

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ**  
**УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**  
**ИМ. А.Ф. ИОФФЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

*На правах рукописи*

УДК 538.9, 544.77

**ШВИДЧЕНКО**  
**Александр Валерьевич**

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ**  
**СВОБОДНЫХ ЧАСТИЦ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА**

Специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

02.00.04 – физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., Дидейкин А.Т.

Санкт-Петербург

2018

## Содержание

Введение .....	4
Глава 1. Обзор литературы .....	10
1.1. Синтез и очистка ДНА .....	10
1.2. Состав поверхностных функциональных групп частиц ДНА .....	16
1.3. Структура агломератов ДНА и методы деагломерации.....	20
1.4. Электрические свойства поверхности частиц ДНА .....	24
1.4.1. Двойной электрический слой.....	24
1.4.2. Удельный поверхностный заряд.....	28
1.4.3. Электрокинетический потенциал .....	34
Глава 2. Экспериментальная часть.....	39
2.1. Объект исследования .....	39
2.2. Методы исследования .....	40
2.2.1. Метод динамического рассеяния света .....	40
2.2.2. Метод доплеровского электрофореза.....	44
2.2.3. Метод кислотно-основного потенциометрического титрования.....	45
2.2.4. Метод кондуктометрии .....	47
2.2.5. Адсорбционно-структурный анализ.....	49
2.2.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....	50
2.2.7. ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием.....	50
2.2.8. Просвечивающая электронная микроскопия.....	51
Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение .....	52
3.1. Механизм деагломерации частиц ДНА.....	52
3.2. Применимость метода динамического рассеяния света для анализа раз- меров монокристаллических частиц ДНА.....	61
3.3. Электрические свойства поверхности монокристаллических частиц ДНА, полученных путем отжига агломератов на воздухе.....	67
3.3.1. Состав поверхностных функциональных групп.....	67

3.3.2. Удельный поверхностный заряд.....	69
3.3.3. Поверхностная проводимость.....	73
3.3.4. Электрофоретическая подвижность и $\zeta$ -потенциал.....	75
Выводы .....	80
Положения, выносимые на защиту .....	81
Список литературы .....	82

## Введение

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  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ), 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 [1]. 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 [2 - 6], в качестве носителей лекарственных препаратов, а также основы для создания биочипов и биомаркеров [7 - 15]. Создание комплексов ДНА с металлами платиновой группы перспективно для разработки катализаторов окисления CO до CO<sub>2</sub> и электродов низкотемпературных топливных элементов [16 - 19]. На основе наноалмазов создан целый ряд композиционных материалов с металлами. Внедрение наноалмаза в металлические покрытия приводит к повышению их твердости и износостойкости [20 - 22]. Внедрение ДНА в состав пластмасс, полимеров и резин также способствует повышению их прочностных характеристик [23, 24].

Синтез ДНА основан на подрыве взрывчатых веществ (как правило, используют смесь тринитротолуола с гексогеном) 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 проч-

ные агломераты, размеры которых могут достигать нескольких сотен нанометров. Стоит отметить, что такая прочность агломератов не характерна для других дисперсных материалов и не может быть объяснена одним лишь взаимодействием Ван-дер-Ваальса. 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 [25 - 27]. Они позволяют получать устойчивые гидрозолы 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 гидрозолей свободных 4 - 5 нм алмазных частиц. Не менее важную роль в процессе деагломерации и образования устойчивых гидрозолей играет структура поверхности и состав поверхностных функциональных групп (ПФГ) частиц, которые определяют электроповерхностные свойства частиц [28, 29]. Поэтому определение характера и плотности ПФГ играет существенную роль в вопросе получения устойчивых гидрозолей свободных частиц ДНА.

**Цель данной работы** заключалась в выяснении природы прочных связей между отдельными частицами ДНА в агломератах, изучении влияния состава поверхностных функциональных групп частиц ДНА на их электроповерхностные свойства в гидрозолях и на устойчивость самих гидрозолей.

**Поставленные задачи:**

- Выяснение процессов, происходящих при термической деагломерации, и закономерностей формирования гидрозолей отдельных 4 - 5 нм частиц ДНА;

- Определение границ применимости метода динамического рассеяния света для анализа размеров частиц на примере гидрозолей 4 - 5 нм частиц ДНА;
- Выявление факторов, определяющих стабильность получаемых гидрозолей отдельных частиц ДНА.

**Научная новизна работы.** В диссертационной работе получены результаты исследования влияния термообработки в различных условиях на структуру агломератов ДНА и состав ПФГ 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, содержащих частицы, сильно отличающиеся по размерам. При этом меньший размер частиц находится вблизи границы чувствительности метода. Получено выражение, позволяющее оценить пороговое соотношение масс частиц разных размеров, при котором происходит потеря сигнала от частиц меньшего размера.

Изложенные в работе результаты кислотно-основного потенциометрического титрования гидрозолей ДНА указывают на ключевую роль ионогенных поверхностных групп в формировании двойного электрического слоя (ДЭС). Показана электрическая природа устойчивости гидрозолей ДНА.

Определены значения поверхностной электропроводности монокристаллических частиц ДНА после их отжига на воздухе.

**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 электроповерхностные свойства монокристаллических частиц ДНА в гидрозолях имеют большое практическое значение в биомедицинских исследованиях. На основе изученных свойств воз-

можно получение стабильных золей ДНА в иных растворителях. Анализ применимости метода динамического рассеяния света на примере смеси частиц ДНА разных размеров позволит избежать ошибочной интерпретации результатов измерения размеров частиц в золях.

**Положения, выносимые на защиту:**

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

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 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. 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.** 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.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1. Синтез и очистка ДНА

Детонационный синтез наноалмаза основан на выделении не окисленного углерода, содержащегося во взрывчатых веществах (ВВ), в процессе их детонации в замкнутом объеме (взрывной камере), свободном от кислорода. Реализация данного процесса возможна в случае нестехиометрического отношения числа атомов углерода и кислорода – атомов углерода в используемых ВВ должно быть больше, чем атомов кислорода, чтобы исключить полное окисление углерода до СО (ВВ с сильно отрицательным кислородным балансом). Как правило, для синтеза ДНА используют сплав тринитротолуола с гексогеном в массовом соотношении 60/40 (ТГ 40). При детонации такого сплава выделяющийся элементарный углерод конденсируется в той форме, которая наиболее устойчива при температуре и давлении, достигаемых в детонационной волне ( $T = 3000 - 4000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P \geq 10 \text{ ГПа}$ ). Как следует из РТ-диаграммы углерода (рис.1.1) [30], эти параметры частично перекрываются с областью устойчивости алмазной фазы. Таким образом, подрыв ВВ с сильно отрицательным кислородным балансом позволяет получить конденсированный углерод в алмазной форме.

После падения давления во взрывной камере алмазная форма углерода становится неустойчивой, вследствие чего начинается ее интенсивная графитизация. Поэтому немаловажным этапом синтеза ДНА является процесс охлаждения продуктов детонации. Существует три основных типа детонационного синтеза наноалмаза, различающихся средой, в которой происходит охлаждение продуктов детонации: синтеза с газовым, жидкостным (водным) и ледяным охлаждением.

Синтез с газовым охлаждением проводят во взрывной камере, заполненной инертным по отношению к продуктам детонации газом. Как правило, для этой цели используют углекислый газ или азот. Скорость охлаждения про-

дуктов реакции в данном случае относительно невелика. В образующемся конденсированном углероде содержание алмазной фазы составляет 30 - 40 % по весу. Стоит отметить, что первая разработанная технология детонационного синтеза наноалмаза включала в себя именно газовое охлаждение продуктов детонации [31].

Синтез с жидкостным охлаждением проводят в частично заполненной водой взрывной камере. Скорость водяного охлаждения продуктов детонации выше, чем газового, поскольку в этом процессе задействована теплота фазового перехода жидкость-водяной пар. Содержание алмазной фазы в получаемом конденсированном углероде достигает 50 - 70 % по весу. Важной технологической особенностью синтеза с водяным охлаждением является помещение исходных зарядов ВВ в водонепроницаемые оболочки. Обычно эти оболочки изготавливаются из полиэтилена, который неизбежно разрушается под действием ударной волны. Поэтому содержание органических примесей в получаемом детонационном наноалмазе существенно выше по сравнению с продуктом сухого синтеза [32].

Синтез с ледяным охлаждением проводят во взрывной камере с использованием помещенных в толстые ледяные блоки зарядов ВВ [33]. Охлаждение продуктов детонации происходит за счет двух фазовых переходов, вследствие чего содержание наноалмаза в конденсированном углероде ледяного синтеза составляет 70 - 80 % по весу. Дополнительные оболочки для зарядов ВВ не используются, поэтому содержание органических примесей в ДНА, синтезированных с использованием ледяного охлаждения, соответствует продукту сухого синтеза. Эта технология в основном использовалась в экспериментальных целях и не получила широкого распространения.

Как видно, в любых методах синтеза наноалмаза нет полного перехода углерода в алмазную форму. Всегда в результате синтеза получается смесь алмаза с не алмазными формами углерода. Причиной этого является частичная графитизация наноалмаза даже при быстром охлаждении продуктов ре-

акции. Поэтому следующим немаловажным этапом является технология извлечения наноалмаза из продуктов детонации и очистка от примесей.

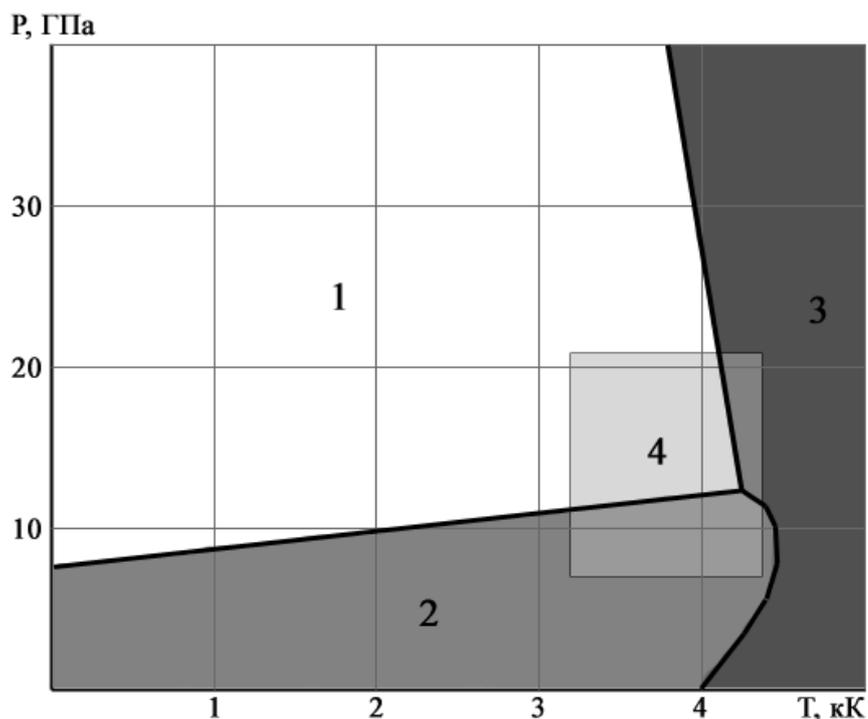


Рис.1.1. Фазовая диаграмма углерода. Области устойчивости фаз: алмаз (1); графит (2); жидкий углерод (3); область РТ-условий, достигаемых в ударной волне (4).

Как правило, технология химического выделения и очистки наноалмаза состоит из трех этапов: растворение металлической составляющей, растворение неалмазных форм углерода (НФУ) и очистка от остаточных примесей [34, 35].

В основе любых способов очистки алмаза от НФУ лежит более высокая реакционная способность окисления НФУ по сравнению с алмазом. При этом различают два режима окисления НФУ: газофазный и жидкофазный.

Наиболее простым и распространённым газовым окислителем является кислород. Как правило, используется воздух естественного состава, однако не исключено его предварительное обогащение кислородом с помощью, например, газоселективных мембран. Для снижения температуры начала

процесса окисления, как правило, применяется какой-либо катализатор. Наиболее часто для этих целей используют пятиокись ванадия  $V_2O_5$ . Детонационный углерод смешивают с катализатором и нагревают до температуры 200 - 350 °С (определяется применяемым катализатором), при которой начинается реакция окисления. При этом используется только лабораторное оборудование общего назначения. Это существенно упрощает данный процесс окисления. Расход катализатора в ходе окисления невелик и составляет не более 5 % по весу от очищаемого материала.

Однако у данного метода существует ряд недостатков. Во-первых, недопустимый рост температуры (свыше 400 °С) за счет реакции при плохом отводе тепла, приводит к потерям алмазной фазы, т.к. при данных температурах начинается процесс окисления самого алмаза. Во-вторых, скорость окисления ограничена диффузией кислорода в глубину слоя детонационного углерода. Все это сильно усложняет контроль за процессом окисления. Кроме того, при окислении не удаляются неорганические примеси. Вследствие этого, при газофазном окислении требуется дополнительная стадия обработки кислотами для удаления неорганических примесей.

Разновидностью газофазного окисления является озонная очистка [36]. В данном случае в качестве окислителя используется газообразный озон, получаемый коронным разрядом. Для подачи озона используется ток инертного газа. Непосредственно окисление происходит при прохождении тока газа через слой детонационного углерода.

Главным достоинством такого метода является очень высокая степень очистки от НФУ. Недостатком является сложность используемой аппаратуры и высокие энергетические затраты. Кроме этого, сохраняется необходимость дополнительной очистки ДНА от неорганических примесей.

Наибольшее распространение получило жидкофазное окисление. Преимущества жидкофазного окисления: стабильность температуры при высокой скорости окисления, полное сохранение алмаза, возможность организо-

вать непрерывный процесс. Кроме НФУ, в раствор переводится значительная часть металлических примесей.

Одним из способов жидкофазной очистки является окисление НФУ в среде концентрированной серной кислоты хромовым ангидридом или хроматами (вообще говоря, окислительные системы выбираются исходя из активности НФУ). Реакция производится под атмосферным давлением при температуре 120 - 150 °С. Время реакции определяется скоростью дозирования исходного детонационного углерода, которая выбирается исходя из допустимого уровня вспенивания реакционной массы. По окончании дозирования жидкая фаза отделяется от осадка полученного наноалмаза, который затем промывается водой.

Очистка наноалмаза хлорной кислотой  $\text{HClO}_4$  концентрации 50 - 75 % также производится при атмосферном давлении. Температура реакции меньше, чем при окислении хромовыми соединениями, и составляет 80 - 100°С. Однако хлорная кислота является взрывоопасным соединением (известны случаи детонации 20 % водных растворов) со специальными условиями поставок, транспортировки, учета и хранения, что исключает возможность широкого применения этого метода.

Еще одним из способов жидкофазной очистки является использование азотной кислоты в среде концентрированной серной кислоты. В данном случае для повышения температуры кипения азотной кислоты до требуемых 250°С (это связано с ее недостаточно сильными окислительными способностями) необходимы высокие давления (6 - 10 атм.), к тому же для проведения реакции требуется наличие жидкой фазы, поэтому в качестве реакционной среды используется высококипящая концентрированная серная кислота. При окислении НФУ азотной кислотой образуется большое количество низших оксидов азота,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , паров воды.

Существенным недостатком данного метода является наличие большого количества отходов, которые требуют для регенерации специальной аппара-

туры, по сложности даже превосходящей оборудование собственно процесса очистки.

