

ШВИДЧЕНКО  
Александр Валерьевич

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ  
СВОБОДНЫХ ЧАСТИЦ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния  
02.00.04 – физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2018

Работа выполнена в лаборатории физики кластерных структур в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук».

**Научный руководитель:** **Дидейкин Артур Ториевич**  
Кандидат физико-математических наук  
Старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

**Официальные оппоненты:** **Крестинин Анатолий Васильевич**  
Доктор физико-математических наук  
Ведущий научный сотрудник Группы полимерных композиционных материалов в Институте проблем химической физики Российской академии наук

**Козырев Сергей Васильевич**  
Кандидат физико-математических наук  
Директор отделения «Центр перспективных исследований» в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого

**Ведущая организация:** **ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»**

Защита состоится «\_\_»\_\_\_\_\_ 2018 г. в \_\_ ч. \_\_ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук и на сайте института <http://www.ioffe.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_»\_\_\_\_\_ 2018 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 002.205.01.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук

А.А. Петров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В последнее время все большее внимание исследователей уделяется свойствам частиц, размеры которых не превышают нескольких сотен нанометров. Среди них можно выделить особый класс частиц, размеры которых меньше 10 нм. Такие частицы обладают существенной удельной площадью поверхности (более 200 м<sup>2</sup>/г), что определяет их высокую реакционную способность. В данный класс входит, в частности, детонационный наноалмаз (ДНА). Его открытие было осуществлено еще в середине прошлого столетия в СССР. С тех пор интерес к данному объекту неумолимо растет ввиду ряда его уникальных свойств. Высокая адсорбционная способность и биологическая инертность наноалмаза открывают возможность его использования в качестве адсорбента для связывания и нейтрализации нежелательных и токсичных соединений, для выделения и очистки белков, в качестве носителей лекарственных препаратов, а также основы для создания биочипов и биомаркеров. Создание комплексов ДНА с металлами платиновой группы перспективно для разработки катализаторов окисления СО до СО<sub>2</sub> и электродов низкотемпературных топливных элементов.

Синтез ДНА основан на подрыве взрывчатых веществ (как правило, используют смесь тринитротолуола с гексогеном) в замкнутом объеме в свободной от кислорода среде. В результате после очистки образовавшихся продуктов детонации от неалмазных форм углерода, металлических и инертных примесей получают продукт, представляющий собой алмазные частицы с характерным размером от 4 до 5 нм. Несмотря на столь малый размер, частицы ДНА образуют прочные агломераты, размеры которых могут достигать нескольких сотен нанометров. Стоит отметить, что подобные прочные агломераты не характерны для других дисперсных материалов. Долгое время существовала серьезная проблема, связанная с отсутствием технологии разрушения данных агломератов и получения коллоидных систем свободных 4 - 5 нм частиц ДНА. Подобные технологии были разработаны лишь в начале нового столетия. Они позволяют получать устойчивые гидрозоли свободных частиц ДНА. Однако остался нерешенным вопрос о природе столь прочных связей между отдельными частицами ДНА в агломератах.

Разрыв данных связей является необходимым, но, отнюдь, не достаточным условием получения устойчивых гидрозолей свободных 4 - 5 нм алмазных наночастиц. Не менее важную роль в образовании устойчивых гидрозолей играет структура поверхности и состав поверхностных функциональных групп (ПФГ) частиц, которые определяют электрические свойства поверхности частиц. Поэтому определение характера и плотности ПФГ

играет существенную роль в вопросе получения устойчивых гидрозолей свободных частиц ДНА.

### Цель работы

Цель работы заключалась в выяснении природы прочных связей между отдельными частицами ДНА в агломератах, изучении влияния состава ПФГ частиц ДНА на их электрические свойства поверхности в гидрозолях и на устойчивость самих гидрозолей.

### Поставленные задачи

- Выяснение роли отдельных этапов процесса деагломерации и модификации структуры агломератов ДНА при формировании гидрозолей отдельных 4 - 5 нм частиц;
- Определение границ применимости метода динамического рассеяния света для анализа размеров частиц на примере гидрозолей 4 - 5 нм частиц ДНА;
- Определение удельного поверхностного заряда, удельной электропроводности, электрофоретической подвижности и  $\zeta$ -потенциала отдельных монокристаллических частиц ДНА в гидрозолях.

### Методы исследования

Для определения размеров частиц ДНА в гидрозолях использовался метод динамического рассеяния света.

Изучение состава ПФГ частиц ДНА осуществлялось комбинацией методов ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (РАС).

Исследование структуры агломератов и размеров пор в них проводилось с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии и адсорбционно-структурного анализа.

Для исследования электрических свойств поверхности частиц использовались методы кондуктометрии, кислотно-основного потенциометрического титрования, лазерного доплеровского электрофореза.

### Научная новизна работы

В диссертационной работе впервые получены результаты исследования влияния термообработки в различных условиях на структуру агломератов ДНА и состав поверхностных функциональных групп частиц. На основании данных результатов предложен новый метод деагломерации частиц ДНА.

Проанализирована проблема корректного использования метода динамического рассеяния света для анализа размеров частиц в случае золей, частицы в которых отличаются по размерам более чем на порядок. При этом меньший размер частиц находится вблизи границы чувствительности метода. Получено выражение, позволяющее оценить пороговое значение массовой доли частиц разных размеров, при достижении которого происходит потеря сигнала от мелких частиц.

Изложенные в работе результаты кислотно-основного потенциометрического титрования гидрозолей ДНА указывают на ключевую роль ионогенных поверхностных групп в формировании двойного электрического слоя (ДЭС). Проведен количественный расчет числа ионогенных групп на поверхности частицы ДНА. Определены значения поверхностной электропроводности монокристаллических частиц ДНА.

#### Практическая значимость работы

Предложенный в работе метод деагломерации частиц ДНА позволяет получать водные коллоидные растворы с отдельными монокристаллическими частицами, имеющими смешанный состав ионогенных ПФГ. Изученные в работе электроповерхностные свойства монокристаллических частиц ДНА в гидрозолях определяют возможности использования частиц ДНА в биологии и медицине. На основе изученных свойств возможно получение устойчивых золей ДНА в иных растворителях. Анализ применимости метода динамического рассеяния света на примере смеси частиц ДНА разных размеров позволит получать достоверные результаты измерений размеров частиц в золях.

#### Положения, выносимые на защиту

- Полидисперсность коллоидных систем ограничивает обнаружение мелких частиц методом динамического рассеяния света, и в случае гидрозолей детонационного наноалмаза пороговое отношение массы крупных агломератов (80 - 100 нм) к массе мелких 4 - 5 нм частиц составляет 22%.
- Отжиг порошка детонационного наноалмаза в вакууме при температуре 450 °С и последующее ультразвуковое диспергирование в воде позволяет получить гидрозолы свободных 4 - 5 нм частиц детонационного наноалмаза со смешанным составом ионогенных поверхностных функциональных групп.
- Максимальное количество ионизированных групп на поверхности одной 4 - 5 нм частицы детонационного наноалмаза после отжига на воздухе не превышает 60 - 65.
- Поверхностная проводимость монокристаллической частицы детонационного наноалмаза после его отжига на воздухе при 420 °С определяется проводимостью образу-

щегося в воде двойного электрического слоя вблизи поверхности частицы и не превышает 4 нСм.

#### Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих Российских и международных конференциях: Российская молодежная конференция по физике и астрономии «ФизикА.СПб» (Санкт-Петербург, 2012), International Conference Advanced Carbon Nanostructures «ACNS'2013» (St. Petersburg, Russia, 2013), Hasselt Diamond Workshop 2015 «SBDD XX» (Hasselt, Belgium, 2015), International Conference Advanced Carbon Nanostructures «ACNS'2015» (St. Petersburg, Russia, 2015), International Conference Advanced Carbon Nanostructures «ACNS'2017» (St. Petersburg, Russia, 2017).

#### Публикации

По материалам диссертации опубликовано 11 работ, из них 6 статей в международных и отечественных изданиях, 5 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

#### Личный вклад

Личный вклад автора включает разработку экспериментальных методик ультразвукового диспергирования гидрозолей ДНА, их фракционирования, исследование распределения частиц по размерам, изучение состава ПФГ, размеров и электроповерхностных свойств частиц ДНА, а также обработку, анализ и интерпретацию полученных результатов, подготовку докладов и публикаций.

#### Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Объем диссертационной работы 93 страницы, 27 рисунков, 5 таблиц.

Во введении кратко рассмотрены основные направления применения ДНА, обозначены актуальность и научная новизна работы, сформулированы цели и задачи работы, представлены положения, выносимые на защиту.

