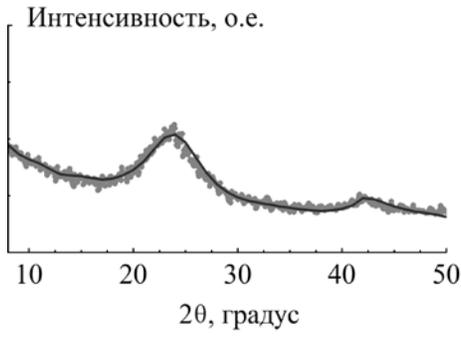


Рис. 3. Аппроксимация экспериментального профиля рентгеновской дифракции пленок ТВОГ₂₅₀ (*a*), ТВОГ₇₅₀ (*б*), ТВОГ₉₀₀ (*в*) и ТВОГ₁₀₀₀ (*г*) с помощью набора дифрактограмм порошков квазидвумерно-разупорядоченных модельных турбостратных нанографитов (слева) и соответствующие им гистограммы нормированных значений w_q (справа)

Средние размеры модельных турбостратных нанографитов и относительные вклады в рентгеновское рассеяние различных групп порошков квазидвумерно-разупорядоченных нанографитов, отвечающие наилучшей аппроксимации рентгеновских дифрактограмм пленок ТВОГ^{ns}

Группа		Образец											
		ТВОГ ₂₅₀			ТВОГ ₇₅₀			ТВОГ ₉₀₀			ТВОГ ₁₀₀₀		
		Параметры											
		L_a , нм	L_c , нм	w , %	L_a , нм	L_c , нм	w , %	L_a , нм	L_c , нм	w , %	L_a , нм	L_c , нм	w , %
M=2÷9	N=6	—	—	—	0,46	0,34	33,24	0,46	0,35	26,83	—	—	—
	N=24	0,90	0,37	11,13	0,91	1,41	34,77	0,92	0,72	32,01	0,93	0,66	11,47
	N=54	1,35	0,73	25,23	1,37	0,67	12,87	—	—	—	1,40	1,15	38,54
	N=96	1,80	0,81	18,39	1,83	0,67	3,90	1,84	1,58	15,74	1,87	0,71	33,41
	N=150	2,25	1,10	25,11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	N=216	—	—	—	2,74	2,68	1,80	2,76	0,69	0,27	—	—	—
	N=294	—	—	—	—	—	—	3,22	1,07	19,13	3,27	1,42	4,04
	N=384	3,61	1,10	7,23	3,66	2,57	6,95	—	—	—	—	—	—
	N=1350	—	—	—	6,86	2,01	0,06	—	—	—	—	—	—
	N=2400	9,02	1,82	12,91	9,14	1,45	6,41	9,20	1,72	6,01	9,33	1,67	12,54
N=6÷2400	M=2	0,90	0,36	11,13	0,62	0,33	52,14	0,69	0,35	53,86	0,93	0,36	1,64
	M=3	1,52	0,73	39,59	1,48	0,67	16,77	2,18	0,69	12,05	1,65	0,71	43,23
	M=4	2,47	1,09	36,37	—	—	—	3,22	1,03	12,63	1,40	1,06	29,27
	M=5	9,02	1,46	6,56	9,14	1,34	4,21	3,22	1,38	3,01	3,54	1,42	16,92
	M=6	—	—	—	9,14	1,68	2,20	8,73	1,73	6,52	9,33	1,77	8,93
	M=7	9,02	2,19	6,36	6,86	2,01	0,06	—	—	—	—	—	—
	M=8	—	—	—	3,66	2,35	2,26	—	—	—	—	—	—
	M=9	—	—	—	1,64	2,68	22,37	1,48	2,76	11,93	—	—	—
M=2÷9 N=6÷2400	2,76	0,96	100,0	1,61	1,03	100,0	1,88	0,88	100,0	2,57	1,02	100,0	

* См. также рис. 3.

Заключение

Предложена процедура расчета рентгеновских дифрактограмм порошков квазидвумерно-разупорядоченных модельных нанографенов и нанографитов с турбостратной упаковкой слоев, имеющих различные законы ориентационного распределения частиц. Разработаны методики нахождения структурных параметров нанографенов и нанографитов, а также ориентационного распределения этих наночастиц в различных материалах путем аппроксимации их рентгеновских дифрактограмм с помощью линейной комбинации теоретических профилей порошков квазидвумерно-разупорядоченных нанографенов и нанографитов. Возможности предложенных методик аппроксимации и разработанных для этих целей компьютерных программ продемонстрированы на примере анализа профилей рентгеновской дифракции ряда термически восстановленных образцов оксида графена.