Наиболее распространенным промышленным методом очистки наноалмаза является метод окисления неалмазной части детонационного углерода раствором азотной кислоты (концентрации 50 - 67 %). Для обеспечения наличия жидкой фазы процесс проводится под повышенным давлением (80 - 100 атм.) в аппаратуре из специальных титановых сплавов. После проведения реакции не требуется разбавление реакционной массы для отделения осадка ультрадисперсного алмаза, что обеспечивает рецикл отработанной кислоты. Выделяющиеся при реакции окислы азота могут быть также регенерированы практически до уровня исходной кислоты, что обеспечивает почти полную регенерацию окислителя с хорошими экономическими показателями. Полученный продукт имеет после промывки низкие уровни загрязнения неорганическими соединениями, поскольку азотная кислота образует хорошо растворимые соли практически со всеми известными металлами.

Преимуществами данного метода, помимо организации практически безотходного процесса очистки, является его низкая себестоимость. Более того, широкое распространение данный метод получил за счет того, что он был разработан на базе уже существующих технологий, используемых в различных отраслях промышленности.

Детонационный наноалмаз после процессов химической очистки содержит незначительные количества НФУ, а также остаточные примеси металлических солей и инертные примеси ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) в количестве около 1%. Такой уровень загрязнений достаточен для промышленных применений, но недостаточен для исследовательских целей. Для получения чистых образцов используется дополнительная обработка наноалмаза соляной кислотой для удаления железа [37].

Подробнее ознакомиться с существующими технологиями синтеза и очистки ДНА можно в работах [34, 35, 38 - 40].

## *1.2. Состав поверхностных функциональных групп частиц ДНА*

Используемые методы очистки ДНА от НФУ и неорганических примесей играют определяющую роль в формировании состава функциональных групп на поверхности частиц ДНА [41]. Также не исключено формирование ПФГ частиц ДНА в процессе остывания продуктов детонации при их взаимодействии с охлаждающими средами (например,  $\text{CO}_2$  и/или  $\text{H}_2\text{O}$ ). Состав ПФГ, в свою очередь, определяет поверхностные свойства самих частиц и, соответственно, свойства образуемых ими коллоидных растворов.

Экспериментально химия поверхности ДНА была изучена с помощью методов инфракрасной спектроскопии (ИКС) [42 - 46], термодесорбции [43, 44, 47], рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [44, 48 - 51].

Стоит отметить, что из всего выше перечисленного ИКС является одним из наиболее распространенных методов исследования поверхности ДНА. Алмаз прозрачен для излучения в инфракрасном диапазоне (в приближении однофотонного поглощения), поэтому наличие областей поглощения в ИК-спектрах связано с присутствием дефектов в алмазной решетке, а также функциональных групп на поверхности алмазного кристаллита.

В ИК-спектрах поглощения ДНА обычно выделяют две области. Первая область ограничена волновыми числами, значения которых меньше  $1500 \text{ см}^{-1}$ , где поглощение ИК-излучения связано в основном со структурными неоднородностями в объеме алмазной частицы. Вторая область ограничена волновыми числами, значения которых превышают  $1500 \text{ см}^{-1}$ , где поглощение обусловлено характеристическими колебаниями функциональных групп на поверхности частиц и присутствующих молекул адсорбатов, в частности, воды [46].

Состав присутствующих на поверхности частиц ДНА функциональных групп, а также их характерные полосы поглощения в инфракрасной области представлены в Таблице 1 [52].

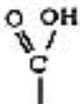
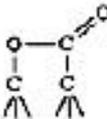
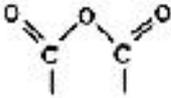
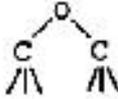
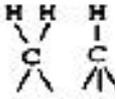
Таблица 1. Поверхностные функциональные группы частиц ДНА и соответствующие им линии поглощения в инфракрасном диапазоне.

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Тип колебания	Тип соединения
3600-3300	Валентное колебание –ОН	Вода, –ОН (связанные)
2970-2965	Ассиметричные валентные колебания –СН <sub>3</sub>	Насыщенные углеводороды
2935-2930	Ассиметричные валентные колебания –СН <sub>3</sub>	Метильная группа у ароматического ядра
2860	Ассиметричные валентные колебания =СН <sub>2</sub>	Насыщенные углеводороды
1800-1700	>С=О	Карбонильная группа в кетонах, альдегидах
1750	Валентные колебания >С=О	Карбоксильная группа
1640-1620	Деформационные колебания Н–О–Н	Кристаллизационная вода
1640	Деформационные колебания С–ОН	
1627	–СООН	
1495	Колебания кольца	Ароматические углеводороды
1470	Деформационные колебания >СН <sub>2</sub>	
1446	–СН <sub>3</sub>	
1417, 1175	Н–С–Н	
1395-1380	Деформационные колебания С–ОН	Гидроксильная группа при третичном атоме углерода
1365-1350	–NO <sub>2</sub>	Нитрогруппа при вторичных и третичных атомах углерода
1270-1250	Скелетные –С(СН <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Насыщенные углеводороды
1270, 1120	≡С–О–С≡	
1200-1100	–SO <sub>2</sub> ОН	Сульфогруппа
1100	Деформационные колебания С–Н	

Исследование порошков ДНА, отличающихся условиями синтеза и способами их последующей очистки, методом термодесорбционной масс-спектрометрии в совокупности с другими методами позволило установить,

что на поверхности частиц ДНА присутствуют кислород- и водородсодержащие группы, которые имеют различную термическую стабильность и разлагаются с образованием  $H_2$ ,  $CO$  и (или)  $CO_2$  [47]. В таблице 2 представлены основные ПФГ и продукты их терморазложения.

Таблица 2. Основные функциональные группы на поверхности кристаллов алмаза и продукты их терморазложения.

Поверхностные группы	Структура ПФГ	Продукты термодесорбции
Карбоксильные		$CO_2$ (200 - 400°C)*
Лактонные		$CO_2$ (400 - 700°C)
Ангидрида кислоты		$CO+CO_2$ (400 - 600°C)
Гидроксильные		$CO$ (600 - 700°C)
Эфирные		$CO$ (вблизи 700°C)
Карбонильные		$CO$ (700 - 900°C)
Гидридные		$H_2$ (900 - 1100°C)

\* Температура десорбции

Обработка поверхности частиц ДНА в различных средах: жидкофазных (например, обработка кислотами) или газофазных (отжиг на воздухе, в водороде, в инертных газах) – способствует формированию на поверхности частиц ПФГ определенного состава, зависящего от конкретной среды, в которой осуществляется обработка. Так, например, обработка ДНА смесью сер-

ной и азотной кислот приводит к появлению на поверхности алмазных частиц кислородсодержащих групп, а именно: карбоксильных ( $-\text{COOH}$ ), кетонных ( $>\text{C}=\text{O}$ ), гидроксильных ( $\equiv\text{C}-\text{OH}$ ) и эфирных ( $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$ ). Помимо кислородсодержащих групп на поверхности частиц образуются и азотсодержащие группы: амидные ( $-\text{CON}=\text{}$ ) и аминогруппы ( $-\text{CNH}_2$ ) [42]. Авторами работ [53, 54] было показано, что обработка ДНА растворами борана ( $\text{BH}_3$ ) в тетрагидрофуране или алюмогидридом лития ( $\text{LiAlH}_4$ ) приводит к трансформации карбонилсодержащих групп в гидроксильные группы.

В работе [43] авторы проводили отжиг порошков ДНА, очищенных смесью серной и азотной кислот, с использованием различных газовых сред. Отжиг проводился в восстановительной (водород, метан), окислительной (воздух) и инертной средах (азот, вакуум). Отжиг порошка ДНА в молекулярном водороде при температурах выше  $600^\circ\text{C}$  в течение часа способствует удалению с поверхности частиц большей части кислородсодержащих групп с образованием углеводородных групп ( $-\text{CH}_x$ ). Результаты ИК-спектроскопии и элементного анализа таких образцов показывают, что в процессе отжига в водороде с поверхности частиц полностью удаляются карбонильные группы, входящие в состав карбоксильных, кетонных и эфирных групп, однако сохраняется хемосорбированный азот в составе амидных и аминогрупп. Повторная обработка ДНА смесью кислот позволяет восстановить исходный состав ПФГ, что говорит об обратимости реакций восстановления, протекающих в процессе отжига ДНА в атмосфере водорода [42]. Отжиг в атмосфере метана при  $600^\circ\text{C}$ , как и в случае отжига в водороде, способствует удалению большинства кислородсодержащих групп и образованию углеводородных групп. Изменение состава ПФГ частиц ДНА после отжига в атмосфере азота при температурах выше  $700^\circ\text{C}$  и отжига в вакууме ( $7 \cdot 10^{-4}$  торр) при  $900^\circ\text{C}$  также состоит в удалении кислородсодержащих групп (кетонных, карбоксильных и эфирных) и появлении углеводородных групп. Разница между отжигами в азоте и водороде состоит лишь в том, что качественное измене-

ние состава ПФГ в случае отжига в азоте начинается при более высокой температуре.

Отжиг ДНА на воздухе как правило проводят при температурах, не превышающих 430°C, т.к. при более высоких температурах начинается окисление самого алмаза [55]. При этом происходит удаление с поверхности углеводородных групп. Помимо этого в процессе отжига изменяется состав кислородсодержащих групп: кетонные группы трансформируются в лактонные, карбоксильные и, вероятно, ангидридные [56].

Отжиг наноалмаза в потоке аммиака при 850°C в течение 1 часа приводит к формированию на поверхности частиц аминогрупп ( $-\text{NH}_2$ ). Помимо этого в процессе отжига происходит трансформация карбонильных ( $\text{C}=\text{O}$ ) групп в гидроксильные ( $\text{C}-\text{OH}$ ), появляются  $\text{C}-\text{N}$  и  $\text{C}\equiv\text{N}$  группы [57].

Рассмотренные методы обработки поверхности ДНА позволяют проводить ее направленную модификацию, что, в свою очередь, существенно сказывается на свойствах как самих частиц, так и образуемых ими коллоидных систем.

### *1.3. Структура агломератов ДНА и методы их деагломерации*

Необычайно сильная агломерация первичных монокристаллических частиц ДНА была замечена многими учеными, которые начали исследовать этот новый искусственный алмаз после его открытия в 1963 году [1]. Проблема агломерации ДНА оставалась актуальной на протяжении нескольких десятков лет. За это время исследователями был получен и аккумулирован большой объем информации, касающийся свойств и строения как агломератов, так и первичных частиц ДНА. Первая работа, посвященная получению устойчивых зольей отдельных 4 - 5 нм частиц ДНА была опубликована лишь в 2005 году [25]. На данный момент разработано несколько моделей строения

прочных агрегатов алмазных наночастиц и образующихся из них вторичных агрегатов [58 - 60].

Агрегаты наноалмазов имеют иерархическую структуру. Минимальной составляющей этой структуры являются монокристаллические частицы ДНА. Сильно связываясь между собой, они образуют прочные первичные агрегаты с характерным размером 30 - 100 нм, которые, в свою очередь, образуют вторичные агрегаты, размеры которых могут достигать нескольких микрон. Первичные агрегаты удерживаются вместе за счет электростатического взаимодействия, определяемого составом поверхностных функциональных групп наноалмазных частиц. Благодаря тому, что агрегаты связаны между собой не ковалентными связями, образующиеся из них вторичные агрегаты сравнительно легко разрушить.

В работе [58] утверждается, что прочность первичных агрегатов определяется наличием аморфного углерода и ковалентных связей между отдельными частицами (рис. 1.2). Поверхностные функциональные группы, содержащие в своем составе активный атом водорода (карбоксильные, гидроксильные и др.) могут участвовать в образовании водородных связей, а также сложных эфиров, амидов и эфирных связей (рис.1.3) между собой. Плотная структура первичных агрегатов не позволяет проникнуть химическим реагентам (например, кислотам, используемым для очистки ДНА от НФУ) в объем агрегата и разрушить данные связи. Также не удается до конца удалить и аморфный углерод, остающийся в объеме агрегата.

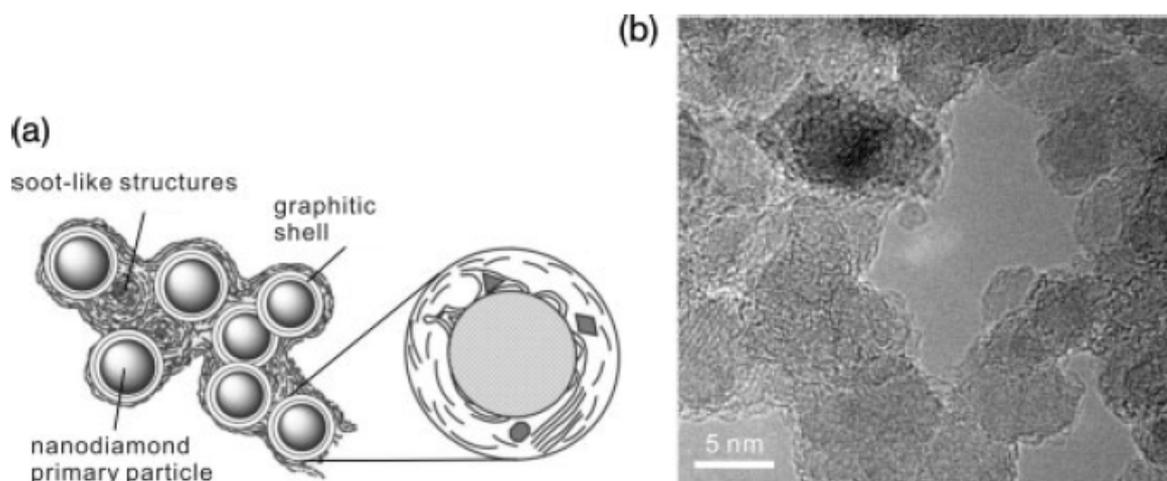


Рис.1.2. Модель агломератов ДНА (а); ВРПЭМ-изображение (б), демонстрирующее структуры аморфного углерода, присутствующего на поверхностях алмазных наночастиц [58].

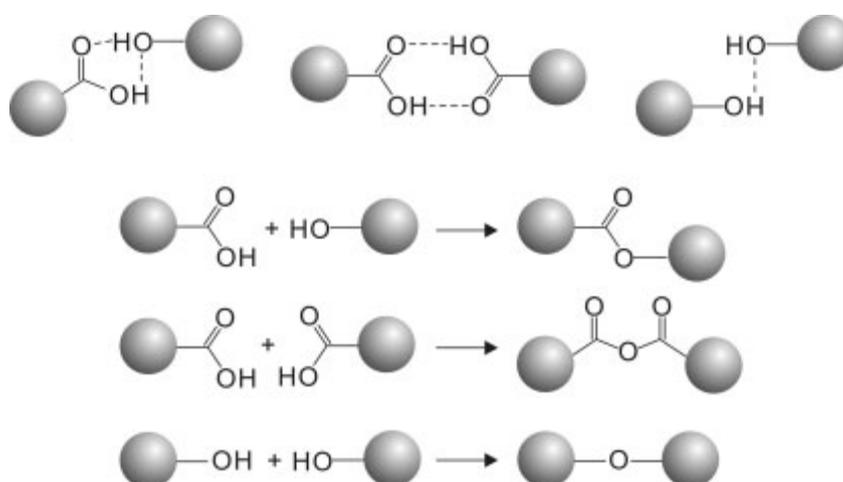


Рис.1.3. Образование прочных агломератов за счет водородных и ковалентных связей [58].

Не исключено также влияние на процесс агломерации ионов тяжелых металлов, в особенности железа, присутствующих в промышленном наноалмазе. В работах [34, 35] данное явление объясняют образованием мостиковых связей ионов многовалентных металлов с протоногенными ПФГ (рис.1.4).