**Глава 1. Обзор литературы.** Данная глава посвящена анализу современного представления о свойствах ДНА на момент написания диссертации. В главе кратко изложены общие сведения о ДНА, включая его синтез и очистку. Рассмотрены существующие модели строения прочных агломератов ДНА, а также технологии его деагломерации. В главе

приведены сведения, посвященные свойствам поверхности частиц ДНА с разным составом ПФГ. Рассмотрены свойства гидрозолей свободных частиц ДНА.

**Глава 2. Экспериментальная часть.** Данная глава содержит информацию об исследуемых в диссертации образцах ДНА. Дана краткая информация о методах и оборудовании, использовавшихся для изучения образцов ДНА в рамках представленной работы. Подробно описаны процедуры подготовки образцов для исследования каждым из представленных методов.

**Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение.** В данной главе изложены основные результаты, полученные в ходе проведения научно-исследовательской работы. Глава состоит из трех частей. Первая часть посвящена механизму деагломерации частиц ДНА. На основе представленных данных предложен новый метод деагломерации ДНА путем отжига частиц в вакууме. Во второй части обсуждаются границы применимости метода динамического рассеяния света (ДРС) для анализа размеров частиц в случае гидрозолей 4 - 5 нм монокристаллических частиц ДНА. Показано, что результаты, получаемые с помощью метода ДРС, в случае золь частиц, размеры которых меньше 10 нм, могут оказаться неверными. Третья часть посвящена электрическим свойствам поверхности монокристаллических частиц ДНА, полученных после отжига агломератов на воздухе. Представлена информация о составе ПФГ таких частиц, приведены кривые изотерм адсорбции потенциалопределяющих ионов, на основе которых произведен расчет зависимости количества ионизированных ПФГ от рН и концентрации фонового электролита в водных растворах. На основе данных, полученных с помощью метода кондуктометрического титрования, проведен расчет электропроводности частицы ДНА в воде. Представлено исследование зависимости электрокинетических свойств частиц ДНА от рН и концентрации фонового электролита в водных растворах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Глава 1. Обзор литературы

Данная глава посвящена анализу современного представления о свойствах ДНА на момент написания диссертации. Глава состоит из четырех частей. В первой части кратко изложены общие сведения о технологии синтеза и методах очистки ДНА. Во второй части представлена информация о составе функциональных групп на поверхности частиц ДНА, изложены методы модификации поверхности частиц путем их отжига в различных средах: окислительных, восстановительных и нейтральных. Третья часть посвящена проблеме агломерации частиц ДНА. Рассмотрены существующие модели строения агломератов, представлены методы их дегломерации. В четвертой части приводятся сведения об электрических свойствах поверхности частиц ДНА, рассмотрено влияние состава ПФГ на эти свойства.

### Глава 2. Экспериментальная часть

#### 2.1 Объект исследования

В качестве исходного материала использовался ДНА производства СКТБ “Технолог”, г. Санкт-Петербург, синтез которого был осуществлен путем подрыва сплава ТГ40 в атмосфере инертного газа. ДНА был очищен от неалмазных форм углерода раствором азотной кислоты (50 - 67%) под повышенным давлением (80 - 100 атм.).

В работе проводилось исследование нескольких образцов ДНА. Образец  $ZO_{\text{indust}}$  — исходный ДНА, не подвергавшийся дополнительным очисткам.

Образец ДНА  $Z0$  — наноалмаз  $ZO_{\text{indust}}$  после тонкой очистки от металлических и инертных примесей растворами  $HBr$  и  $HF$ . После очистки наноалмаз многократно промывался от остаточных кислот деминерализованной водой.

Образец ДНА  $Z-$  — деагломерированный ДНА. С целью деагломерации порошок ДНА  $Z0$  подвергался отжигу на воздухе при  $420^{\circ}C$  в течение 6 часов. Далее проводилось диспергирование навески отожженного ДНА в деминерализованной воде. После диспергирования полученный гидрозо́ль подвергался центрифугированию (с ускорением  $1.8 \cdot 10^4 g$  в течение 40 минут) с целью осаждения остаточных агломератов.

Все гидрозо́ли исследуемых образцов были получены путем диспергирования навески порошка ДНА в деминерализованной воде (концентрация наноалмаза составляла 1.0 вес. %). Диспергирование проводилось посредством ультразвукового облучения гидрозо́ля на



частоте 22.1 кГц в течение времени, необходимого для поглощения гидрозолею удельной энергии 200 Дж/г.

## **2.2. Методы исследования**

Для определения фазового состава и состава ПФГ использовали методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (РАС) вблизи края поглощения. Измерения спектров проводились на высоковакуумной экспериментальной станции на канале “Российско-германская лаборатория BESSY-II”. Состав ПФГ дополнительно определялся методом ИК-спектроскопии поглощения с Фурье-преобразованием с помощью ИК-спектрометра Инфралюм ФТ-08, ГК «Люмэкс», Россия.

Адсорбционно-структурный анализ порошков ДНА производили с помощью прибора ASAP-2020, Micromeritics, США.

Для определения pH гидрозолей ДНА использовали лабораторный иономер И-160 производства Гомельского завода измерительных приборов и H<sup>+</sup>-чувствительный комбинированный стеклянный электрод ЭСЛ-43-07.

Измерения размеров частиц в гидрозолях и их электрофоретической подвижности осуществляли методом динамического рассеяния света с помощью прибора Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, Англия.

Анализ формы частиц и структуры агломератов ДНА осуществлялся методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100F, JEOL, Япония.

## **Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение**

### **3.1. Механизм деагломерации ДНА**

Из анализа ПЭМ изображений образца ДНА Z0 (рис. 1) следует, что алмазные наночастицы имеют форму, которая варьируется от правильного усеченного октаэдра до тел с существенным различием относительных размеров разных граней, при сохранении их количества и взаимной ориентации. Представленное изображение также отчетливо демонстрирует наличие у частиц ДНА выраженных ребер и вершин. Причиной частичной сглаженности последних следует считать присутствие вблизи поверхности алмазных нанокристаллов слоя атомов с искаженной длиной связей, сохраняющих состояние sp<sup>3</sup> гибридизации.

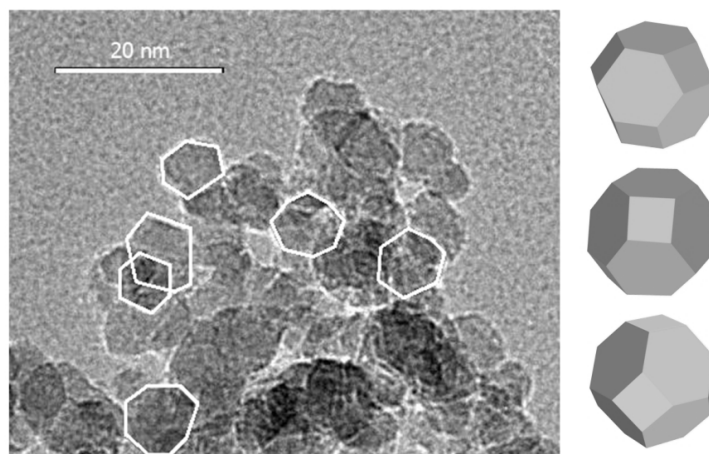


Рис. 1. ПЭМ изображение тонкого слоя частиц ДНА Z0, помещенных на графеновую мембрану. Белыми линиями выделены контуры отдельных частиц.

На рис. 2а представлены изотермы адсорбции-десорбции азота, полученные на образцах порошков ДНА до (образец Z0) и после термической деагломерации, выполненной с помощью отжига ДНА на воздухе (образец Z-). Расчет удельной поверхности порошков ДНА методом БЭТ показал, что удельная поверхность образцов Z0 и Z- составляет 270 - 280 и 300 - 310 м<sup>2</sup>/г соответственно. Оценка максимальной удельной поверхности сферических частиц размером 4 - 5 нм при значении плотности 3.5 г/см<sup>3</sup> дает величину 420 - 340 м<sup>2</sup>/г. Близость полученных экспериментальных и теоретических значений указывает на то, что поверхность алмазных наночастиц, составляющих первичные агломераты, является достаточно открытой и доступной для адсорбции азота, а разрушение прочных связей внутри последних после термообработки на воздухе мало влияет на величину удельной поверхности ДНА.

Наличие пор с характерным размером 1.2 нм в исследованных образцах ДНА (рис. 2б) позволяет связать их с неплотной упаковкой взаимно развернутых ограниченных кристаллических частиц, образующих первичные агломераты в сухих порошках. Стоит отметить, что в промышленных образцах, не прошедших стадию дополнительной очистки и содержащих значительное количество примесей, распределенных по поверхности частиц ДНА (рис. 2б, кривая Z0<sub>indust</sub>) поры размером 1.2 нм не наблюдаются, а удельная поверхность находится вблизи значения 230 м<sup>2</sup>/г.