Экспериментальные профили рентгеновской дифракции получены в Дальневосточном центре структурных исследований (Институт химии ДВО РАН). Авторы признательны сотрудникам лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН за консультации по синтетической части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленков Е.А., Карнаухов Е.А. Влияние размеров кристаллов на межатомные расстояния в дисперсном углероде // ФТТ. 1999. Т. 41, № 4. С. 744–747.
2. Зиятдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г. Оксид графена и его термически восстановленные наноструктурированные производные: получение и комплексное исследование свойств // ЖНХ. 2020. Т. 65, № 1. С. 131–144.
3. Зиятдинов А.М., Зеленский Ю.В., Уминский А.А., Ипполитов Е.Г. Синтез и исследование интеркалированных кислородсодержащих соединений графита // ЖНХ. 1985. Т. 30, № 7. С. 1658–1664.
4. Николенко Ю.М., Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Зиятдинов А.М. Исследования кислород- и кислород-фторсодержащих соединений, синтезированных на основе графита, методом рентгеноэлектронной спектроскопии // ЖНХ. 1996. Т. 41, № 5. С. 747–753.
5. Определение пространственной организации нанографитов в наноструктурированных материалах путем компьютерного моделирования их рентгеновских дифрактограмм: Св-во об офиц. рег. программы для ЭВМ № 2019664911 Рос. Федерация / Н.С. Саенко, А.М. Зиятдинов; заявитель и правообладатель Институт химии ДВО РАН № 2019663824; заявл. 05.11.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 15.11.2019, Бюл. № 11. 1 с.
6. Расчет профилей рентгеновской дифракции квазидвумерных порошков нанографенов: Св-во об офиц. рег. программы для ЭВМ № 2019661831 Рос. Федерация / Н.С. Саенко, А.М. Зиятдинов; заявитель и правообладатель Институт химии ДВО РАН. № 2019660768; заявл. 02.09.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 10.09.2019, Бюл. № 09. 1 с.
7. Расчет профилей рентгеновской дифракции квазидвумерных порошков нанографитов с турбоэстратной упаковкой слоев: св-во об офиц. рег. программы для ЭВМ № 2019663611 Рос. Федерация / Н.С. Саенко, А.М. Зиятдинов; заявитель и правообладатель Институт химии ДВО РАН. № 2019661013; заявл. 09.09.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 21.10.2019, Бюл. № 11. 1 с.
8. Саенко Н.С., Зиятдинов А.М. Рентгенодифракционный метод определения размеров и структурных характеристик нанографитов в активированных углеродных материалах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59, вып. 9. С. 62–67.
9. Cromer D.T., Waber J.T. Scattering factors computed from relativistic Dirac–Slater wave functions // Acta Crystallogr. 1965. Vol. 18. P. 104–109.
10. Diamond R. X-ray diffraction data for large aromatic molecules // Acta Crystallogr. 1957. Vol. 10. P. 359–364.
11. Dimeev A.M., Eigler S. Graphene oxide: fundamentals and applications. Chichester, West Sussex (U.K.): J. Wiley & Sons, Inc., 2017. 464 p.
12. Forbes C., Evans M., Hastlings N., Peacock B. Statistical distributions. Hoboken, New Jersey (U.S.A.): J. Wiley & Sons, Inc., 2011. 231 p.
13. Fujimoto H., Shiraishi M. Characterization of unordered carbon using Warren–Bodenstein’s equation // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 1753–1761.
14. Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K., Kasuh T., Akuzawa N. Effect of crystallite size on the chemical compositions of the stage 1 alkali metal-graphite intercalation compounds // Carbon. 1994. Vol. 32. P. 193–198.
15. Fujimoto H. Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures // Carbon. 2003. Vol. 41. P. 1585–1592.
16. Guinier A. X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. L.: W.H. Freeman and Company, 1963. 378 p.
17. Hirata M., Gotou T., Horiuchi S., Fujiwara M., Ohba M. Thin-Film Particles of Graphite Oxide 1: High Yield Synthesis and Flexibility of the Particles // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 2929–2937.
18. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 1339.
19. International tables for crystallography. Volume C. Mathematical, physical and chemical tables. Third Edit / ed. by E.L. Prince: Kluwer Academic Publishers, 2004. 1020 p.
20. Iwashita N., Park C.R., Fujimoto H., Shiraishi M., Inagaki M. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 701–714.
21. Mu S.-J., Su Y.-C., Xiao L.-H., Liu S.-D., Hu T., Tang H.-B. X-ray diffraction pattern of graphite oxide // Chinese Phys. Lett. 2013. Vol. 30. P. 096101.
22. Saenko N.S., Ziatdinov A.M. Multilayer graphene nanoclusters: structure, electronic and magnetic properties // Solid State Phenomena. 2016. N 247. P. 76–82.
23. Saenko N.S., Ziatdinov A.M. The small-angle γ -band of the x-ray diffractogram for nanographite powder and its approximation by full-profile analysis // Materials Today: Proceedings. 2018. Vol. 5, iss. 12, pt 3. P. 26052–26057.
24. Singh R.K., Kumar R., Singh D.P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications // RSC Advances. 2016. Vol. 6, N 6. P. 64993–65011.
25. Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V., Stefanescu I., Vlaicu A.M., Grecu V.V. Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves // Dig. J. Nanomater. Bios. 2016. Vol. 11, N 2. P. 435–442.
26. Warren B.E., Bodenstien P. The diffraction pattern of fine particle carbon blacks // Acta Crystallogr. 1965. Vol. 18. P. 282–286.
27. Warren B.E. X-ray diffraction in random layer lattices // Phys. Rev. 1941. Vol. 59. P. 693–698.

28. Yang D., Frindt R.F. Powder x-ray diffraction of turbostratically stacked layer systems // *J. Mater. Res.* 1996. Vol. 11. P. 1733–1738.
29. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G. Graphite intercalation by nitric acid: conduction ESR and theoretical studies // *Chem. Phys.* 2000. Vol. 261, N 3. P. 439–448.
30. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M. Phase transitions and incommensurate states in GIC $C_{5n}HNO_3$ // *Synth. Met.* 1993. Vol. 59, N 2. P. 253–258.