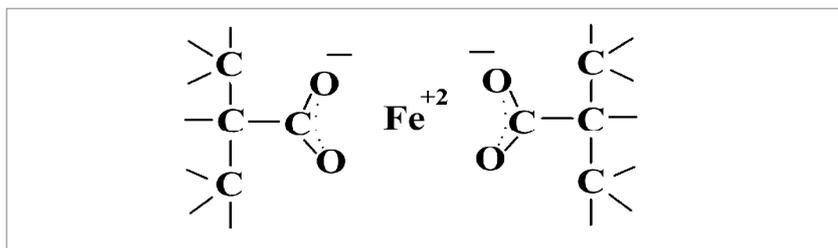


Рис.1.4. Мостиковые связи через ион железа на примере карбоксильных ПФГ [34].

Образование прочных агломератов, по мнению авторов работ [60 - 62], может быть связано с электростатическим взаимодействием противоположно заряженных граней алмазных наночастиц. Компьютерное моделирование частицы наноалмаза, имеющей форму усеченного октаэдра и состоящей из 1198 атомов углерода, с учетом структурной релаксации показывает, что на гранях частицы наноалмаза появляется поверхностный электростатический потенциал. Это связано с тем, что часть граней, а именно грани {111}, покрыты слоем графитизированных атомов, возникновение которых вызвано условием минимизации полной энергии моделируемой структуры. При этом грани {100} имеют высокий положительный потенциал, а грани {111} – отрицательный. Стоит отметить, что значения образуемых поверхностных потенциалов драматически зависят от размера самой структуры. И для частиц, состоящих из ок.  $10^4$  атомов углерода данный эффект будет проявляться существенно слабее.

На данный момент разработано несколько технологий разрушения первичных агломератов. Первый способ, предложенный Е. Осавой [25], основан на механическом воздействии шариков двуокиси циркония на агломераты ДНА. Такой процесс помола приводит к их разрушению до частиц с характерным размером 4 - 5 нм. Однако данный процесс деагломерации неизбежно приводит к загрязнению образца двуокисью циркония. Второй способ, предложенный О. Вилиамсом [26], исключает процесс помола. Основой идеей данного метода является предварительная химическая модификация поверх-

ности частиц ДНА за счет их отжига в водороде при  $800^{\circ}\text{C}$ , которая позволяет получить частицы ДНА с одноступенчатыми ПФГ (углеводородные группы). Третий метод был разработан в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [27], который основан на предварительной модификации поверхности частиц ДНА за счет их отжига на воздухе при  $420^{\circ}\text{C}$ . Такой отжиг приводит к формированию на поверхности частиц кислородсодержащих групп, в частности, карбоксильных.

#### *1.4. Электрические свойства поверхности частиц ДНА*

##### *1.4.1. Двойной электрический слой*

Взаимодействие твердых тел с водными растворами электролитов может приводить к образованию т.н. двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности раздела фаз. Образование ДЭС в случае твердых частиц связано с появлением поверхностного заряда, приводящего к формированию вблизи частиц слоя ионов, заряженных противоположно поверхности. Различают несколько основных механизмов образования поверхностного заряда в случае таких систем [63 - 67]. Как правило, в случае алмаза образование заряда на поверхности частиц связано с ионизацией ПФГ, протекающей по кислотному или основному типу [68, 69]. Однако существует иной механизм образования заряда на поверхности алмаза. Гидрирование алмаза приводит к появлению положительного поверхностного заряда за счет возможности перехода электронов из приповерхностного слоя алмаза в слой адсорбированной воды [70, 71].

Электрическое состояние заряженной поверхности в свою очередь определяется пространственным распределением ионов в ДЭС. По современным представлениям [72, 73] ДЭС состоит из внутреннего (т.н. слоя Штерна) и внешнего (диффузного) слоев (рис. 1.5). Слой Штерна подразделяют на внутренний слой Гельмгольца, ограниченный поверхностью частицы ( $x = 0$ ) и внутренней поверхностью Гельмгольца ( $x = d_1$ ), и внешний слой Гельм-

гольца, расположенный между внутренней и внешней ( $x = d_2$ ) поверхностями Гельмгольца. Такое разделение слоя Штерна возникает из-за необходимости учета помимо электростатического взаимодействия ионов с заряженной поверхностью их специфической адсорбции, вызванной взаимодействием Ван-дер-Ваальса. Специфически адсорбированные ионы, локализуясь в непосредственной близости от поверхности частиц, образуют внутренний слой Гельмгольца с плотностью заряда  $\sigma_1$ , который частично компенсирует поверхностный заряд, плотность которого  $\sigma_0$ . Центры этих ионов находятся на внутренней поверхности Гельмгольца. Внешняя поверхность Гельмгольца определяет начало диффузного слоя, который регулируется чисто электростатическими силами. Заряд диффузного слоя, плотность которого  $\sigma_d$ , в совокупности с зарядом внутреннего слоя Гельмгольца полностью компенсируют поверхностный заряд частицы

$$s_0 + s_1 + s_d = 0. \quad (1.1)$$

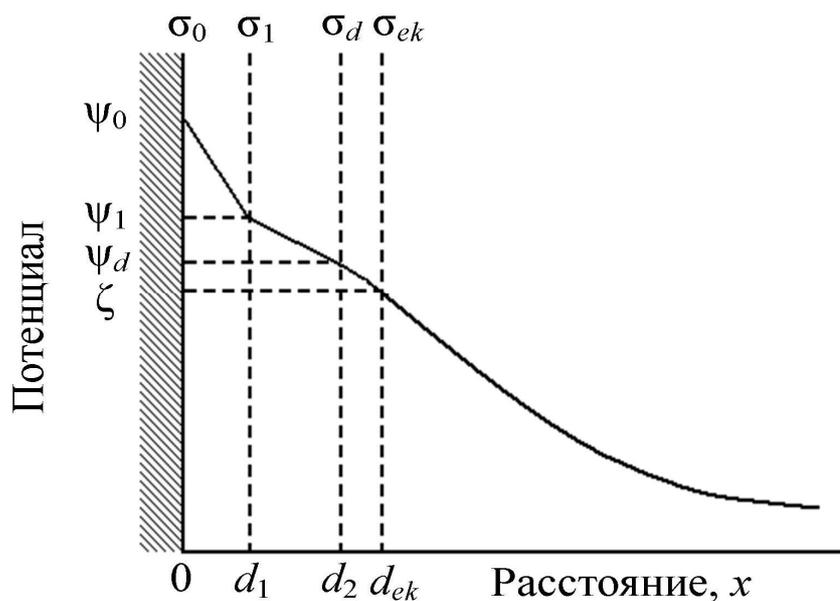


Рис.1.5. Модель строения двойного электрического слоя, состоящего из внутреннего ( $x \in [0, d_1]$ ) и внешнего ( $x \in [d_1, d_2]$ ) слоев Гельмгольца, а также диффузного слоя. Поверхность скольжения или сдвига находится в точке  $x = d_{ek}$ . Потенциал на данной поверхности называется электрокинетическим

потенциалом, или  $\zeta$ -потенциалом, которому соответствует электрокинетическая плотность заряда  $\sigma_{ek}$ .

В областях  $x \in [0, d_1]$  и  $x \in [d_1, d_2]$  электрический потенциал линейно изменяется с расстоянием от  $\psi_0$  до  $\psi_1$  и от  $\psi_1$  до  $\psi_d$  соответственно. Исходя из этого

$$s_0 = C_1(\psi_0 - \psi_1), \quad (1.2)$$

$$s_0 + s_1 = -s_d = C_2(\psi_1 - \psi_d), \quad (1.3)$$

где  $C_1 = e_1 e_0 / d_1$  и  $C_2 = e_2 e_0 / (d_1 - d_2)$  — электрические емкости внешнего и внутреннего слоев Гельмгольца,  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — диэлектрические проницаемости областей  $[0, d_1]$  и  $[d_1, d_2]$  соответственно. Все потенциалы определяются относительно потенциала в объеме раствора.

Общая емкость ДЭС определяется емкостями слоев Гельмгольца и диффузного слоя

$$1/C = 1/C_1 + 1/C_2 + 1/C_d, \quad (1.4)$$

где  $C_d$  — емкость диффузного слоя.

Исходя из модели ДЭС, предложенной Гуи и Чепменом, емкость диффузного слоя задается выражением

$$C_d = \varepsilon_d e_0 k \operatorname{ch}(zF\psi_d/2RT), \quad (1.5)$$

где  $\varepsilon_d$  — диэлектрическая проницаемость диффузной части ДЭС,  $k$  — обратная дебаевская длина,  $z$  — валентность ионов электролита в растворе. Принято считать, что величина  $1/k$  равна толщине ДЭС. В случае раствора  $z$ -валентного электролита концентрацией  $c_v$

$$k^{-1} = \left( \frac{2z^2 F^2 c_v}{RT e_d e_0} \right)^{-1/2}. \quad (1.6)$$

Плотность заряда на внешней поверхности Гельмгольца определяется из уравнения

$$s_d = -\sqrt{8e_d e_0 c_v RT} \operatorname{sh}(zF\psi_d / 2RT). \quad (1.7)$$

Плотность заряда слоя Штерна выражается как

$$s_1 = \sum_i z_i F \Gamma_i^{\text{St}}, \quad (1.8)$$

где  $\Gamma_i^{\text{St}}$  — величина адсорбции ионов сорта  $i$  в слое Штерна,  $F$  — постоянная Фарадея,  $z_i$  — валентность ионов сорта  $i$ . В силу того, что адсорбция в слое Штерна монослойная, то для ее описания можно использовать уравнение адсорбции Лэнгмюра

$$\Gamma_i^{\text{St}} = \Gamma_m K_i x_i / (1 + K_i x_i), \quad (1.9)$$

где  $\Gamma_m$  — максимально возможная величина адсорбции ионов в слое Штерна,  $x_i$  — мольная доля иона сорта  $i$  в растворе и

$$K_i = \exp[(-f_i + z_i F \psi_1) / RT], \quad (1.10)$$

где  $f_i$  — так называемый адсорбционный потенциал, представляющий собой изменение энергии Гиббса при переносе одного моля ионов сорта  $i$  из глубины раствора на поверхность Гельмгольца при условии равенства нулю поверхностного заряда.

В диффузном слое проходит условная граница, разделяющая слой, внутри которого ионы и частицы образуют стабильные системы, от слоя, где такая организация отсутствует. Когда частица движется (например, под воздействием силы тяжести или внешнего электрического поля), слой ионов и молекул растворителя в пределах данной условной границы ( $x < d_{ek}$ ) перемещается вместе с ней [74], в то время как ионы за этой границей могут дрейфовать в направлении, противоположном движению частицы. Таким образом, на границе дрейфа образуется поверхность гидродинамического сдвига, или поверхность скольжения. Потенциал, который существует на этой границе, известен как электрокинетический или  $\zeta$ -потенциал (рис. 1.5).

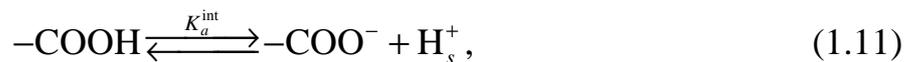
Как правило, внешняя поверхность Гельмгольца и поверхность скольжения не имеют четких границ. Поэтому в случае коллоидных систем с до-

статочной ионной силой обычно принимают  $z \cong \psi_d$ . В данном случае также справедливо равенство между электрокинетическим ( $S_{ek}$ ) и диффузным ( $S_d$ ) удельными зарядами.

#### 1.4.2. Удельный поверхностный заряд

Анализ данных, полученных методами ИКС, термодесорбции, РФЭС порошков ДНА указывает на существование на поверхности алмазных наночастиц функциональных групп, которые способны ионизироваться при взаимодействии поверхности частиц ДНА с молекулами полярных растворителей (в частности, с молекулами воды). К таким ионогенным ПФГ относятся обнаруженные кислотные карбоксильные и амфотерные гидроксильные группы. К ионогенным, вероятно, можно отнести и лактонные группы, исследованные в работе [75], которые распадаются на карбоксильные и гидроксильные группы в условиях сильной щелочной среды. Такой состав функциональных групп характерен для частиц ДНА, отожженных на воздухе при температурах 410 – 430°C.

Известно [73], что ионизация поверхностных карбоксильных групп  $-\text{COOH}$  описывается реакцией



где  $K_a^{\text{int}}$  — истинная константа реакции, учитывающая электростатическое взаимодействие протонов с заряженной поверхностью. Индекс  $s$  означает локализацию протонов в максимальной близости к поверхности частицы. Истинная константа реакции определяется из закона действующих масс

$$K_a^{\text{int}} = \frac{\gamma^- \cdot [-\text{COO}^-] \cdot a_s(\text{H}^+)}{\gamma^0 \cdot [-\text{COOH}]}, \quad (1.12)$$

где  $[-\text{COO}^-]$  и  $[-\text{COOH}]$  — поверхностные плотности ионизированных и неионизированных групп,  $\gamma^-$  и  $\gamma^0$  — соответствующие коэффициенты активно-

сти,  $a_s$  — поверхностная активность протонов, зависящая от их активности в объеме раствора ( $a_H$ ) и потенциала поверхности ( $\psi_0$ )

$$a_s(\text{H}^+) = a_H \exp(-F\psi_0 / RT), \quad (1.13)$$

где  $F$  — постоянная Фарадея. С учетом того, что плотность поверхностного заряда

$$s_0 = -F[-\text{COO}^-], \quad (1.14)$$

поверхностная плотность ионизированных и неионизированных групп

$$N_{sa} = [-\text{COO}^-] + [-\text{COOH}], \quad (1.15)$$

доли последних от общего числа кислотных функциональных групп на поверхности частицы составляют

$$\alpha^- = \frac{[-\text{COO}^-]}{N_{sa}} = -\frac{s_0}{FN_{sa}}, \quad \alpha^0 = \frac{[-\text{COOH}]}{N_{sa}} = 1 + \frac{s_0}{FN_{sa}}. \quad (1.16)$$

Предполагая, что соотношение активностей

$$\frac{\gamma^-}{\gamma^0} \approx 1, \quad (1.17)$$

и подставляя выражения (1.13) и (1.16) в (1.12), находим

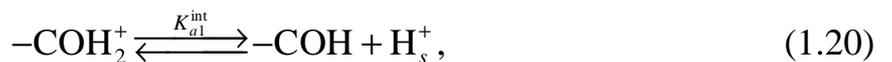
$$K_a^{\text{int}} \approx \frac{\alpha^- \cdot a_H \exp(-F\psi_0 / RT)}{\alpha^0}. \quad (1.18)$$

Логарифмирование выражения (1.18) дает

$$\text{p}K_a^{\text{int}} \approx \text{pH} - \lg \frac{\alpha^-}{1 - \alpha^-} + 0.43 \frac{F\psi_0}{RT}, \quad (1.19)$$

где  $\text{pH} = -\lg a_H$  — водородный показатель раствора. Выражение (1.19) связывает поверхностный потенциал частиц  $\psi_0$  с  $\text{pH}$  раствора.