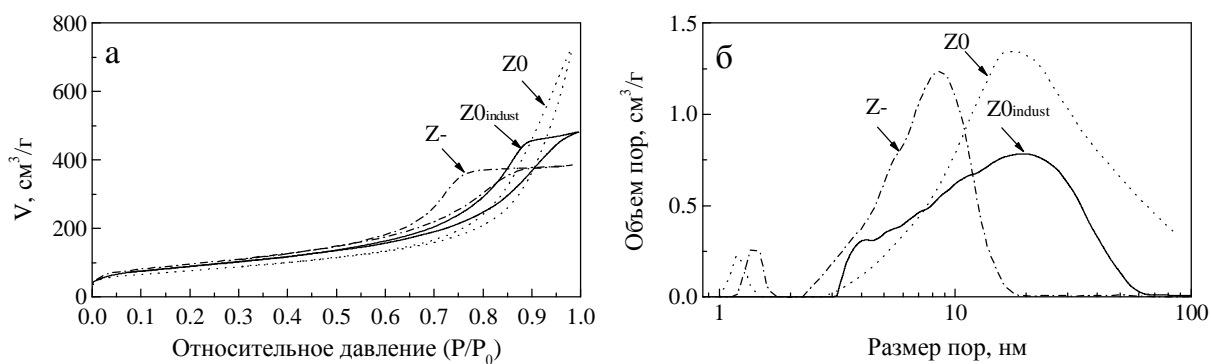


Рис. 2. а) Изотермы адсорбции-десорбции азота для порошков ДНА  $Z0_{indust}$ ,  $Z0$  и  $Z-$ ; б) рассчитанные зависимости суммарного объема пор от их размера для данных образцов ДНА.

На основе анализа ПЭМ изображений и результатов адсорбционно-структурного анализа предложена модель структуры первичных агломератов ДНА. Схематическое изображение соответствующей структуры агломерата представлено на рис. 3. Его особенностью является соединение кристаллических частиц в точках, соответствующих контакту вершин с гранями, взаимному контакту ребер и линий контакта ребер с гранями. Из агломератов размером 15 - 25 нм формируются агломераты, размеры которых могут достигать 60 - 150 нм. Такие структуры являются мезопористыми. Размер пор в них варьируется от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров.

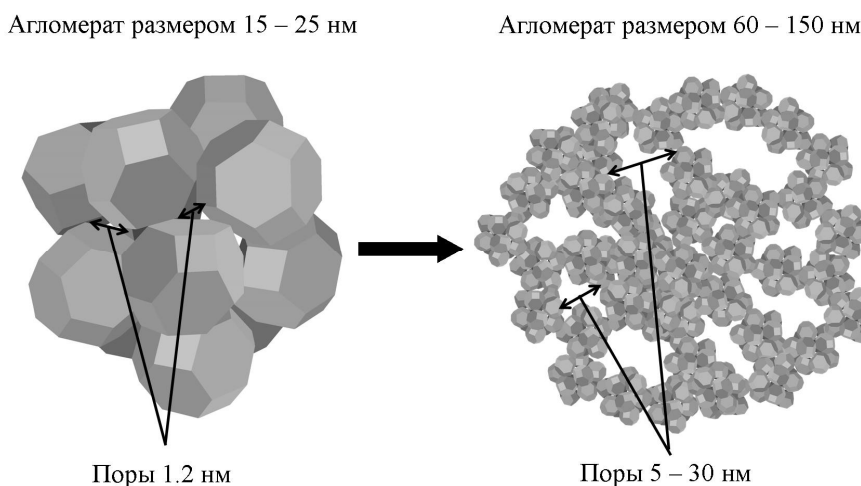


Рис. 3. Схематическое изображение структуры мелких (слева) и крупных (справа) первичных агломератов ДНА.

Результаты измерения размеров частиц ДНА в гидрозолях методом динамического рассеяния света до (рис. 4а) и после отжига агломератов в вакууме ( $P < 2 \cdot 10^{-5}$  Торр) при 450 °С в течение 3 часов (рис. 4б) с последующим ультразвуковым диспергированием и

осаждением остаточных агломератов посредством центрифугирования, указывают на явное влияние температуры на прочность связей между частицами в агломератах.

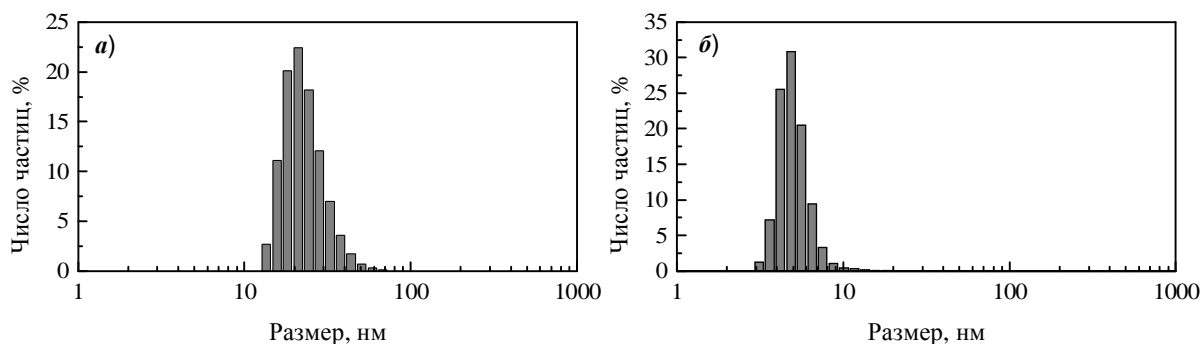


Рис. 4. Распределения размеров частиц ДНА в гидрозольях до (а) и после отжига агломератов в вакууме при 450 °С в течение 3 часов (б).

Из анализа спектров, полученных методами РФЭС и РАС (рис. 5) следует, что отжиг данных агломератов при температуре выше 450 °С увеличивает содержание  $sp^2$  фазы на поверхности частиц ДНА. Однако количество  $sp^2$ -гибридизированных атомов остается незначительным по сравнению с общим количеством атомов, составляющих поверхность частиц. Низкая температура начала формирования  $sp^2$  фазы указывает на то, что данная фаза, скорее всего, образуется в областях скопления дефектов и нарушения межатомных расстояний в алмазной кристаллической решетке. Формирование  $sp^2$  фазы, по-видимому, происходит в областях контакта ограниченных кристаллических алмазных частиц, составляющих агломераты. Совпадение значения температуры  $T = 450$  °С начала формирования  $sp^2$  фазы в агломератах частиц ДНА с экспериментально обнаруженной температурой, используемой в методах термической деагломерации, объясняет уменьшение прочности агломератов фазовым переходом  $sp^3$ - $sp^2$  в областях соприкосновения частиц.

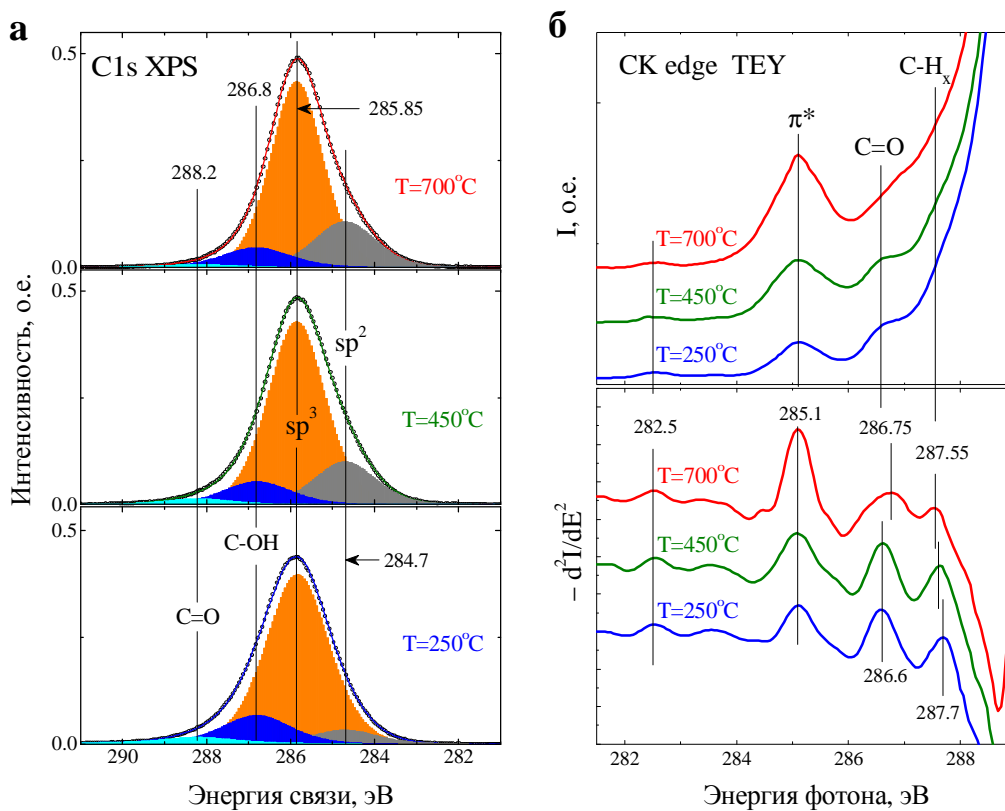


Рис. 5. а) Спектры РФЭС линий C1s образца ДНА Z0 отожженного в вакууме при температуре 250 °С (синяя кривая), при температуре 450°С (зеленая кривая) и 700°С (красная кривая), б) Спектры РАС вблизи СК края поглощения образца ДНА Z0 после термообработки в вакууме при указанных температурах. Цвет кривых соответствует температурам, аналогично спектрам РФЭС на панели (а).

С повышением температуры отжига меняется и состав ПФГ алмазных наночастиц. Так, если при температуре 450 °С не наблюдается десорбции с поверхности частиц кислородсодержащих функциональных групп: карбонильных, карбоксильных и гидроксильных, то отжиг в вакууме при 700 °С приводит к практически полной их десорбции с образованием углеводородных групп (рис. 6).

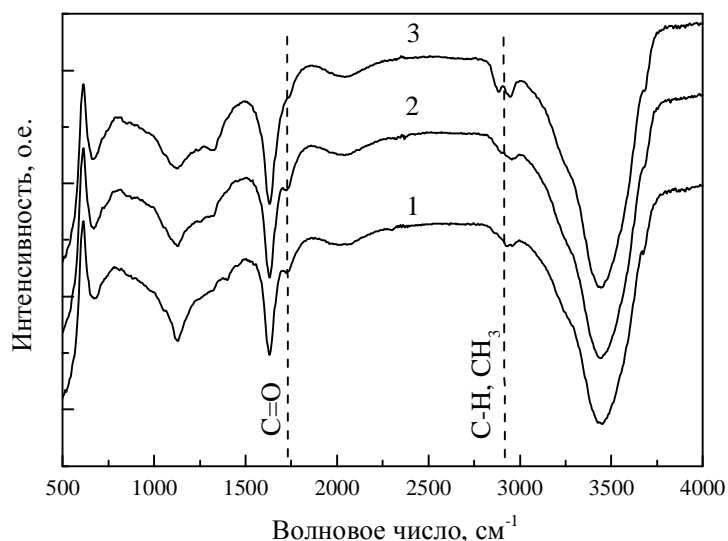


Рис. 6. ИК-спектры образцов ДНА Z0 до (1) и после термообработки в вакууме при 450°C (2) и 700°C (3) в течение 3 часов.

Частичная десорбция кислородсодержащих протоногенных ПФГ после отжига наноалмаза в вакууме приводит к сдвигу изоэлектрической точки частиц в гидрозолях в область больших значений рН водных растворов (кривая 2 на рис. 7). Отжиг в вакууме при более высоких температурах, как было сказано ранее, приводит к десорбции протоногенных ПФГ, что сопровождается сдвигом изоэлектрической точки из представленной области рН в область рН > 12 (кривая 3).

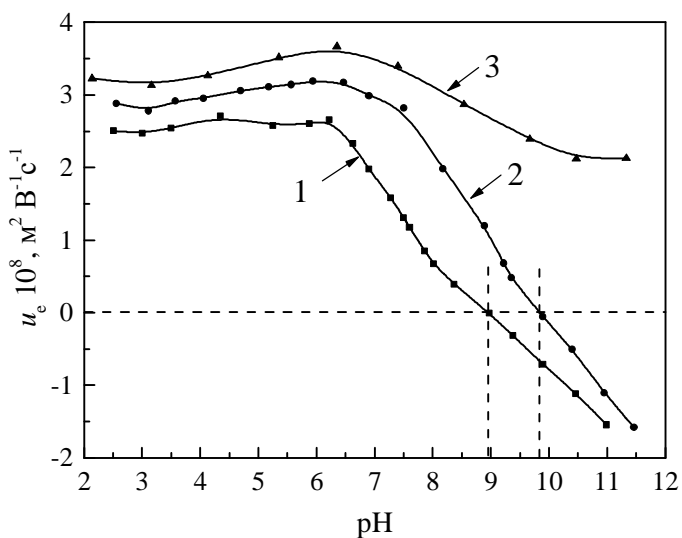


Рис. 7. Зависимости электрофоретической подвижности ( $u_e$ ) частиц ДНА в гидрозолях от рН раствора для образца Z0 до (1), и после отжига в вакууме при 450 °С (2) и 700 °С (3) в течение 3 часов.

Полученные в ходе работы результаты указывают пути получения золей 4 - 5 нм частиц ДНА в жидких средах в ходе двух независимых процессов: ослабления прочности первичных агрегатов путем нагрева частиц в вакууме и последующей модификации их поверхности, обуславливающей устойчивость золя при диспергировании в соответствующей среде.

### 3.2. Ограничения метода динамического рассеяния света для анализа размеров монокристаллических частиц ДНА в золях

Показано ограничение применимости метода динамического рассеяния света (ДРС) на примере использования анализатора Zetasizer Nano ZS в случае сильно полидисперсных коллоидных систем. К гидрозоль деагломерированных частиц ДНА с характерными размерами 4 - 5 нм (рис. 8а) добавляли гидрозоль 100 нм агрегатов (рис. 8б), контролируя при этом массовую долю последних относительно массы всех частиц в смеси

$$C_L = \frac{w_L}{w_L + w_S}, \quad (1)$$

где  $w_L$  и  $w_S$  — весовые концентрации крупных и мелких частиц в смеси соответственно. Частицы в обоих используемых гидрозолях имели отрицательные электрокинетические потенциалы, близкие по абсолютному значению, что необходимо для исключения их взаимной коагуляции в смесях.

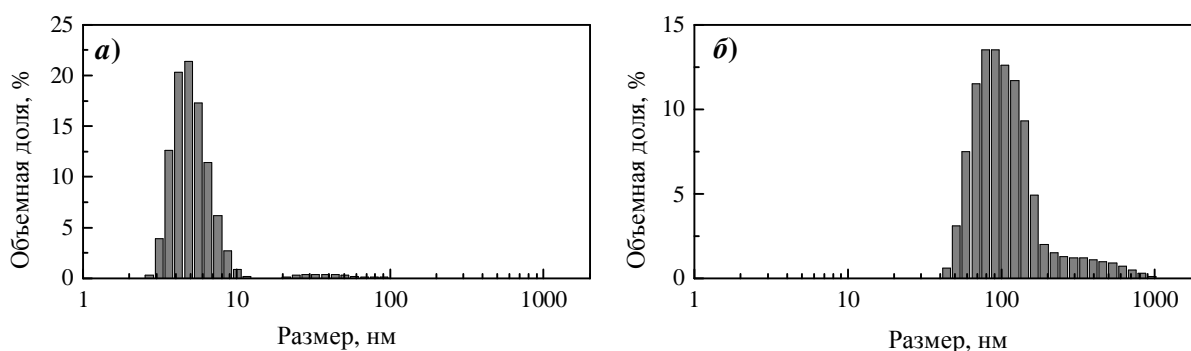


Рис. 8. а) Распределение объемной доли частиц по их размерам в гидрозоле деагломерированного ДНА; б) Распределение объемной доли частиц по их размерам в гидрозоле агрегатов ДНА.

На рис. 9 представлена зависимость положения максимума распределения объемной доли мелких частиц, регистрируемого с помощью анализатора, от отношения массы агрегатов к общей массе всех частиц в смеси ( $C_L$ ). С ростом доли агрегатов наблюдается сдвиг максимума в сторону больших размеров (около 10 нм) уже при значениях  $C_L > 1\%$ . При отношении массовых долей  $C_L > 18\%$  происходит резкий скачок распределения в об-

ласть с размерами 20 - 25 нм, что связано с потерей сигнала от 4 - 5 нм частиц. Пик в данной области соответствует рассеянию света остаточными агломератами, присутствующими в исходном гидрозолье деагломерированного ДНА (рис. 8а). При  $C_L > 35\%$  полностью теряется сигнал от частиц мелкой фракции, и распределение объемных долей частиц в смеси становится идентично распределению, полученному для гидрозоля агломератов (рис. 8б).