Ионизация поверхностных гидроксильных групп  $-\text{COH}$  описывается реакциями



Истинные константы данных реакций

$$K_{a1}^{\text{int}} = \frac{\gamma^0 \cdot [-\text{COH}] \cdot a_{\text{H}}}{\gamma^+ \cdot [-\text{COH}_2^+]} \exp(-F\psi_0 / RT), \quad (1.22)$$

$$K_{a2}^{\text{int}} = \frac{\gamma^- \cdot [-\text{CO}^-] \cdot a_{\text{H}}}{\gamma^0 \cdot [-\text{COH}]} \exp(-F\psi_0 / RT). \quad (1.23)$$

Общая поверхностная плотность нейтральных и ионизированных гидроксильных групп

$$N_s = [-\text{COH}] + [-\text{COH}_2^+] + [-\text{CO}^-]. \quad (1.24)$$

Их молярные доли

$$\beta^0 = \frac{[-\text{COH}]}{N_s}, \quad \beta^+ = \frac{[-\text{COH}_2^+]}{N_s}, \quad \beta^- = \frac{[-\text{CO}^-]}{N_s}. \quad (1.25)$$

Выражения для истинных констант диссоциации после подстановки в выражения (1.22) и (1.23) выражений (1.24) и (1.25) и последующего логарифмирования при условии  $\gamma^0 / \gamma^+ \approx \gamma^- / \gamma^0 \approx 1$  принимают следующий вид:

$$\text{p}K_{a1}^{\text{int}} \approx \text{pH} + \lg \frac{\beta^+}{1 - \beta^+ - \beta^-} + 0.43 \frac{F\psi_0}{RT}, \quad (1.26)$$

$$\text{p}K_{a2}^{\text{int}} \approx \text{pH} - \lg \frac{\beta^-}{1 - \beta^+ - \beta^-} + 0.43 \frac{F\psi_0}{RT}. \quad (1.27)$$

По современным представлениям противоионы фонового электролита могут взаимодействовать с ионизированными ПФГ, что приводит к образованию поверхностных комплексов (в рассматриваемом случае происходит связывание одновалентных ионов металла  $\text{Me}^+$  с ионизированными группами  $-\text{COO}^-$  и  $-\text{CO}^-$ )



Истинные константы этих реакций

$$K_{\text{Me1}}^{\text{int}} = \frac{[-\text{COO}^- \dots \text{Me}^+] a_{\text{H}} \exp[(\psi_1 - \psi_0)e / kT]}{[-\text{COOH}] a_{\text{Me}}}, \quad (1.30)$$

$$K_{\text{Me2}}^{\text{int}} = \frac{[-\text{CO}^- \dots \text{Me}^+] a_{\text{H}} \exp[(\psi_1 - \psi_0)e / kT]}{[-\text{CONH}] a_{\text{Me}}}. \quad (1.31)$$

или

$$\text{p}K_{\text{Me1}}^{\text{int}} = \text{pH} - \lg \frac{[-\text{COO}^- \dots \text{Me}^+]}{[-\text{COOH}]} + \lg a_{\text{Me}} + 0.43 \frac{e(\psi_0 - \psi_1)}{kT}, \quad (1.32)$$

$$\text{p}K_{\text{Me2}}^{\text{int}} \approx \text{pH} - \lg \frac{[-\text{CO}^- \dots \text{Me}^+]}{[-\text{CONH}]} + \lg a_{\text{Me}} + 0.43 \frac{e(\psi_0 - \psi_1)}{kT}, \quad (1.33)$$

где  $\psi_1$  — электрический потенциал слоя Штерна.

В работе [76] с помощью метода кислотно-основного потенциометрического титрования водных коллоидных растворов природного алмаза в присутствии различных фоновых электролитов были получены изотермы адсорбции-десорбции  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов, зависимости удельного поверхностного заряда ( $s_0$ ) от pH раствора, а также определены константы ионизации поверхностных кислотных групп ( $K_a^{\text{int}}$ ) и константы реакций поверхностного комплексообразования ( $K_{\text{Me}}^{\text{int}}$ ) катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Во всех растворах наблюдался рост величины адсорбции ионов  $\text{OH}^-$  с увеличением pH, что можно объяснить увеличением степени диссоциации кислотных поверхностных функциональных групп. Любопытно, что полученные зависимости величин адсорбции и удельного поверхностного заряда от pH растворов во всем исследованном интервале pH не пересекают оси абсцисс, что указывает на тот факт, что точка нулевого заряда исследованного образца природного алмаза находится в сильнокислой области.

Расчет истинных констант ионизации и комплексообразования методом двойной экстраполяции, предложенным Дэвисом, Джеймсом и Лекки [77], показал, что поверхность природного алмаза обладает сильно выраженными кислотными свойствами (табл. 3). Стоит при этом отметить, что наблюдалось

закономерное изменение этой величины, совпадающее с лиотропным рядом ионов и рядом величин  $pK_{Me}^{int}$ .

Таблица 3. Значения  $pK_a^{int}$  и  $pK_{Me}^{int}$  природного алмаза в растворах электролитов.

Раствор электролита	$pK_a^{int}$	$pK_{Me}^{int}$
LiCl	2.5	0.9
KCl	1.7	0.7
CsCl	1.6	0.0
BaCl <sub>2</sub>	0.9	-0.6

В работе [78] исследованы с помощью метода потенциометрического титрования адсорбционные свойства частиц ДНА, прошедших разные способы очисток от НФУ. Линейный характер представленных в работе изотерм адсорбции свидетельствует о гетерогенности поверхности ДНА. Результаты исследований взаимодействия ДНА с растворами гидроксидов щелочных металлов, приведенные в таблице 3, показывают некоторое увеличение взаимодействия поверхностных групп ДНА с гидроксидами щелочных металлов от калия к литию, несмотря на увеличение радиуса гидратированного иона металла. Происходит обращение лиотропного ряда селективности катионов, принимающего для ДНА следующий вид:  $K^+ < Na^+ < Li^+$ . Обращение лиотропного ряда возможно при связи ионов с анионами — карбоксильными группами [79]. Полученные результаты также указывают на то, что концентрация протоногенных групп зависит от способов очистки ДНА от НФУ. Потенциометрическое титрование ДНА в присутствии фонового электролита показало, что адсорбционная емкость ДНА жидкофазной очистки ниже, чем образцов газофазного окисления (табл. 4). Полученные данные позволили оценить в некотором приближении плотность поверхностного заряда  $\sigma_0$ , ко-

торая при  $pH = 8.5$  составила  $-0.07 \text{ Кл/м}^2$  для образцов жидкофазной очистки и  $-0.14 \text{ Кл/м}^2$  для образцов газофазной очистки.

Таблица 4. Концентрации протоногенных групп ДНА, взаимодействующих с гидроксидами щелочных металлов.

ДНА	Гидроксид металла	Концентрация протоногенных групп, ммоль/г
Жидкофазной очистки	LiOH	$0.70 \pm 0.03$
	NaOH	$0.65 \pm 0.02$
	KOH	$0.57 \pm 0.02$
Газофазной очистки	LiOH	$0.96 \pm 0.03$
	NaOH	$0.90 \pm 0.04$
	KOH	$0.80 \pm 0.03$

Определение концентраций поверхностных функциональных групп конкретного типа требует подбора химических компонентов, которые бы избирательно взаимодействовали с функциональными группами заданного типа. Так, предложенный Бемом [80] метод титрования, учитывающий различие констант ионизаций ПФГ, позволяет оценить количество карбоксильных функциональных групп на поверхности частиц. В случае частиц, прошедших термическую обработку на воздухе, определенная с помощью этой методики поверхностная концентрация карбоксильных групп оказалась равной  $0.85 \text{ нм}^{-2}$  [81]. Комбинированное применение методов Бема и кондуктометрического титрования позволило количественно оценить не только концентрацию карбоксильных групп, но и лактонных групп, которые при определенных условиях также могут являться протоногенными. Так, было показано, что отжиг ДНА на воздухе способствует не только росту числа карбоксильных групп, но и появлению лактонных групп [75]. Концентрация последних оказалась равной  $0.27 \text{ нм}^{-2}$ .

В работе [82] предложен метод определения концентрации карбоксильных групп на поверхности частиц ДНА, основанный на образовании ионной связи между карбоксильной поверхностной группой и аминогруппой додециламина [83]. ДНА предварительно обрабатывали смесью концентрированных серной (98 %) и азотной (70 %) кислот (объемное соотношение 3:1) при 140°C в течение 12 часов. Полученная данным методом оценка средней концентрации карбоксильных групп составила  $0.9 \pm 0.1$  ммоль/г.

#### 1.4.3. Электрокинетический потенциал

Электрокинетический потенциал (или  $\zeta$ -потенциал) — потенциал на границе скольжения (рис. 1.5), возникающей при движении заряженной частицы относительно жидкости (явление электрофореза) в дисперсной системе, помещенной во внешнее электрическое поле напряженностью  $E$ . Граница скольжения возникает между слоем противоионов, которые непосредственно контактируют с поверхностью частицы и движутся вместе с ней и противоионами, движущимися противоположно движению частицы под действием внешнего электрического поля.

В случае равномерного слабого внешнего электрического поля существует линейная зависимость между скоростью частицы ( $u_e$ ) и напряженностью внешнего электрического поля

$$u_e = u_e E, \quad (1.34)$$

где  $u_e$  — электрофоретическая подвижность частицы.

По результатам измерения электрофоретической подвижности частиц проводят расчет значения  $\zeta$ -потенциала. Как правило, для этого пользуются различными теориями электрофореза [72], учитывающими характеристики исследуемых дисперсных систем, особенно параметр  $ka$  ( $k$  — обратная дебаевская длина,  $a$  — радиус частицы), объемную и поверхностную проводимости частиц.

В случае монолитных сферических частиц при условиях  $ka \gg 1$ , пренебрежимо малой удельной электропроводности частиц ( $K_p \ll K_v$ , где  $K_p$  — удельная электропроводность частицы,  $K_v$  — удельная электропроводность раствора электролита) для определения значения  $\zeta$ -потенциала ( $\zeta^{Sm}$ ) используют уравнение Гельмгольца-Смолуховского

$$u_e = \frac{\epsilon \epsilon_0}{h} z^{Sm}, \quad (1.35)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость раствора,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\eta$  — динамическая вязкость раствора.

В тех случаях, когда  $ka \ll 1$ , обычно для вычисления значения  $\zeta$ -потенциала ( $\zeta^{Hk}$ ) используют формулу Хюккеля

$$u_e = \frac{2 \epsilon \epsilon_0}{3 h} z^{Hk}. \quad (1.36)$$

Для случаев произвольных значений параметра  $ka$  и отношения удельных электропроводностей материала частицы и раствора  $K'$  ( $K' = K_p / K_v$ ) Д. Генри было предложено следующее выражение для определения значения  $\zeta$ -потенциала ( $\zeta^H$ ) частицы [84]

$$u_e = \frac{2 \epsilon \epsilon_0}{3 h} z^H F(ka, K'), \quad (1.37)$$

где  $F(ka, K') = 1 + 2I[f_1(ka) - 1]$ ,  $I = (1 - K') / (2 + K')$ , а  $f_1(ka)$  — функция Генри.

Позднее Х. Ошима [85] вывел общее выражение для функции  $f_1(ka)$ , которое точно описывает функцию Генри при произвольных значениях параметра  $ka$

$$f_1(ka) = 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{2.5}{ka \{1 + 2 \exp(-ka)\}} \right]^{-3}. \quad (1.38)$$

На рис. 1.6 представлен характер зависимостей функции  $F$  от параметра  $ka$  для трех значений  $K'$ . В случае непроводящих частиц ( $K' = 0$ ) функция

$F(ka, K') = f_1(ka)$ , поэтому наблюдается ее монотонный рост от 1 до 1.5 с ростом величины  $ka$ . В случае же, когда  $K' \gg 1$ , функция  $F \approx 3 - 2f_1$  уменьшается от единицы до нуля при росте значения  $ka$ . В случае изопроводимости дисперсной системы ( $K' = 1$ ) функция  $F = 1$ , т.е. электрофоретическая подвижность частиц не зависит от параметра  $ka$  и описывается уравнением Хюккеля (1.36).

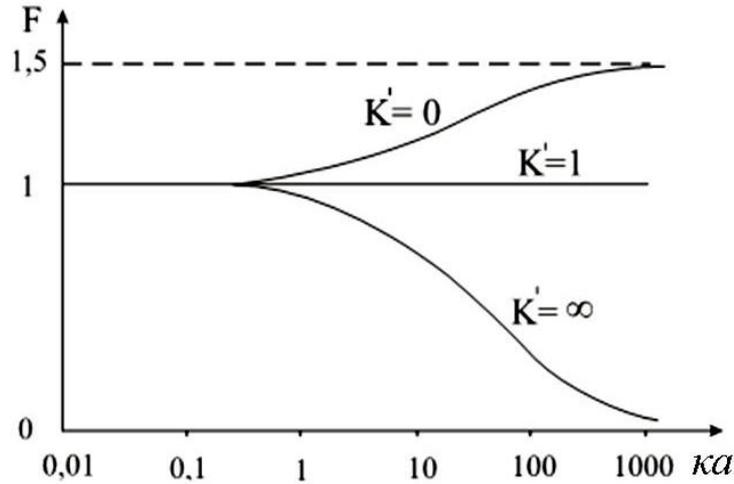


Рис.1.6. Зависимость функции Генри от параметров  $ka$  и  $K'$ .

Теория, предложенная Генри, была разработана для частиц, обладающих достаточно низкими значениями поверхностного заряда и  $\zeta$ -потенциала (меньше 50 мВ). В ней не учитываются поляризационные и релаксационные явления, возникающие в системе при приложении внешнего электрического поля и отклоняющие двойной электрический слой от равновесного состояния. По этой причине формула Генри неприменима в случае более высоких значений  $\zeta$ -потенциала и особенно при  $ka < 0.1$  и  $ka > 100$ .

Единственное приближенное аналитическое выражение, справедливое при произвольных значениях  $ka$  и  $\zeta$ -потенциала, получено в работе [86]

$$u_e = \frac{2 \epsilon \epsilon_0}{3 h} Z^{\text{Oh}} \left[ f_1 - (F Z^{\text{Oh}} / RT)^2 \left( f_2 + \frac{m_+ + m_-}{2} f_3 \right) \right], \quad (1.39)$$

где  $f_1$  — функция Генри,

$$f_2 = \frac{ka[ka + 1.3\exp(-0.18ka) + 2.5]}{2[ka + 1.2\exp(-7.4ka) + 4.8]^3}, \quad (1.40)$$

$$f_3 = \frac{9ka[ka + 5.2\exp(-3.9ka) + 5.6]}{8[ka + 1.55\exp(-0.32ka) + 6.02]^3}, \quad (1.41)$$

где  $m_{\pm}$  — безразмерные подвижности ионов.

Необходимо отметить, что зависимости  $u_e(\zeta)$ , которые представлены выше, применимы в случае сильно разбавленных коллоидных растворов, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц, а сами частицы являются монокристаллическими.

Наиболее детальный анализ решения задачи об электрофорезе частиц с поляризованным ДЭС проведен в работах [72, 87 - 89]. В данных работах представлены теоретические выражения  $u_e(\zeta)$ , которые были получены на основе различных моделей электрофореза с использованием тех или иных ограничений. В наиболее общем виде эта задача решена численным методом, и ее результаты представлены в виде таблиц и графиков, выражающих зависимости безразмерной электрофоретической подвижности частиц от  $\zeta$ -потенциала при различных значениях параметра  $ka$  [90].

В случае ДНА в работах [78, 91 - 93] было показано, что значение  $\zeta$ -потенциала алмазных наночастиц зависит от метода их синтеза, очистки и последующей обработки поверхности. Изменение состава ПФГ существенно влияет на значение  $\zeta$ -потенциала частиц и, тем самым, на свойства самих золь ДНА. Из-за этого электрокинетические свойства ДНА разных производителей отличаются [91]. Так, в случае обработки ДНА смесью азотной и серной кислот  $\zeta$ -потенциал частиц имеет отрицательный знак и может достигать значений 50 - 70 мВ. Как правило, это связывают с ионизацией кислородсодержащих ионогенных ПФГ, таких как карбоксильные, гидроксильные, лактонные группы. В случае же обработки ДНА азотной или соляной кислотой, смесью NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF/HCl или HCl/HNO<sub>3</sub> знак  $\zeta$ -потенциала положителен, а его значение может достигать 50 мВ.

Стоит отметить, что в случае кислотной обработки поверхность ДНА становится гетерогенной, т.е. содержит ионогенные ПФГ разных типов, приводящие к формированию  $\zeta$ -потенциала как положительного, так и отрицательного знака. Вследствие этого возможен случай, когда значение  $\zeta$ -потенциала будет равняться нулю. Так, обработка ДНА раствором азотной кислоты (50%) при 200°C и последующая его очистка от примесей железа соляной кислотой приводит к тому, что в гидрозоль ДНА при рН = 9.5 электрофоретическая подвижность (а, значит, и  $\zeta$ -потенциал) частиц равна нулю [29].