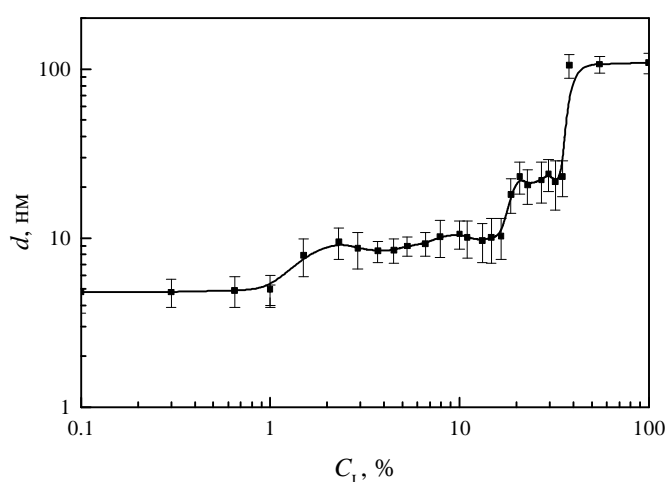


Рис. 9. Зависимость положения максимума распределения объемной доли мелких частиц, регистрируемого с помощью анализатора, от отношения массы агломератов к общей массе всех частиц в смеси.

На основе полученных результатов предложено соотношение, позволяющее оценить пороговое значение массовой доли частиц разных размеров, при котором происходит потеря сигнала от мелких частиц,

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{I_{p1}}{I_{p2}} \left( \frac{d_2}{d_1} \right)^3, \quad (2)$$

где  $I_{p1}$  — интенсивность рассеянного света на частицах диаметром  $d_1$  с массовой долей рассеивателей  $w_1$  в смеси;  $I_{p2}$  — интенсивность рассеянного света на частицах диаметром  $d_2$  с массовой долей рассеивателей  $w_2$ .

В случае представленных гидрозолей простой пересчет показывает, что  $d_1 = 200$  нм,  $d_2 = 6$  нм — гидродинамические диаметры частиц, соответствующие максимумам интенсивности рассеянного света для данных образцов. Отношение сигнал/шум для используемого прибора  $I_{\max}/I_{\min} \approx 5 \cdot 10^3$ . Полученная оценка порогового отношения масс частиц  $w_1/w_2 \approx 14\%$  ( $C_L \approx 12\%$ ) близка к реально наблюдаемой  $w_1/w_2 \approx 22\%$  ( $C_L \approx 18\%$ ).

Таким образом, измерения размеров наночастиц методом ДРС в золях, содержащих смесь частиц разных размеров, могут оказаться неправильными, если размеры частиц су-



щественно отличаются. Распределение по размерам мелких частиц в золях при этом может остаться незарегистрированным даже в том случае, если их массовая доля превышает 50%.

### 3.3. Электрические свойства поверхности монокристаллических частиц ДНА

#### 3.3.1. Состав поверхностных функциональных групп

Исходя из данных ИК-спектроскопии поглощения (рис. 10а) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рис. 10б) следует, что на поверхности монокристаллических частиц ДНА, отожженных в атмосфере воздуха при 420 °С (образец ДНА Z-), присутствуют ионогенные ПФГ двух видов, а именно: кислотные карбоксильные группы (-COOH) и амфотерные гидроксильные группы (-CONH<sub>2</sub>). В этом случае потенциалопределяющими ионами при контакте поверхности алмазной частицы с водой являются ионы раствора Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>. Реакции ионизации этих групп:

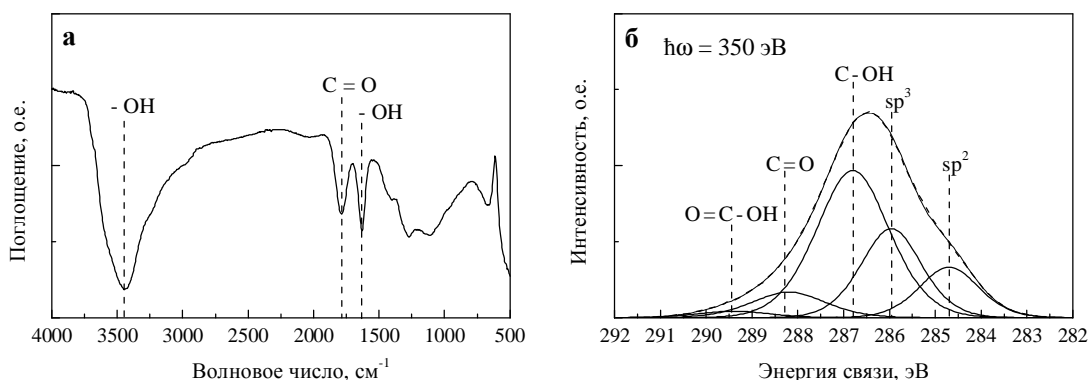


Рис. 10. ИК-спектр поглощения (а) и спектр РФЭС C1s линии (б) монокристаллических частиц ДНА, отожженных на воздухе при 420 °С.

#### 3.3.2. Удельный поверхностный заряд

Кривые кислотно-основного потенциометрического титрования гидрозолей ДНА при различных концентрациях индифферентного фонового электролита не пересекаются с кривыми титрования раствора KCl (рис. 11). Это свидетельствует о том, что точка нулевого заряда частиц расположена вне представленного диапазона значений рН растворов (от 3 до 11). Снижение значения рН гидрозолей с ростом концентрации индифферентного электролита в них при постоянной концентрации частиц указывает на наличие специфици-

ческой адсорбции ионов электролита ( $K^+$ ) диффузной частью двойного электрического слоя (ДЭС) частиц ДНА.

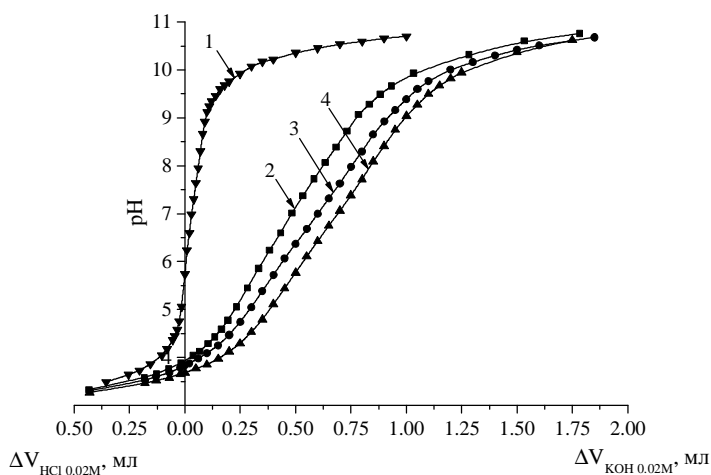


Рис. 11. Кривые кислотно-основного потенциметрического титрования растворов KCl (1) и гидрозоль ДНА с объёмной долей частиц  $p = 0.0005$  и концентрацией KCl 0.0001 М (2); 0.001 М (3); 0.01 М (4).

Расчет плотности поверхностного заряда частиц  $\sigma_0$  (рис. 12а), произведенный на основании данных кислотно-основного потенциметрического титрования, показывает, что с ростом рН гидрозоля повышается плотность поверхностного заряда частиц. При значениях рН, больших 10, кривые выходят на стационарные значения, что говорит о достижении максимального числа ионизированных групп на поверхности частиц.

Перевод плотности поверхностного заряда  $\sigma_0$  в число ионизированных групп на поверхности одной частицы  $Z$  (рис. 12б) показывает, что максимальное значение ионизированных групп, приходящихся на одну частицу, составляет 60 - 65.

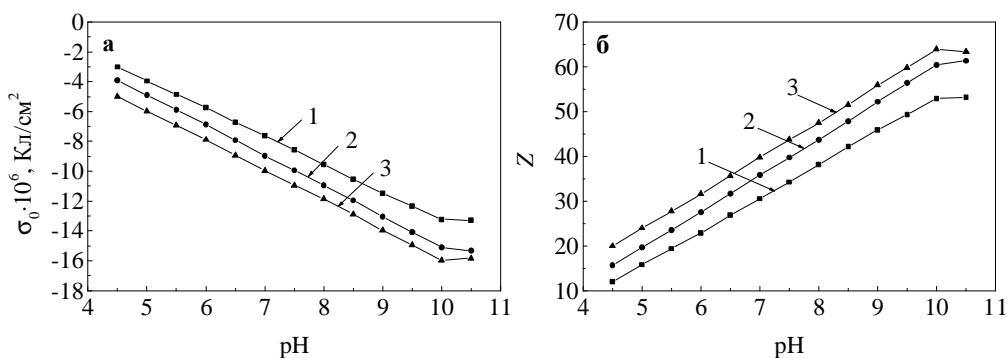


Рис. 12. Удельный поверхностный заряд частиц (а) и количество ионизированных функциональных групп на поверхности одной частицы (б) при концентрации фонового электролита KCl 0.0001М (1), 0.001М (2) и 0.01М (3).

Используя выражение, полученное авторами работы [1], которое связывает плотность поверхностного заряда твердых монокристаллических сферических частиц  $\sigma_0$  с величиной их поверхностного потенциала  $\psi_0$ ,

$$s_0 = \frac{2ee_0kRT}{F} \operatorname{sh}(F\psi_0/2RT) \times \left\{ 1 + \frac{1}{ka} \cdot \frac{2}{\operatorname{ch}^2(F\psi_0/4RT)} + \frac{1}{(ka)^2} \cdot \frac{8 \ln[\operatorname{ch}(F\psi_0/4RT)]}{\operatorname{sh}^2(F\psi_0/2RT)} \right\}^{1/2}, \quad (6)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $a$  — радиус частицы (в расчетах принят равным 2.25 нм),  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость раствора электролита,  $k$  — обратная дебаевская длина в растворе, определили поверхностный потенциал частиц в зависимости от pH в водных растворах KCl (рис. 13).

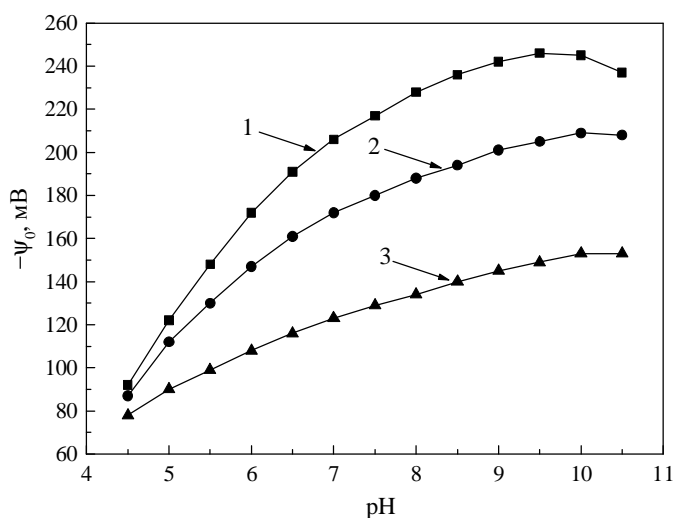


Рис. 13. Поверхностные потенциалы  $\psi_0$  частиц ДНК в зависимости от pH водных растворов KCl с концентрациями 0.0001 (1), 0.001 (2), 0.01 М (3).

### 3.3.3. Электрофоретическая подвижность и $\zeta$ -потенциал

На рис. 14а представлены зависимости электрофоретической подвижности  $u_e$  частиц ДНК в водных растворах KCl. С ростом концентрации фонового электролита абсолютное значение электрофоретической подвижности частиц уменьшается. Увеличение же pH раствора приводит к росту подвижности частиц, что особенно заметно при низкой концентрации фонового электролита (рис. 14а, кривая 1). Рост подвижности частиц обусловлен ионизацией большего числа ионогенных групп при увеличении pH раствора.

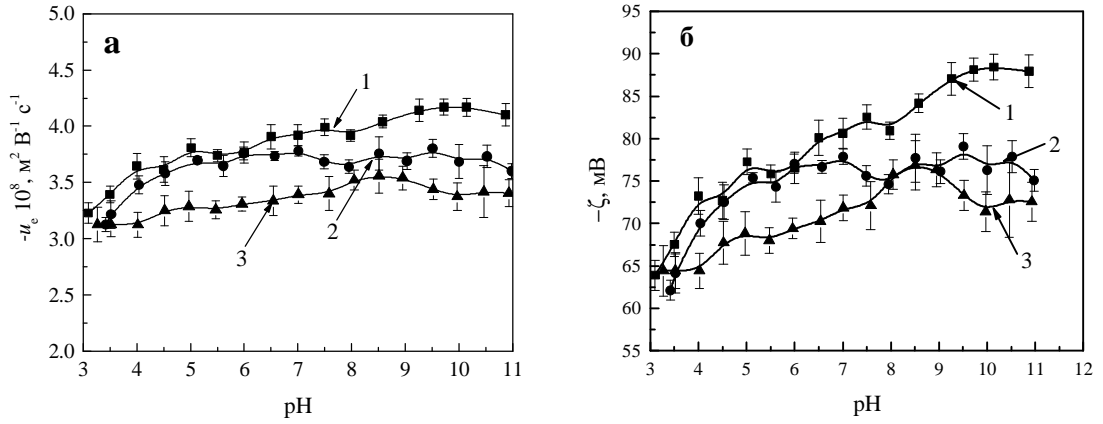


Рис. 14. Зависимости электрофоретической подвижности (а) и  $\zeta$ -потенциала (б) монодисперсных частиц ДНА в водных растворах КСl 0.0001 М (1), 0.001 М (2) и 0.01 М (3).

Для определения  $\zeta$ -потенциала частиц по результатам измерения их электрофоретической подвижности целесообразно воспользоваться приближенным аналитическим выражением, выведенным Ошимой [2] и справедливым при произвольных значениях  $\zeta$  и  $ka$ ,

$$u_e = \frac{2 \epsilon e e_0}{3 h} z \left[ f_1 - (Fz / RT)^2 \left( f_2 + \frac{m_+ + m_-}{2} f_3 \right) \right], \quad (8)$$

$$f_1 = 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{2.5}{ka \{1 + 2 \exp(-ka)\}} \right]^{-3}, \quad f_2 = \frac{ka [ka + 1.3 \exp(-0.18ka) + 2.5]}{2 [ka + 1.2 \exp(-7.4ka) + 4.8]^3},$$

$$f_3 = \frac{9ka [ka + 5.2 \exp(-3.9ka) + 5.6]}{8 [ka + 1.55 \exp(-0.32ka) + 6.02]^3},$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость раствора,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\eta$  — динамическая вязкость раствора,  $\kappa$  — обратная дебаевская длина,  $a$  — радиус частицы,  $m_{\pm}$  — безразмерные подвижности ионов. На рис. 14б представлены вычисленные зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц от pH раствора электролита.

Расчет соответствующего электрокинетического заряда  $\sigma_{\zeta}$  осуществляли по формуле Ошимы (6), в которой вместо значения поверхностного потенциала  $\psi_0$  подставляли вычисленные значения  $\zeta$ . Результат расчетов представлен на рис. 15.

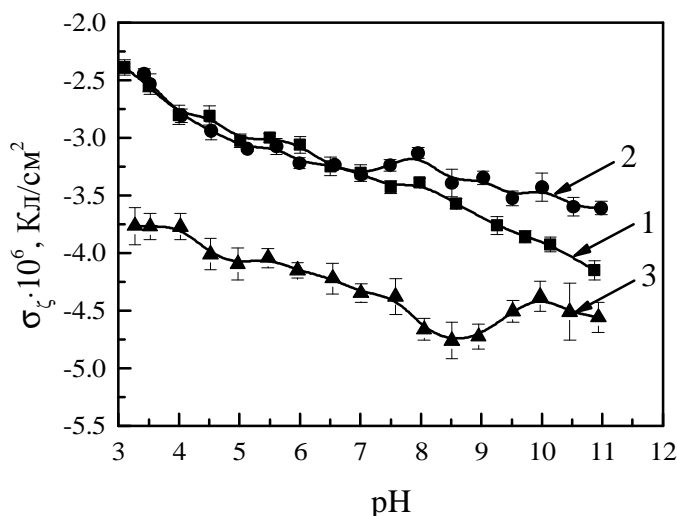


Рис. 15. Зависимости электрокинетического заряда  $\sigma_\zeta$  монодисперсных частиц ДНА от рН водных растворов KCl 0.0001M (1), 0.001 M (2), 0.01 M (3).