Термическая обработка ДНА в атмосфере воздуха приводит к уменьшению значения изначально положительного  $\zeta$ -потенциала, причем с увеличением температуры и времени отжига уменьшение значения  $\zeta$ -потенциала происходит вплоть до смены его знака на противоположный [45, 94]. Это связано с насыщением поверхности кислородсодержащими (в частности, карбоксильными) функциональными группами, диссоциирующими в воде по кислотному типу. В предельном случае такая модификация поверхности приводит к сдвигу изоэлектрической точки в сильнокислую область (рН < 2) [45].

Существует и обратный случай, когда поверхность частиц ДНА модифицируют группами, способствующими образованию положительного  $\zeta$ -потенциала. Так, например, отжиг ДНА в потоке водорода при температуре 600°C, как было сказано ранее, приводит к удалению кислородсодержащих групп с насыщением поверхности углеводородными группами [26], наличие которых, в свою очередь обычно связывается с положительным поверхностным зарядом частиц и, соответственно, положительным  $\zeta$ -потенциалом при контакте с водой [71].

## 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 НФУ раствором азотной кислоты (50 - 67 %) под повышенным давлением (80 - 100 атм.) (образец ДНА **Z0<sub>indust</sub>**).

Наноалмаз **Z0<sub>indust</sub>** дополнительно подвергался очистке раствором соляной кислоты от металлических примесей и растворами HF и HBr от инертных примесей. После очистки наноалмаз многократно промывался от остаточных кислот деминерализованной водой (образец ДНА **Z0**).

Гидрозоли наноалмаза **Z0** были получены путем диспергирования навески в деминерализованной воде (концентрация наноалмаза составляла 1.0 вес. %). Диспергирование проводилось посредством ультразвукового облучения гидрозоля на частоте 22.1 кГц в течение времени, необходимого для поглощения гидрозодем удельной энергии 200 Дж/г.

Приготовление гидрозолей деагломерированного ДНА проводилось по методике, описанной в работе [27]. Порошок ДНА **Z0** подвергался отжигу на воздухе при 420°C в течение 6 часов. Далее проводилось диспергирование навески отожженного ДНА в деминерализованной воде посредством ультразвукового облучения на частоте 22.1 кГц в течение времени, необходимого для поглощения гидрозодем удельной энергии 200 Дж/г. После диспергирования полученный гидрозоль подвергался центрифугированию с ускорением  $1.8 \cdot 10^4$  g в течение 40 минут (на центрифуге Sigma 6-16) с целью осаждения остаточных агломератов. Полученный после центрифугирования гидрозоль ДНА (образец ДНА **Z-**) содержал отдельные алмазные частицы размером 4 - 5 нм.

## 2.2. Методы исследования

### 2.2.1. Метод динамического рассеяния света

Анализ размеров частиц в гидрозолях исследуемых образцов осуществлялся с помощью метода динамического рассеяния света. Метод динамического рассеяния света (ДРС) основан на анализе происходящих во времени флуктуаций интенсивности излучения, рассеянного на коллоидных частицах, макромолекулах или полимерах в жидких средах [95]. Причиной возникновения флуктуаций является интерференция рассеянного света от отдельных частиц, относительное положение и взаимная ориентация которых меняется со временем в результате их броуновского движения. Частота флуктуаций зависит от скорости движения частиц. В свою очередь скорость движения (а точнее, коэффициент поступательной диффузии) частиц при их броуновском движении зависит от их размеров

$$D_T = \frac{k_B T}{A \eta R}, \quad (2.1)$$

где  $D_T$  — коэффициент поступательной диффузии частицы,  $R$  — гидродинамический радиус частицы,  $\eta$  — вязкость жидкости при заданной температуре  $T$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $A$  — форм-фактор частицы. Для сферических частиц  $A = 6\pi$ . Данное выражение носит название Эйнштейна-Стокса.

Исходя из результатов изменения интенсивности рассеянного света в процессе проведения эксперимента, рассчитывают ее автокорреляционную функцию

$$G^{(2)}(t_d) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I(t_i) I(t_i - t_d) = \langle I(t) I(t - t_d) \rangle, \quad (2.2)$$

где  $N$  — количество измерений интенсивности  $I(t)$ ,  $t_d$  — временной промежуток между соседними измерениями. Угловыми скобками обозначено усреднение по времени.

Экспериментально  $G^{(2)}(t_d)$  определяется путем записи  $I(t)$  во временных интервалах, более коротких, чем типичные времена ее флуктуаций. В случае разбавленных золь монодисперсных частиц сферической формы функция  $G^{(2)}(t_d)$  может быть записана как

$$G^{(2)}(t_d) = \langle I \rangle^2 + f \cdot e^{-2\Gamma t_d}, \quad (2.3)$$

где  $f$  — приборная постоянная,  $\Gamma$  — величина, обратная времени затухания корреляции  $\tau$ .  $G^{(2)}(t_d)$  нормируют путем деления на  $\langle I \rangle^2$ .

Для систем мелких частиц сферической формы с гауссовым распределением их по размерам применимо уравнение Зигерта, связывающее корреляционные функции первого и второго порядков

$$G^{(2)}(t_d) = 1 + a |G^{(1)}(t_d)|^2, \quad (2.4)$$

где  $a$  — поправочный коэффициент, зависящий от геометрии прибора и особенностей детектора. Первый член в уравнении (2.4) отвечает за корреляцию сигнала в дисперсионной среде. Второй член непосредственно связан с корреляцией интенсивности рассеянного на частицах излучения.

Нормированная автокорреляционная функция напряженности рассеянного света в случае системы монодисперсных сфер

$$G^{(1)}(t_d) = G_0 e^{-\Gamma t_d}, \quad (2.5)$$

$$\Gamma = \frac{1}{t} = D_T q^2, \quad (2.6)$$

где  $q$  — абсолютное значение разности волновых векторов падающего и рассеянного излучений, определяемое выражением

$$q = \frac{4pn}{l} \sin\left(\frac{q}{2}\right), \quad (2.7)$$

где  $n$  — показатель преломления дисперсионной среды,  $\lambda$  — длина волны падающего на образец излучения,  $\theta$  — угол между падающим на образец излучением и детектором.

В случае же систем полидисперсных сфер автокорреляционная функция первого порядка

$$G^{(1)}(t_d) = G(\Gamma_1)e^{-\Gamma_1 t_d} + G(\Gamma_2)e^{-\Gamma_2 t_d} + G(\Gamma_3)e^{-\Gamma_3 t_d} + \dots = \sum_{i=1}^m G(\Gamma_i)e^{-\Gamma_i t_d}, \quad (2.8)$$

где суммирование проводится по всем  $m$  сортам (отличающихся размерами) частиц,  $G(\Gamma_i)$  — нормированная функция распределения скоростей затухания корреляции для частиц сорта  $i$ . В случае, когда  $\Gamma_{i+1} - \Gamma_i = \Delta\Gamma \rightarrow 0$ , функция  $G^{(1)}(t_d)$

$$G^{(1)}(t_d) = \int_0^{\infty} G(\Gamma)e^{-\Gamma t_d} d\Gamma, \quad (2.9)$$

$$\int_0^{\infty} G(\Gamma) d\Gamma = 1. \quad (2.10)$$

Уравнение (2.8) относится к классу линейных преобразований Лапласа, которые, как известно, плохо обусловлены. При наличии любого шума возможно возникновение различных решений для функциональной формы  $G(\Gamma)$ . Такая особенность может привести к не повторяемости результатов измерения.

Существует множество подходов к решению данной задачи [96]. Остановимся на одном из них, который реализован в анализаторе Zetasizer Nano ZS, — методе полуинвариантов (кумулянтов) [97]. Он основан на разложении натурального логарифма функции  $G^{(1)}(t_d)$  в ряд по центральным моментам

$$\begin{aligned} \ln|a_0 G^{(1)}(t_d)| &= a_0 - \langle \Gamma \rangle t_d + \frac{m_2}{2!} t_d^2 - \frac{m_3}{3!} t_d^3 + \frac{m_4 - 3m_2^2}{4!} t_d^4 - \dots = \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} K_m(\Gamma) (-t_d)^m / m!, \end{aligned} \quad (2.11)$$

где  $a_0$  — постоянная,  $m_m$  —  $m$ -й центральный момент,  $K_m$  —  $m$ -й полуинвариант.  $K_1 = m_1 = 0$ ,  $K_2 = m_2$ ,  $K_3 = m_3$  и  $K_4 = m_4 - 3m_2^2$  и т.д. Здесь  $\langle \Gamma \rangle$  — т. н.  $z$ -среднее значение ширины корреляционной функции, с помощью которого находится среднее значение размера всех частиц в растворе

$$\langle \Gamma \rangle = \int_0^{\infty} \Gamma G(\Gamma) d\Gamma. \quad (2.12)$$

Значение  $i$ -го центрального момента

$$m_i = \int_0^{\infty} (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^i G(\Gamma) d\Gamma. \quad (2.13)$$

На практике обычно удается уверенно получать только первые два момента, при этом необходимо ограничивать диапазон  $t_d$  таким образом, чтобы можно было пренебречь членами более высоких порядков.

В работе [98] было показано, что

$$\langle \Gamma \rangle = \langle D_T \rangle q^2, \quad (2.14)$$

значение второго центрального момента

$$m_2 = \left( \langle D_T^2 \rangle - \langle D_T \rangle^2 \right) q^2, \quad (2.15)$$

в случае бесконечно разбавленных коллоидных растворов.

Показатель дисперсности коллоидных частиц

$$P = \frac{m_2}{\langle \Gamma \rangle^2} = \frac{\langle D_T^2 \rangle - \langle D_T \rangle^2}{\langle D_T \rangle^2}. \quad (2.16)$$

Измерения распределений частиц по размерам в гидрозолях исследуемых образцов осуществлялись с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern Instruments (Англия). Перед каждым измерением проводилось термостатирование измерительной кюветы с исследуемым гидрозолем при температуре 25°C. В качестве источника когерентного монохроматического излучения использовался He-Ne лазер с длиной волны испускаемого света 632.8 нм. Детектирование интенсивности рассеянного на образцах излучения осуществлялось с помощью фотоэлектронного умножителя, расположенного под углом 173° к источнику (детектировалась интенсивность обратного светорассеяния).

### 2.2.2. Метод доплеровского электрофореза

Измерения электрофоретической подвижности  $u_e$  частиц ДНА осуществлялось методом доплеровского электрофореза. Измерение скорости движения (электрофоретической подвижности) заряженных частиц в жидкостях методом ДРС производится с использованием эффекта Доплера, проявляющегося в появлении частотного сдвига модулируемого излучения после его рассеяния на движущихся частицах относительно опорного сигнала. Приложение внешнего переменного электрического поля к ячейке с коллоидным раствором приводит частицы в движение, инициируя флуктуации интенсивности рассеянного на них излучения. Частота этих флуктуаций пропорциональна скорости частиц. Сравнение интенсивности рассеянного излучения с интенсивностью опорного пучка позволяет определить частотный сдвиг, связанный с движением частиц.

Помимо использования частотного анализа рассеянного света применяют фазовый анализ, определяющий сдвиг фазы рассеянного излучения. Смещение по фазе также пропорционально скорости частиц. Фазовый сдвиг определяется по разности фаз рассеянного на частицах излучения с опорного пучка. Фазовый анализ позволяет точно определить скорость частиц даже при наличии других эффектов, которые не связаны с электрофорезом, например, из-за теплового дрейфа, возникающего при нагревании образца. Дело в том, что характер фазового сдвига, связанного с действием электрического поля, известен заранее. Поэтому существует возможность выявления влияния других эффектов на рассеянное излучение.

Измерения электрофоретической подвижности  $u_e$  частиц ДНА в водных растворах 0.0001, 0.001 и 0.01 М КСl при различных значениях рН растворов были проведены с помощью прибора Zetasizer Nano ZS. Перед каждым измерением осуществлялось термостатирование измерительной ячейки с исследуемым раствором при температуре 25°C.

### 2.2.3. Метод кислотно-основного потенциометрического титрования

Удельный поверхностный заряд исследуемых частиц ДНА определялся методом кислотно-основного потенциометрического титрования [63, 73, 99, 100]. Суть метода заключается в титровании водных коллоидных растворов (гидрозолей) частиц растворами, содержащими потенциалопределяющие ионы. В случае растворов ДНА такими ионами являются ионы  $H^+$  и  $OH^-$ .

В раствор фонового электролита ХУ концентрацией  $c_{ХУ}$  добавляют определенные объемы ( $\Delta V$ ) растворов кислоты НУ или щелочи ХОН концентраций  $c_{НУ}$  и  $c_{ХОН}$  соответственно, следя при этом за изменением рН раствора. Далее проводят аналогичное титрование раствора фонового электролита после добавления к нему определенного количества исследуемых частиц. После этого проводят сравнение зависимостей  $pH(\Delta V)$  для исходного раствора без частиц и раствора с частицами. Зависимости  $pH(\Delta V)$  называют кривыми титрования. По разностям объемов добавленных растворов кислоты и щелочи, при которых в обоих титруемых растворах достигаются одинаковые значения рН, определяют количества адсорбированных частицами соответствующих потенциалопределяющих ионов. При известной удельной площади поверхности частиц ( $s_0$ ) определяют поверхностные избытки ионов

$$\Gamma_{НУ} = \frac{c_{НУ} (\Delta V_2 - \Delta V_1)}{ms_0}, \quad \Gamma_{ХОН} = \frac{c_{ХОН} (\Delta V_2 - \Delta V_1)}{ms_0}, \quad (2.17)$$

где  $m$  — масса частиц в растворе фонового электролита,  $\Delta V_1$  и  $\Delta V_2$  — объемы добавленных растворов кислоты/щелочи в растворы фонового электролита без частиц и с частицами соответственно. Используя полученные значения  $\Gamma_{НУ}$  и  $\Gamma_{ХОН}$ , вычисляют удельный поверхностный заряд частиц ( $\sigma_0$ ) и количество ионизированных функциональных групп на поверхности одной частицы ( $N_p$ )

$$s_0 = F(\Gamma_{НУ} - \Gamma_{ХОН}), \quad (2.18)$$

$$N_p = N_A S_p (\Gamma_{НУ} - \Gamma_{ХОН}), \quad (2.19)$$

где  $F$  — постоянная Фарадея (96485 Кл/моль),  $N_A$  — число Авогадро,  $S_p$  — площадь поверхности одиночной частицы.

Если наблюдается пересечение кривых титрования исследуемого коллоидного раствора при различных концентрациях фонового электролита в одной общей точке пересечения (ОТП), в которой  $\Gamma_{\text{НУ}} = \Gamma_{\text{ХОН}}$ , то согласно выражению (2.18)  $\sigma_0 = 0$ , и такая точка называется точкой нулевого заряда (ТНЗ). При этом все кривые семейства  $\sigma_0(\text{pH})$ , различающиеся значениями  $c_{\text{ХУ}}$ , имеют ОТП ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ), расположенную на оси абсцисс. В пособии А.Н. Жукова [73] говорится, что такое определение  $\sigma_0$  и ТНЗ является условным [101] и требует модельных представлений, ибо потенциметрическое титрование позволяет определить только разность  $\Gamma_{\text{НУ}} - \Gamma_{\text{ХОН}}$ , но не абсолютные значения  $\Gamma$ , т.к., например, нельзя отличить то, что положительные (отрицательные) значения  $\sigma_0$  увеличиваются в результате адсорбции (десорбции) НУ, а не десорбции (адсорбции) ХОН. Только в том случае, если фоновый электролит индифферентный, т.е. ионы входят в состав только диффузной части ДЭС частиц, ОТП строго соответствует ТНЗ. Если же имеет место специфическое взаимодействие (связывание) этих ионов с поверхностью, то кривые  $\sigma_0(\text{pH})$  также могут иметь ОТП, но эта точка не есть ТНЗ. При преимущественной специфической адсорбции катиона эта точка находится в области  $\sigma_0 > 0$ , а аниона  $\sigma_0 < 0$ , и с увеличением  $c_{\text{ХУ}}$  в первом случае pH смещается в кислую область, а во втором – в щелочную.

Кислотно-основное потенциметрическое титрование гидрозолей ДНА проводили следующим образом. В ячейку для титрования помещали 20 мл приготовленного гидрозоля ДНА с заданными значениями объемной доли частиц ( $p$ ) и концентрации фонового электролита KCl ( $c$ ), который титровали путем добавления 0.02 М растворов КОН или HCl порциями  $\Delta V = 5 - 100$  мкл в зависимости от желаемого интервала изменения pH. Измерение pH и добавление следующей порции титранта проводили каждые 3 мин. Титрование проводили при температуре 20 - 21°C, постоянство которой обеспечивали

термостатированием измерительной ячейки. Для измерений рН использовали иономер И-160 (Гомельский завод измерительных приборов, Белоруссия) и  $H^+$ -чувствительный комбинированный стеклянный электрод ЭСЛ-43-07.

Зависимости удельного поверхностного заряда частиц и числа ионизованных функциональных групп на поверхности одной частицы от рН раствора рассчитывали с использованием выражений (2.17) - (2.19).

#### 2.2.4. Метод кондуктометрии

Для определения удельной электропроводности  $K_p$  частиц при различных значениях рН и концентрации фонового электролита в коллоидных растворах использовался метод кондуктометрического титрования.

Максвеллом и Вагнером [102, 103] была разработана ставшая уже классической теория диэлектрической проницаемости и электропроводности гетерогенных систем, состоящих из двух и более фаз. В рамках данной теории рассматривается эффект поляризации, возникающей в слоистых и сферических включениях под действием внешнего электрического поля.

Согласно теории Максвелла-Вагнера, относительная электропроводность сильно разбавленного коллоидного раствора непроводящих сферических частиц линейно зависит от их объемной доли  $p$

$$\frac{K}{K_v} = 1 - \frac{3}{2} p, \quad (2.20)$$

где  $K$  — удельная электропроводность коллоидного раствора частиц с фоновым электролитом заданной концентрации,  $K_v$  — удельная электропроводность раствора этого электролита.

В случае проводящих частиц зависимость относительной электропроводности также линейно зависит от объемной доли частиц в растворе

$$\frac{K}{K_v} = 1 + 3 \frac{K_p - K_v}{2K_v + K_p} p, \quad (2.21)$$

Из ур. (2.21) видно, что при условии  $K_p \gg K_v$  наклон прямой имеет предельное значение  $\operatorname{tg} a = 3$ .

Теория Максвелла-Вагнера не применима в случае наноразмерных включений, когда размер области экранирования заряда (дебаевский радиус  $\kappa^{-1}$ ) сопоставим с радиусом самого включения. В случае таких систем для нахождения удельной электропроводности частиц в золях, как правило, используют выражение, полученное Стритом [104]

$$\frac{K}{K_v} = 1 + \frac{3}{2} p \left( \frac{K_p}{K_v} - 1 \right). \quad (2.22)$$

Для учета поверхностной проводимости частиц ( $K_s$ ) О'Конским [105] была введена эффективная электропроводность

$$K_p' = K_p + \frac{2K_s}{a}, \quad (2.23)$$

где  $a$  — радиус частицы.

Кондуктометрическое титрование гидрозолей ДНА проводили следующим образом. В ячейку для титрования помещали 20 мл приготовленного гидрозоля ДНА с заданными значениями объемной доли частиц ( $p$ ) и концентрации фонового электролита КСl ( $c$ ), который титровали путем добавления 0.02 М растворов КОН или НСl порциями  $\Delta V = 5 - 100$  мкл до необходимого значения рН. После этого проводили измерения удельной электропроводности образца в капиллярной ячейке U-образной формы с заранее определенной константой ячейки на анализаторе Zetasizer Nano ZS. Для определения относительной электропроводности гидрозолей ДНА использовали раствор, полученный после удаления частиц ДНА из исходного гидрозоля. Данный процесс проводился методом центрифугирования на центрифуге Sigma 6-16 (с ускорением  $1.8 \cdot 10^4$  g в течение нескольких часов) с последующей декантацией жидкой фазы. В случае неполного осаждения частиц процедура центрифугирования повторялась. Измерения проводили при действующем напряжении внешнего электрического поля 3 В и частоте 500 Гц. Перед из-

мерениями проводили термостатирование измерительной ячейки в течение 2 минут при температуре 25 °С.

#### *2.2.5. Адсорбционно-структурный анализ*

Для исследования удельной поверхности частиц ДНА использовался метод адсорбции азота поверхностью исследуемого объекта. Использование адсорбционных методов позволяет находить термодинамические характеристики адсорбционного равновесия (например, теплоту и энтропию адсорбции), а также исследовать геометрические параметры адсорбента: величину удельной поверхности, объем пор и распределение пор по размерам, характерные для данного материала [106, 107].

В работе использовался статический весовой метод адсорбции. Измерения проводились на анализаторе Micromeritics ASAP 2020. В качестве адсорбтива использовался азот. Исследуемый образец ДНА (сухой порошок) массой  $m = 0.3$  г предварительно прогревался в вакууме при температуре 200°С с целью десорбции присутствующих на его поверхности адсорбатов до установления постоянства массы образца. После охлаждения образца до температуры кипения жидкого азота (77 К) проводилось измерение массы образца при постепенном повышении давления азота в камере до значения давления насыщенного газа, а затем и при его понижении вплоть до исходного значения вакуума. Т.о., были получены изотермы адсорбции-десорбции азота исследуемых образцов.

Удельная поверхность исследуемых порошков ДНА определялась методом анализа изотерм адсорбции на основе модели Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [107]. Исходя из полученных изотерм адсорбции-десорбции азота, осуществлялся расчет объемного распределения пор по размерам с помощью метода Баррета-Джойнера-Халенды.

### *2.2.6. Рентгеновская фотоэлектронная и абсорбционная спектроскопии*

Состав поверхности образцов ДНА исследовался методами рентгеновской фотоэлектронной и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (РФЭС и РАС). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия основана на явлении фотоэффекта [108]. Важной особенностью данного метода является малая глубина выхода фотоэлектронов (она не превышает 10-15 атомных слоев) [109]. Вследствие этого, из полученных фотоэлектронных спектров удается извлечь информацию о природе химических связей, присутствующих на поверхности изучаемых объектов, а также о структуре самой поверхности.

Чтобы не загрязнять образец в процессе его исследования, а также для сохранения энергии испускаемых с образца электронов, измерения фотоэлектронных спектров проводят в условиях высокого вакуума ( $10^{-10}$  торр).

Измерения спектров РФЭС и РАС исследуемых образцов ДНА проводились с использованием синхротронного излучения на высоковакуумной экспериментальной станции на канале “Российско-германская лаборатория BESSY-II” (Берлин, Германия) [110]. Перед измерением спектров образцы выдерживали при температуре 250 °С в высоком вакууме ( $10^{-10}$  торр) в течение 1 часа для очистки от компонентов, адсорбированных из атмосферы. В качестве образцов использовали тонкие слои ДНА на кремниевых подложках, нанесенные аэрозольным распылением гидрозолей ДНА [111]. Отжиг образцов осуществляли при температурах 450 и 700°С в течение 1 часа.

### *2.2.7. ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием*

Состав поверхностных функциональных групп образцов ДНА исследовался методом ИК-спектроскопии. Методы инфракрасной спектроскопии являются наиболее распространенными методами анализа состава и структуры молекулярных соединений, а также состава функциональных групп на по-

верхности дисперсных систем, к которым, в частности, относятся детонационные наноалмазы.

Регистрация ИК-спектров поглощения проводилась на ИК-Фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-08» фирмы «Люмэкс» (Санкт-Петербург, Россия). Навеска порошка исследуемого образца ДНА смешивалась с избытком KBr, после чего производилось прессование таблеток из полученной смеси. Для приготовления таблеток использовали KBr фирмы Pike Technologies.

#### *2.2.8. Просвечивающая электронная микроскопия*

Для анализа структуры и формы частиц ДНА применялся метод просвечивающей электронной микроскопии. Структура частиц изучалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100F (JEOL, Япония). Образцы ДНА для исследования данным методом изготавливались путем высушивания гидрозоля ДНА на поверхности медной сетки для электронной микроскопии с диаметром отверстий 100 мкм. В отверстиях сетки была предварительно сформирована графеновая мембрана по методу, изложенному в работе [112]. На мембрану помещали каплю гидрозоля исследуемого образца с концентрацией 0.03 вес. %, после чего каплю высушивали.

## Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

### 3.1. Механизм деагломерации частиц ДНА

С помощью метода динамического рассеяния света были получены распределения частиц ДНА Z0 по размерам в гидрозоль (рис. 3.1а). Средний размер агрегатов составил 80 - 100 нм. После осаждения данных агрегатов путем центрифугирования исходного гидрозоля с ускорением  $1.8 \cdot 10^4$  g в течение 40 минут (стандартный режим, используемый в технологии получения гидрозоль свободных 4 - 5 нм частиц ДНА [27]) в надосадочной жидкости были обнаружены агрегаты, средний размер которых составляет 15 - 25 нм (рис. 3.1б). Стоит отметить, что их концентрация не превышает 0.1 вес. % (при концентрации частиц в исходном гидрозоле 1.0 вес. %). Причина, по которой отсутствует пик от мелких агрегатов в распределении частиц в исходном гидрозоле (рис. 3.1а), обсуждается в пункте 3.2 данной главы.

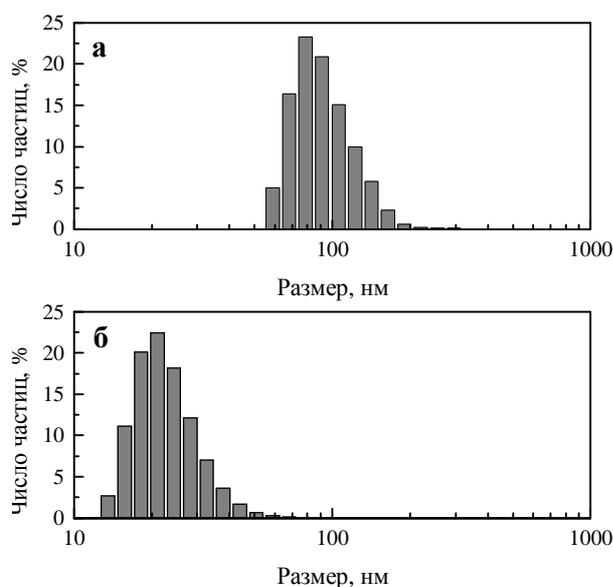


Рис. 3.1. а) Распределение частиц ДНА Z0 по размерам в исходном гидрозоле. б) Распределение частиц ДНА Z0 по размерам после центрифугирования исходного гидрозоля с ускорением  $1.8 \cdot 10^4$  g в течение 40 минут.

Таким образом, образец ДНА Z0 представляет собой прочные агломераты, размеры которых лежат в области от 10 до 200 нм, состоящие из монокристаллических алмазных частиц размером 4 - 5 нм.

Анализ ПЭМ изображений, полученных от образца ДНА Z0, размещенного на графеновой мембране, показывает, что алмазные наночастицы имеют форму, которая варьируется от правильного усеченного октаэдра до тел с существенным различием относительных размеров разных граней (рис. 3.2). При этом грани усеченных октаэдров соответствуют кристаллическим плоскостям  $\{100\}$  и  $\{111\}$ . Представленное изображение также отчетливо демонстрирует наличие у частиц ДНА выраженных ребер и вершин. Причиной частичной сглаженности последних следует считать присутствие вблизи поверхности алмазных кристаллитов слоя атомов с искаженной длиной связей, сохраняющих состояние  $sp^3$  гибридизации.

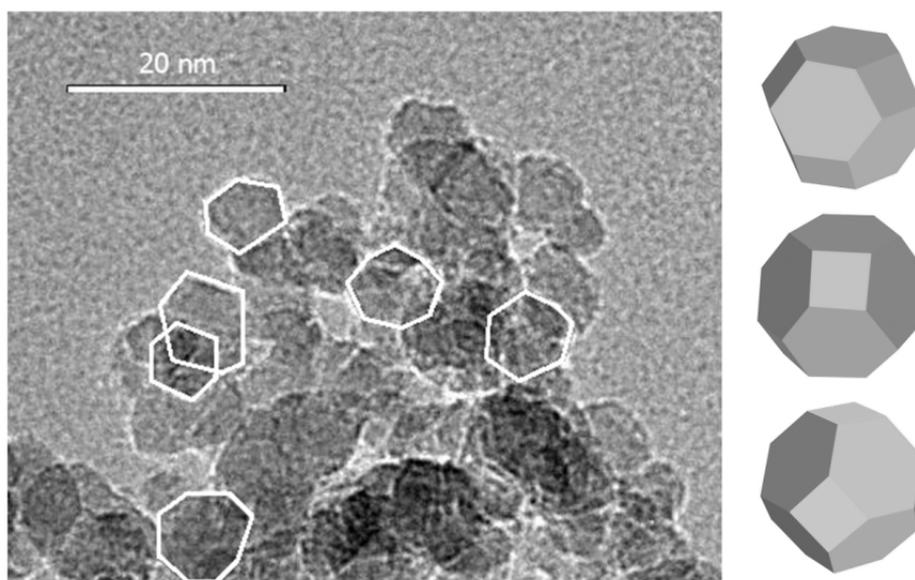


Рис. 3.2. ПЭМ изображение тонкого слоя частиц ДНА Z0, помещенных на графеновую мембрану. Белыми линиями выделены контуры отдельных частиц.

На рис. 3.3а представлены изотермы адсорбции-десорбции азота, полученные на образцах порошков ДНА до (образец Z0) и после термической де-

агломерации, 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 открытой и доступной для адсорбции азота, а разрушение прочных связей внутри последних после термообработки на воздухе мало влияет на величину удельной поверхности ДНА.

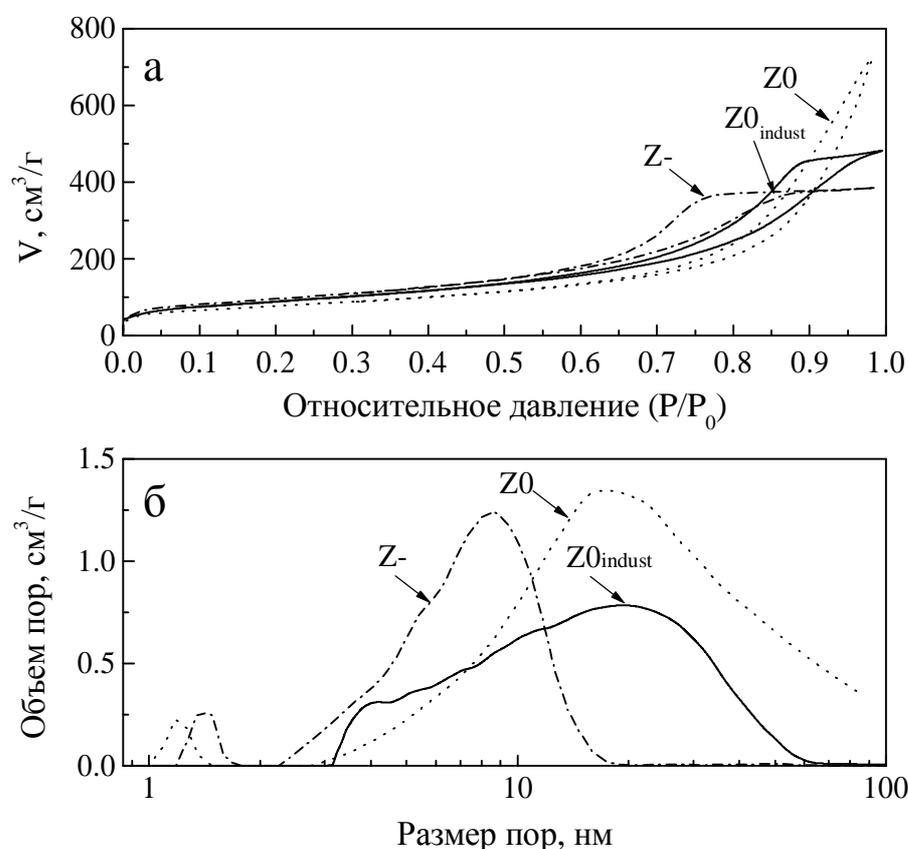


Рис. 3.3. а) Изотермы адсорбции-десорбции азота для порошков ДНА Z0<sub>indust</sub> и Z0; б) Рассчитанные зависимости суммарного объема пор от их размера для данных образцов ДНА.