Как было показано ранее, плотность поверхностного заряда  $\sigma_0$  (рис. 12а) и поверхностный потенциал  $\psi_0$  (рис. 13) исследуемых частиц ДНА существенно возрастают (по абсолютной величине) с ростом рН растворов вследствие ионизации поверхностных функциональных групп, в то время как плотность электрокинетического заряда  $\sigma_\zeta$  и  $\zeta$ -потенциал меняются слабо. Причиной такого поведения является, по-видимому, электростатическое связывание (конденсация) противоионов с ионизированными функциональными группами частиц ДНА. Это явление хорошо известно в рамках теории растворов линейных полиэлектролитов (ПЭ) [3]. Согласно данной теории связывание возможно при выполнении условия  $\lambda_B/b > 1/\nu$ , где  $\nu$  — валентность противоиона,  $b$  — расстояние между соседними ионизированными ПФГ,  $\lambda_B = e^2/(4\pi\epsilon\epsilon_0kT)$  — характеристическая длина Бьеррума,  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная вакуума,  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость раствора,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

В случае монодисперсных сферических частиц с равномерно распределенным поверхностным зарядом  $\sigma_0 = eZ/(4\pi a^2)$ , где  $a$  — радиус частицы,  $Z$  — зарядовое число, определяемое количеством ионизированных ПФГ, вводят понятие плотности эффективного заряда

$$s_{\text{eff}} = \frac{e(Z-n)}{4\pi a^2}, \quad (9)$$

где  $n$  — количество связанных с частицей противоионов (при условии  $\nu = 1$ ).

Из условия  $\lambda_B/b > 1/\nu$  следует, что при значении удельного поверхностного заряда частиц, превышающем 1 мкКл/см<sup>2</sup>, возможна конденсация противоионов. Если в данном

случае величину плотности электрокинетического заряда считать равной плотности эффективного заряда дисперсных частиц  $\sigma_{\zeta} = \sigma_{\text{eff}}$ , то согласно уравнению (9)

$$\frac{n}{Z} = 1 - \frac{S_z}{S_0}. \quad (10)$$

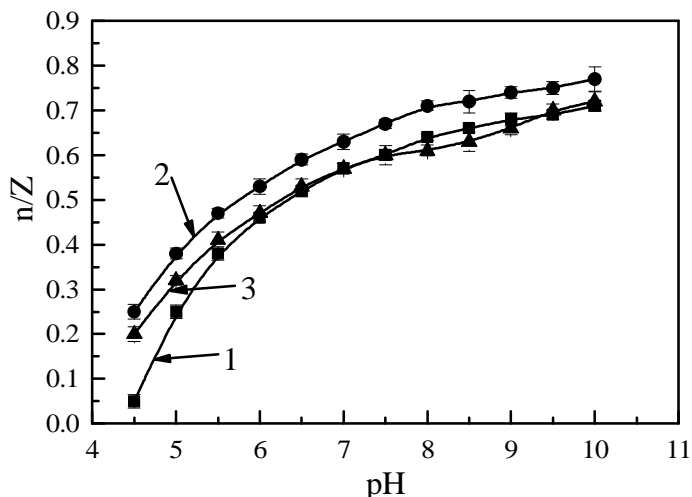


Рис. 16. Отношения  $n/Z$  монодисперсных частиц ДНК в зависимости от pH водных растворов KCl 0.0001 М (1), 0.001 М (2), 0.01 М (3).

На рис. 16 представлены полученные значения  $n/Z$  монодисперсных частиц ДНК в зависимости от pH водных растворов KCl. Во всех трех случаях наблюдается монотонный рост количества связанных с частицей противоионов. При этом отношение  $n/Z$  достигает 80 % в случае высоких pH, что говорит о связывании с противоионами до 80 % всех ионизированных поверхностных функциональных групп.

### 3.3.3. Поверхностная проводимость

На рис. 17 представлены зависимости относительной электропроводности гидрозолей  $K/K_{\text{dec}}$  от объёмной доли частиц  $p$  в растворах KCl концентрацией  $c = 0.001$  и  $0.01$  М при pH = 6, 7 и 8.  $K_{\text{dec}}$  — удельная электропроводность растворов, полученных декантацией гидрозолей с соответствующими значениями  $p$  и  $c$ .

Удельную электропроводность частиц ДНК  $K_p$  определяли по формуле Стрита [4] для разбавленных золь ( $p \ll 1$ ) сферических частиц

$$\frac{K}{K_{\text{dec}}} = 1 + \frac{3}{2} p \left( \frac{K_p}{K_{\text{dec}}} - 1 \right). \quad (7)$$

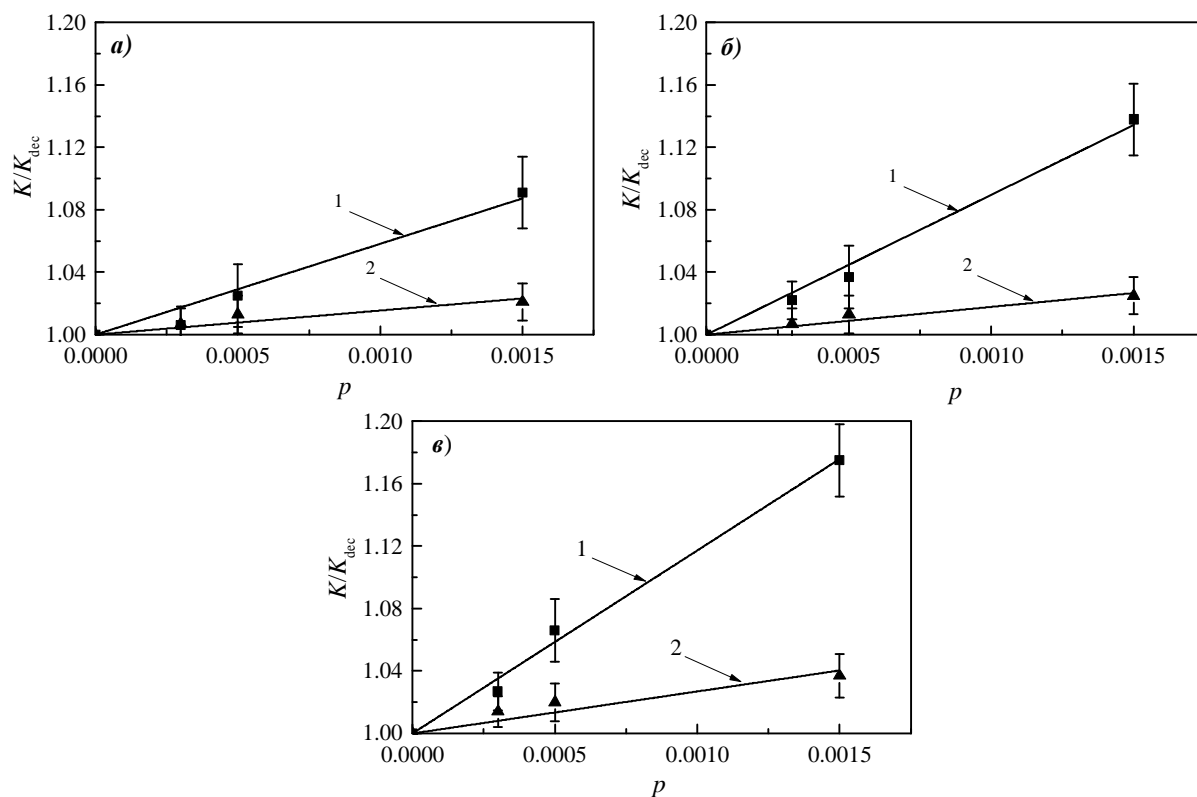


Рис. 17. Зависимости относительной электропроводности  $K/K_{\text{dec}}(p)$  гидрозолей ДНА в водных растворах КСl 0.001М (1) и 0.01 М (2) при рН = 6.0 (а), рН = 7.0 (б) и рН = 8.0 (в).

В таблице 1 представлены значения инкремента  $\text{tg} \alpha = (K / K_{\text{dec}} - 1) / p$ , зависимостей  $K/K_{\text{dec}}(p)$ , относительная  $K_p/K_{\text{dec}}$ , удельные объёмная  $K_p$  и поверхностная  $K_s$  электропроводности частиц ДНА в растворах КСl при различных рН. Полученные значения инкремента  $\text{tg} \alpha$  на порядок выше предельного значения  $\text{tg} \alpha = 3$ , к которому, согласно теории Вагнера, этот инкремент стремится при  $K_p \rightarrow \infty$ . По этой причине расчет производили по формуле Стрита, в которой  $\text{tg} \alpha$  может принимать любые значения.

Таблица 1. Значения инкремента  $\text{tg} \alpha$ , зависимости  $K/K_{\text{dec}}(p)$ , относительной  $K_p/K_{\text{dec}}$ , удельных объёмной  $K_p$  и поверхностной  $K_s$  электропроводностей частиц ДНА в растворах КСl при различных рН.