На рис. 3.3б представлены данные определения размера пор в агломератах, полученные с помощью анализа изотерм адсорбции-десорбции. Наличие пор с характерным размером 1.2 нм в образцах ДНА Z0 и Z– позволяет связать их с неплотной упаковкой взаимно развернутых ограниченных кристаллических частиц ДНА, образующих как первичные агломераты, так и вторичные агрегаты. Отметим, что в промышленных образцах, не прошедших стадию дополнительной очистки и содержащих значительное количество примесей, распределенных по поверхности частиц ДНА (кривая Z0<sub>indust</sub> на рис. 3.3б) поры размером 1.2 нм не наблюдаются, а удельная поверхность находится вблизи значения 230 м<sup>2</sup>/г. При этом среднее значение размера прочных агломератов в таких образцах составляет не менее 100 нм. По мере уменьшения содержания примесей от 1.6 до 0.05 вес. % при очистке ДНА размер прочных агломератов уменьшается до величины 15 нм [113]. Таким образом, примеси в относительно высоких концентрациях могут играть роль связующего, повышающего прочность агломератов.

На основании данных просвечивающей электронной микроскопии и адсорбционно-структурного анализа предложена соответствующая модель строения первичных агломератов ДНА (рис. 3.4). Ее особенностью является соединение кристаллических частиц в точках, соответствующих контакту вершин с гранями, взаимному контакту ребер и линий контакта ребер с гранями с образованием пор размером 1.2 нм между частицами. Образование подобных структур хорошо известно из коллоидной химии и наблюдается, как правило, при удалении растворителя из коллоидных систем с твердыми частицами [114]. В условиях детонационного синтеза наноалмаза указанный процесс формирования первичных агломератов, сопровождающийся возникновением sp<sup>3</sup> связей между частицами в точках соприкосновения, по видимому, происходит на стадии адиабатического охлаждения продуктов детонации.

Агломерат размером 15 – 25 нм

Агломерат размером 60 – 150 нм

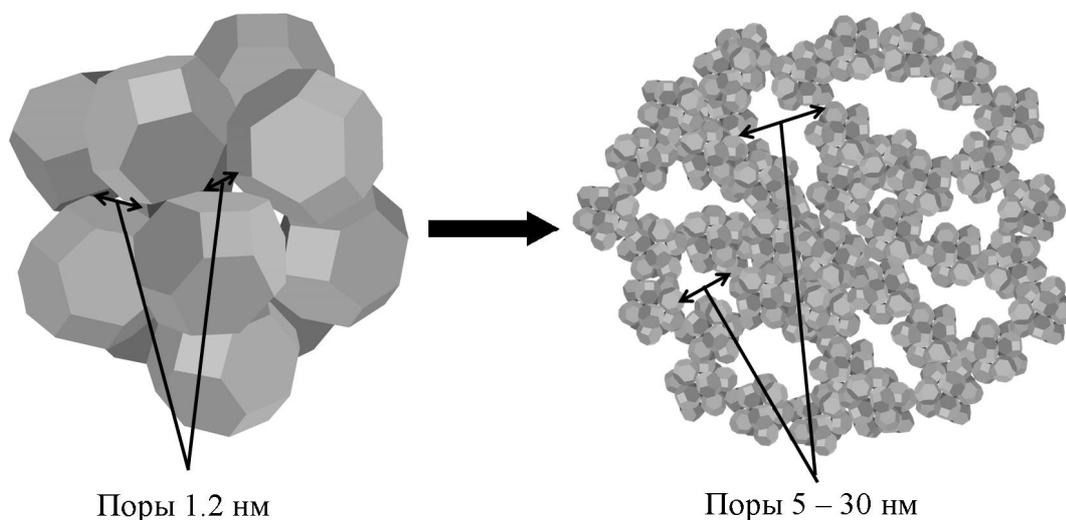


Рис. 3.4. Схематическое изображение структуры мелких (слева) и крупных (справа) агломератов ДНА.

Известно, что разрушение агломератов ДНА наступает после их термического отжига в атмосфере водорода [26] или воздуха [27]. При этом минимальная температура отжига составляет 420 - 450°C. В случае отжига на воздухе данная температура является предельно допустимой, т.к. при более высоких температурах начинается процесс окисления самого алмаза кислородом воздуха. С целью определения влияния температуры на процесс разрушения/ослабления фазовых контактов между частицами был проведен отжиг агломератов ДНА Z0 в вакууме ( $10^{-10}$  торр) при 450 и 700°C в течение 1 часа. Исходный же образец прогревался до температуры 250 °C в течение 1 часа с целью десорбции примесных компонентов с поверхности образца. На рис. 3.5 представлены спектры РФЭС C1s линии и РАС вблизи СК края поглощения образца ДНА Z0 до и после отжига в вакууме при указанных температурах. Отжиг данных агломератов приводит к увеличению содержания  $sp^2$ -гибридизированных атомов на поверхности частиц ДНА. Стоит отметить, что 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 так же и в областях контакта ограниченных кристаллических алмазных частиц, составляющих агломераты.

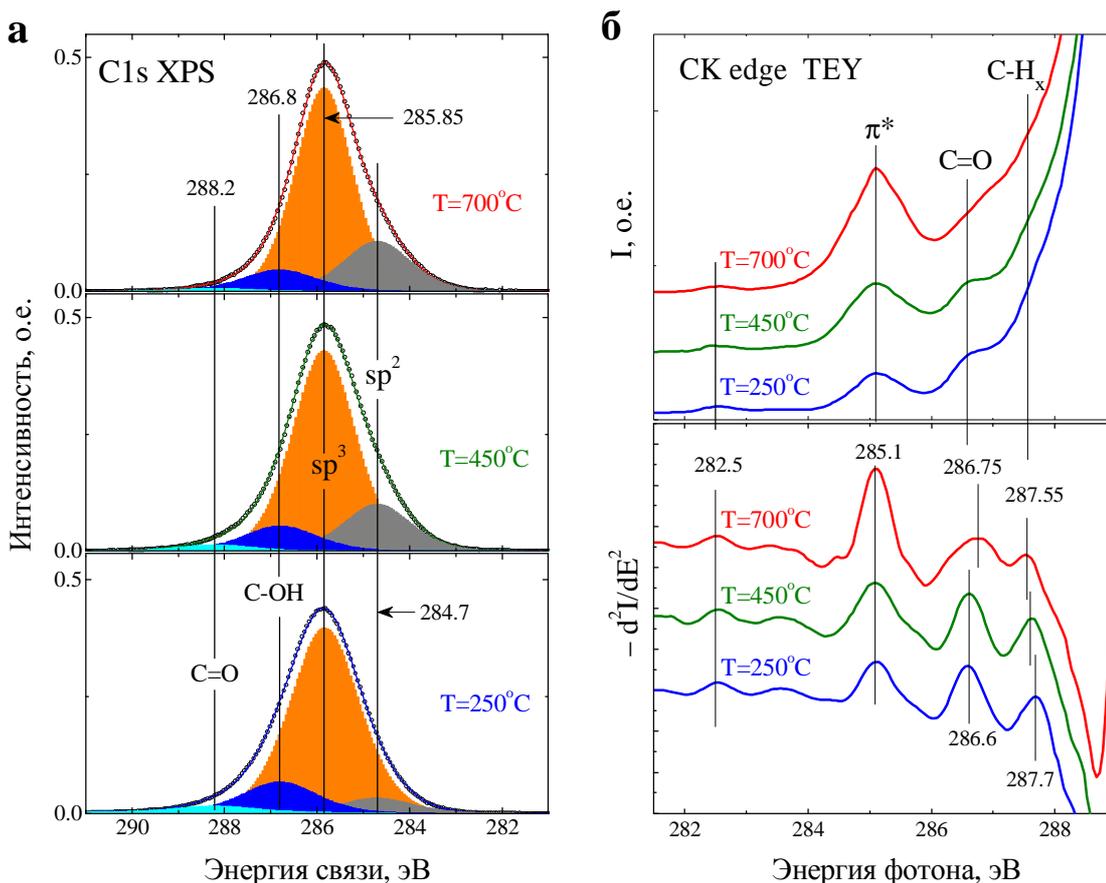


Рис. 3.5. а) Спектры РФЭС линий C1s образца ДНА Z0 до (синяя кривая) и после термообработки в вакууме при  $450^\circ\text{C}$  (зеленая кривая) и  $700^\circ\text{C}$  (красная кривая) в течение 1 часа. Энергия возбуждающего излучения  $\hbar\omega = 450$  эВ; б) РАС спектры вблизи СК края поглощения этого образца до и после термообработки в вакууме. Цвет кривых соответствует температурам, аналогично спектрам РФЭС на панели (а).

Совпадение значения температуры  $T = 450^\circ\text{C}$  и 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.

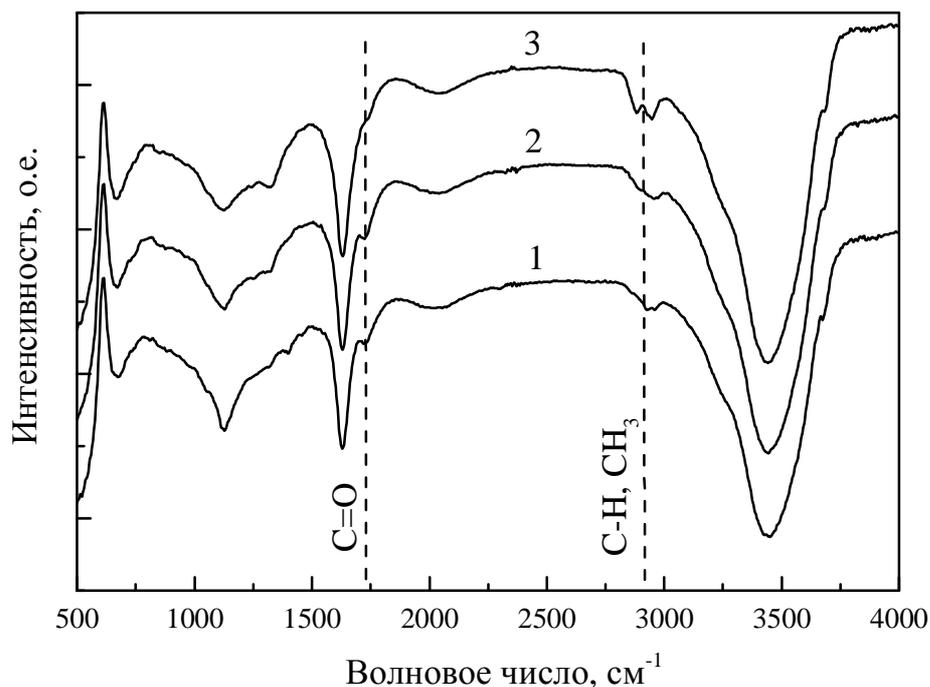


Рис. 3.6. ИК-спектры образца ДНА Z0 до (кривая 1) и после термообработки в вакууме при 450°C (кривая 2) и 700°C (кривая 3).

Из РФЭС спектров видно, что отжиг агломератов ДНА Z0 в вакууме при 450°C слабо влияет на состав ПФГ. Этот факт подтверждается данными, полученными методом ИК-спектроскопии (рис. 3.6, кривые 1 и 2). На ИК-спектре образца ДНА Z0 до его отжига в вакууме (рис. 3.6, кривая 1) наблюдаются полосы поглощения при 1736 см<sup>-1</sup>, связанные с валентными колебаниями С=О связей в составе карбоксильных групп (–COOH), циклических кетонных групп (>C=O), а также сложных эфиров (–O–C=O). Полоса 2969 см<sup>-1</sup> связана с колебаниями С–Н связей в составе углеводородных групп (–С–Н<sub>х</sub>). На всех ИК-спектрах ДНА наблюдаются полосы адсорбированной воды (1650 и 3450 см<sup>-1</sup>). Присутствие адсорбированной воды не позволяет однозначно установить наличие гидроксильных групп на поверхности частиц (≡С–ОН). Отжиг ДНА Z0 в вакууме при 450°C в течение 3 часов (рис. 3.6, кривая 2) приводит к смещению полосы колебаний С=О связей из 1736 см<sup>-1</sup> в

1728  $\text{cm}^{-1}$ , что указывает на незначительное изменение состава кислородсодержащих групп на поверхности частиц в процессе отжига. Вероятно, данное смещение возникает из-за частичной десорбции карбоксильных групп. Полосы, связанные с колебаниями углеводородных групп, не изменились.

Существенные изменения состава ПФГ наблюдаются лишь после отжига ДНА в вакууме при 700°C (рис. 3.6, кривая 3) в течение 3 часов. Интенсивность полосы, связанной с колебаниями C=O связей, значительно ослабевает, при этом более интенсивно проявляются полосы, связанные с колебаниями углеводородных групп (2947 и 2885  $\text{cm}^{-1}$ ). Таким образом, отжиг в вакууме может приводить к существенному изменению состава ПФГ частиц ДНА: десорбции карбонилсодержащих групп с образованием углеводородных групп.

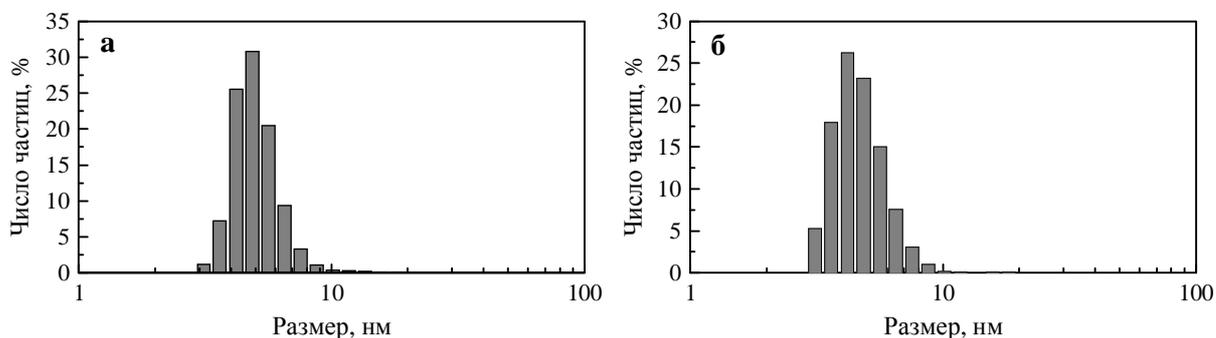


Рис. 3.7. Распределения размеров частиц ДНА после отжига агломератов в вакууме при 450°C (а) и 700°C (б) в течение 3 часов.