$C_{\text{КСl}}, \text{M}$	рН	$\text{tg} \alpha$	$K_p/K_{\text{dec}}$	$K_p, \text{мСм/см}$	$K_s, \text{нСм}$
0.001	5	36.9	25.6	4.25	0.5
	6	58.2	39.8	6.53	0.8
	7	89.6	60.7	10.12	1.3
	8	117.2	79.1	13.48	1.7
0.01	5	9.3	7.2	10.63	1.3
	6	15.5	11.3	16.70	2.1
	7	17.8	12.9	18.96	2.4
	8	26.9	18.9	27.90	3.5

Поверхностная проводимость частиц ДНА не превышает несколько наносименсов. Такое значение электропроводности соответствует вкладу диффузной части ДЭС в поверхностную проводимость частиц. Таким образом, изучаемые частицы ДНА являются диэлектриками.

## ВЫВОДЫ

1. Термическая деагломерация ДНА состоит из двух независимых процессов: в результате нагревания происходит ослабление локальных связей между частицами внутри агломератов за счет взаимодействия с газовой средой, и формируется состав поверхностных групп, который обуславливает устойчивость гидрозоля к коагуляции вследствие возникновения одноименных электрических зарядов на поверхности частиц, погруженных в воду. Роль той или иной газовой атмосферы, в которой происходит нагрев ДНА, заключается в направленной модификации состава поверхности алмазных частиц. При этом ослабление связей внутри агломератов происходит независимо от модификации поверхности и обусловлено фазовым переходом  $sp^3$ - $sp^2$ , происходящим при повышении температуры  $T \geq 450^\circ\text{C}$ .
2. Измерения размеров наночастиц методом ДРС в золях, содержащих смесь частиц разных размеров, могут оказаться некорректными, если размеры частиц существенно отличаются. Распределение по размерам мелких частиц в золях при этом может остаться незарегистрированным даже в том случае, если их массовая доля превышает 50%.
3. Результат потенциометрического титрования гидрозолей ДНА свидетельствует о том, что в диапазоне рН 3.5–11 отрицательный поверхностный заряд наночастиц, деагломерированных с помощью отжига на воздухе, образуется в результате ионизации карбоксильных и, вероятно, гидроксильных функциональных групп по кислотному типу.
4. С ростом рН от 4.5 до 10.5 число отрицательно ионизированных функциональных групп на поверхности такой монокристаллической частицы ДНА диаметром 4.5 нм монотонно увеличивается от 10–20 до 60–65.
5. Анализ результатов кондуктометрического титрования указывает на то, что монокристаллические частицы ДНА, деагломерированные после отжига на воздухе, являются диэлектриками, и основной вклад в электропроводность гидрозоля вносит диффузная часть двойного электрического слоя, образующегося вблизи частицы в результате ионизации функциональных групп на ее поверхности.
6. Характер зависимостей удельного поверхностного заряда и электрофоретической подвижности частиц детонационного наноалмаза от рН водных растворов КСl свидетельствует о том, что в водных растворах КСl частицы ДНА являются диэлектриками.



тельствует об электростатическом связывании противоионов на поверхности частиц наноалмаза.

Исследования, вошедшие в диссертационную работу, поддержаны грантами РФФИ: грант № 12-03-31231 мол\_а «Состав поверхности частиц детонационного наноалмаза и устойчивость образуемых ими коллоидных систем» 2012-2013 гг.; грант № 13-03-12421 офи\_м2 «Магнитные фотоактивные многоуровневые структуры на основе наноалмазов, функционализированных ионами лантаноидов» 2013-2015 гг.; грант № 14-23-01015 офи\_м «Развитие методов комбинированной нейтронно-синхротронной диагностики для анализа строения композиционных материалов на основе нанокремнеземных и полимерных структур» 2014-2016 гг. Измерения спектров XPS и NEXAFS были осуществлены при поддержке Берлинского центра материалов и энергии имени Гельмгольца (Helmholtz-Zentrum Berlin) на синхротроне BESSY-II: заявка № 14201596-ST «Spatial distribution and bonding states of nitrogen atoms within single detonation nanodiamond particles» 2014 г.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. A.T. Dideikin, A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova, P.N. Brunkov, M. Brzhezinskaya, V.Yu. Davydov, V.S. Levitskii, S.V. Kidalov, Yu. A. Kukushkina, D.A. Kirilenko, V.V. Shnitov, A.V. Shvidchenko, B. Senkovskiy, M.S. Shestakov, A.Ya. Vul'. Rehybridization of carbon on facets of detonation diamond nanocrystals and forming hydrosols of individual particles // *Carbon*. 2017, V. 122, P. 737-745.
2. A.Ya. Vul, E.D. Eidelman, A.E. Aleksenskiy, A.V. Shvidchenko, A.T. Dideikin, V.S. Yuferev, V.T. Lebedev, Yu.V. Kul'velis, M.V. Avdeev. Transition sol-gel in nanodiamond hydrosols // *Carbon*. 2017, V. 114, P. 242-249.
3. S.V. Koniakhin, I.E. Eliseev, I.N. Terterov, A.V. Shvidchenko, E.D. Eidelman, M.V. Dubina. Molecular dynamics-based refinement of nanodiamond size measurements obtained with dynamic light scattering // *Microfluid Nanofluid*. 2015, V. 18, P. 1189-1194.
4. А.Е. Алексенский, А.В. Швидченко, Е.Д. Эйдельман. Применимость метода динамического рассеяния света для определения размеров наночастиц в золях // *Письма в ЖТФ*. 2012, Т. 38, № 23, С. 1-10.
5. А.В. Швидченко, А.Н. Жуков, А.Т. Дидейкин, М.В. Байдакова, М. С. Шестаков, В.В. Шнитов, А.Я. Вуль. Электрические свойства поверхности монокристаллических частиц детонационного наноалмаза, полученных отжигом агломератов в атмосфере воздуха // *Коллоидный журнал*. 2016, Т. 78, № 2, С. 218-224.

6. А.В. Швидченко, А.Т. Дидейкин, А.Н. Жуков. Конденсация противоионов в гидрозолях монокристаллических частиц детонационного наноалмаза, полученных отжигом агломератов в атмосфере воздуха // Коллоидный журнал. 2017, Т. 79, № 4, С. 521-524.
7. А.В. Швидченко. Применимость метода динамического рассеяния света для анализа размеров индивидуальных частиц детонационного наноалмаза к коллоидных растворах // Российская молодежная конференция по физике и астрономии «Физика.СПб». Санкт-Петербург. 2012. Тезисы, С. 43.
8. A.V. Shvidchenko, A.E. Aleksenskiy, E.D. Eidelman. The features of applicability of dynamic light scattering method for the size analysis of carbon nanoparticles in sols // International Conference Advanced Carbon Nanostructures «ACNS'2013», St. Petersburg, Russia, 2013. Book of abstracts, P. 260.
9. A.E. Aleksenskii, A.T. Dideikin, E.D. Eidelman, D.A. Kirilenko, A.V. Shvidchenko, A.Ya. Vul, A.N. Zhukov. The sol-gel transition in aqueous dispersions of monodisperse particles of detonation nanodiamond // Hasselt Diamond Workshop 2015 «SBDD XX», Hasselt, Belgium, 2015. Book of abstracts, P. 62.
10. A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova, A.T. Dideikin, M.S. Shestakov, A.V. Shvidchenko, V.V. Shnitov, S.V. Kidalov, A.Ya. Vul. Chemical composition and early stages of graphitization of de-aggregated particles of detonation nanodiamond // International Conference Advanced Carbon Nanostructures «ACNS'2015», St. Petersburg, Russia, 2015. Book of abstracts, P. 112.
11. A.V. Shvidchenko, A.N. Zhukov, A.T. Dideikin. Counterion condensation in hydrosols of single-crystal detonation nanodiamond particles obtained by air annealing of their agglomerates // International Conference Advanced Carbon Nanostructures «ACNS'2017», St. Petersburg, Russia, 2017. Book of abstracts, P. 130.

### **Список литературы**

1. Ohshima H., Healy T.W., White L.R. Accurate analytic expressions for the surface charge density/surface potential relationship and double-layer potential distribution for a spherical colloidal particle // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 90. P. 17–26.
2. Ohshima H. Approximate Analytic Expression for the Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 239. P. 587–590.
3. Manning G.S. Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties // The Journal of Chemical Physics. 1969. V. 51. P. 924–932.
4. Street N. The surface conductance of kaolinite // Austral. J. Chem.. 1956, V. 9, P. 333–346.