С целью проверки влияния температуры отжига на прочность агломератов были диспергированы в деминерализованной воде посредством ультразвукового облучения навески ДНА Z0 после отжига порошка в вакууме при 450°C и 700 °C. Далее с помощью метода центрифугирования (см. п. 2.1) были удалены остаточные агломераты из полученных гидрозолей. На рис. 3.7 представлены результаты измерения размеров частиц в данных гидрозолях, полученные методом ДРС. Размер частиц в обоих случаях соответствует размерам отдельных монокристаллических частиц ДНА (4 - 5 нм). Таким образом, вакуумный отжиг при температуре 450 °C и выше приводит к деагломе-

рации частиц ДНА. При этом, как было показано ранее, в случае образца, отожженного при 450 °С, состав ПФГ меняется слабо, поэтому отжиг в основном приводит к ослаблению химических связей в областях контактов алмазных наночастиц.

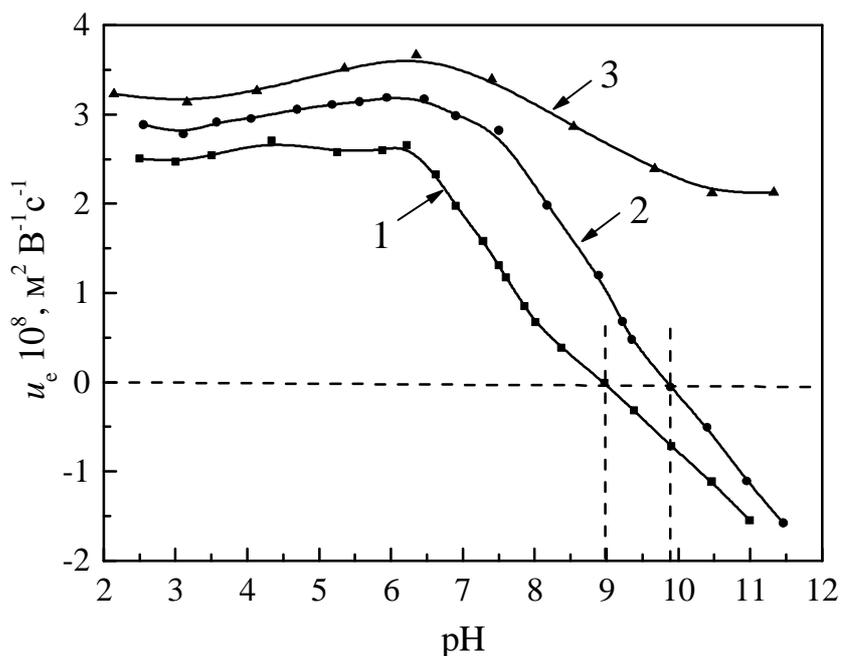


Рис. 3.8. Зависимости электрофоретической подвижности ( $u_e$ ) частиц ДНА в гидрозолях от рН для образцов, содержащих 20 нм агломераты (кривая 1), и 4.5 нм частицы ДНА, полученные после отжига в вакууме при 450 °С (кривая 2) и 700 °С (кривая 3) в течение 3 часов.

Анализ электрофоретической подвижности алмазных частиц в гидрозолях показывает, что частицы ДНА до (рис. 3.8, кривая 1) и после (рис. 3.8, кривая 2) их отжига в вакууме при 450 °С имеют изоэлектрическую точку. При этом частичная десорбция кислородсодержащих протоногенных ПФГ в процессе отжига наноалмаза в вакууме приводит к сдвигу изоэлектрической точки в область больших значений рН растворов. Отжиг в вакууме при 700 °С приводит, как было показано ранее, к десорбции протоногенных ПФГ, что сопровождается исчезновением изоэлектрической точки в представлен-

ной области значений рН раствора (рис. 3.8, кривая 3), а частицы становятся положительно заряженными во всей исследуемой области рН.

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 агломератов путем их нагрева и последующей модификации их поверхности, обуславливающей устойчивость золя при диспергировании в соответствующей среде.

### ***3.2. Возможности использования и ограничения метода динамического рассеяния света для анализа размеров монокристаллических частиц ДНА в золях***

Метод динамического рассеяния света (ДРС) является основным методом анализа размеров наночастиц в золях. Данный метод, в отличие от метода оптической дифракции (метода статического рассеяния света), позволяет проводить анализ золей, содержащих частицы размером до 1 - 2 нм. Однако существует серьезное ограничение данного метода. Исходя из теории рассеяния Рэлея, интенсивность рассеянного света пропорциональна квадрату объема сферической частицы, из-за чего измерения размеров частиц в сильно полидисперсных системах могут оказаться некорректными. Возможна ситуация, когда отношение интенсивностей рассеянного света от частиц разного размера будет превышать динамический диапазон детектора, вследствие чего возможна потеря части полезного сигнала, а вместе с ним и информации о размерах частиц в растворе. Данная проблема особо ощутима при исследовании золей с частицами, размеры которых меньше 10 нм. К таким золям относятся гидрозоль свободных частиц ДНА размером 4 - 5 нм.

Как было сказано ранее, одним из этапов в методах получения гидрозоль свободных 4 - 5 нм частиц ДНА является механическое отделение монокристаллических частиц ДНА от крупных агломератов путем центрифугиро-

вания [26, 27]. Как правило, получаемые после центрифугирования гидрозоли содержат помимо 4 - 5 нм частиц незначительное количество остаточных агломератов. Несмотря на то, что доля агломератов составляет 1 - 2 % от общей массы всех частиц в гидрозоле, они являются основными источниками рассеянного излучения.

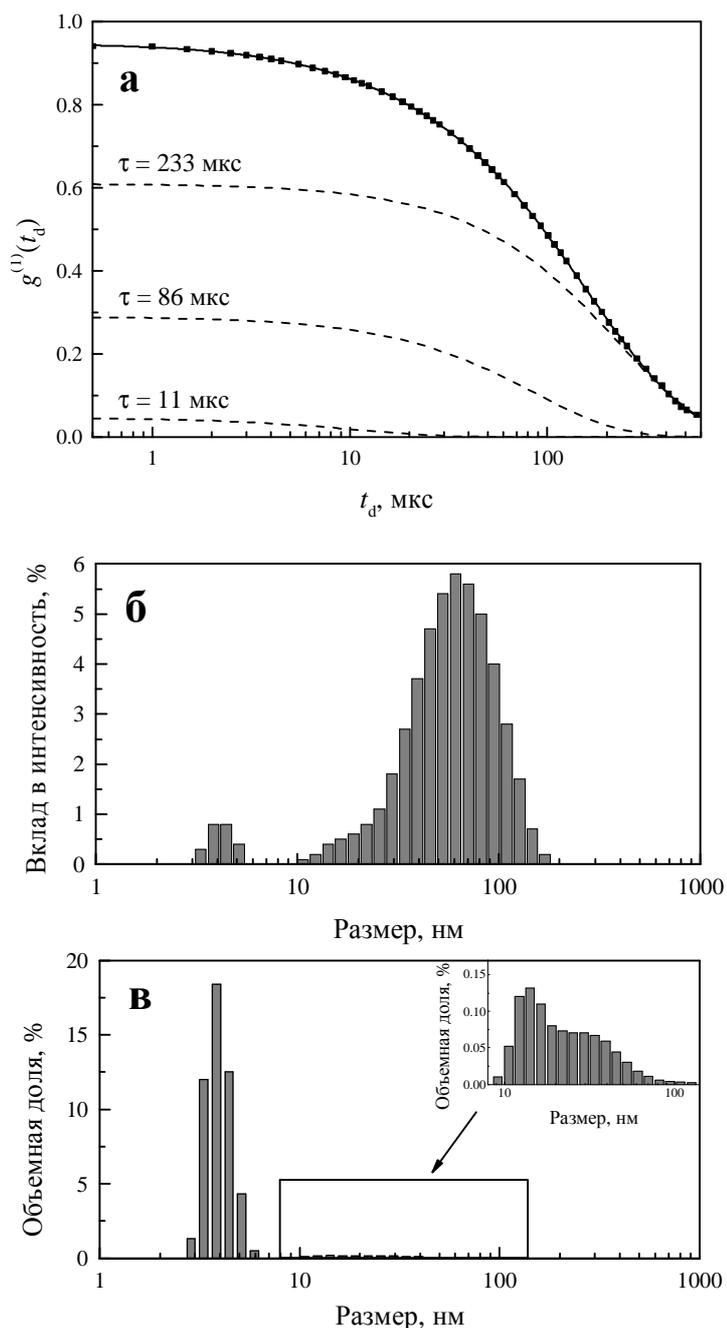


Рис. 3.9. а) Корреляционная функция  $g^{(1)}(t_d)$  полученная с помощью метода ДРС от гидрозоля 4 - 5 нм частиц ДНА (квадратные точки) и результат ее ап-

проксимации (черная кривая), пунктирными линиями обозначены вклады от частиц разных размеров; б) Распределение интенсивности рассеянного света по размерам частиц в исследуемом гидрозоле; в) Распределение объемных долей частиц ДНА по их размерам для того же гидрозоля. На вставке показано распределение объемных долей остаточных агломератов ДНА.

На рис. 3.9а представлена корреляционная функция  $g^{(1)}(t_d)$  (квадратные точки), построенная путем преобразования с помощью ур. (2.4) функции  $g^{(2)}(t_d)$ , полученной на анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS от гидрозоля монокристаллических частиц ДНА образца Z—.

С учетом выражения (2.8) была произведена аппроксимация функции  $g^{(1)}(t_d)$  (сплошная линия на рис. 3.9а). Пунктирными линиями показаны корреляционные функции, полученные путем аппроксимации функции  $g^{(1)}(t_d)$ . Видно, что вклад самых мелких частиц ( $\tau = 11$  мкс) в корреляционную функцию незначителен по сравнению с вкладами более крупных частиц ( $\tau = 86$  и  $233$  мкс). Вклад мелких частиц в общую интенсивность рассеянного гидрозоля света не превышает 5 % (рис. 3.9б), в то время как их объемная доля составляет около 98 % от объема всех частиц в гидрозоле (рис. 3.9в).

С целью определения границ применимости метода ДРС в случае гидрозолей, содержащих 4 - 5 нм монокристаллы ДНА и более крупные частицы (агломераты ДНА), был проведен анализ водных смесей частиц ДНА разных размеров. Размеры частиц в исходных гидрозолях до их смешивания представлены на рис. 3.10.

Средний размер частиц в гидрозоле деагломерированного ДНА (рис. 3.9а) составляет  $\langle d \rangle = 44$  нм, что связано, как уже было показано ранее, с наличием в гидрозоле остаточных агломератов, которые вносят основной вклад в интенсивность рассеянного света (рис. 3.9а). Расчет среднего размера частиц осуществляется исходя из полученного после аппроксимации корре-

ляционной функции  $g^{(1)}(t_d)$  значения  $\langle \Gamma \rangle$  (ур. (2.14)). Показатель дисперсности гидрозоля  $P = 0.39$ , расчет которого проводится по формуле (2.16). Для гидрозоля агломератов ДНА (рис. 3.9б)  $\langle d \rangle = 175$  нм и  $P = 0.22$ .

К гидрозолю деагломерированных частиц ДНА с характерными размерами 4 - 5 нм (рис. 3.10а) добавляли гидрозоль 100 нм агломератов (рис. 3.10б), контролируя при этом массовую долю последних относительно массы всех частиц в смеси

$$C_L = \frac{w_L}{w_L + w_S}, \quad (3.1)$$

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 коагуляции.

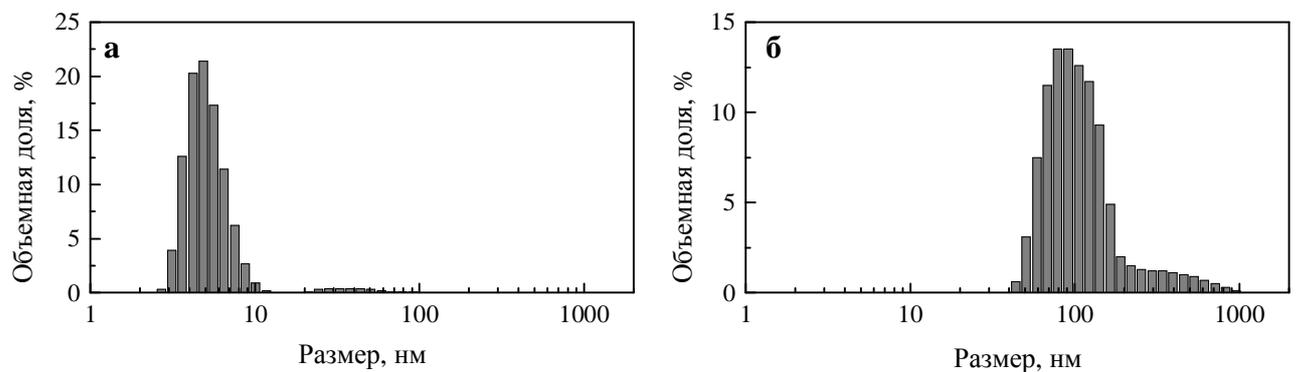


Рис. 3.10. а) Распределение объемной доли частиц по их размерам в гидрозоле деагломерированного ДНА; б) Распределение объемной доли частиц по их размерам в гидрозоле агломератов ДНА.

На рис. 3.11 представлена зависимость положения максимума распределения объемной доли мелких частиц, регистрируемого с помощью анализатора, от соотношения массы агломератов к общей массе всех частиц в смеси ( $C_L$ ). С ростом доли агломератов наблюдается сдвиг максимума в сторону больших размеров (около 10 нм) уже при значениях  $C_L > 1$  %. При отноше-

нии массовых долей  $C_L > 18\%$  происходит резкий скачок распределения в область 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 гидрозоле деагломерированного ДНА (вставка на рис. 3.9в). 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. 3.10б).

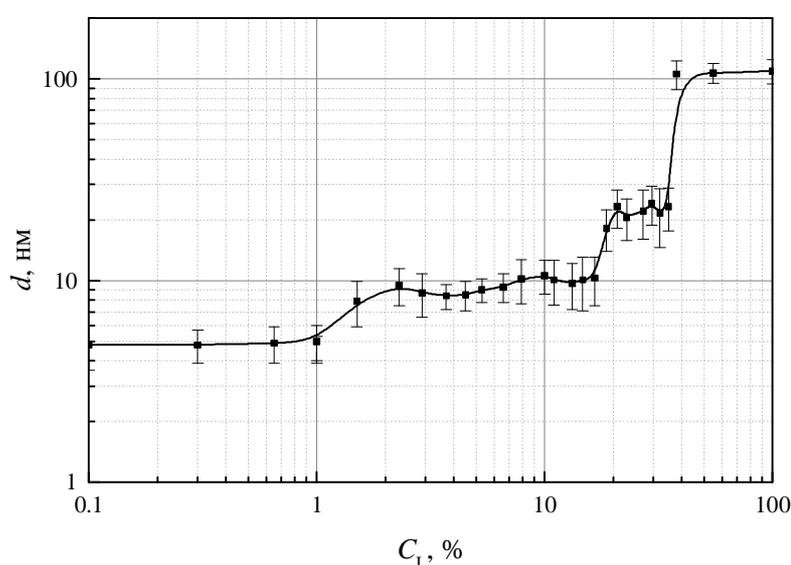


Рис.3.11. Зависимость положения максимума распределения объемной доли частиц самых мелких размеров, регистрируемого с помощью анализатора, от отношения массы агломератов к массе всех частиц в смеси.

Смещение положения пика от 4 - 5 нм частиц в область 10 нм сопровождается ростом среднего размера частиц  $\langle d \rangle$  и показателя дисперсности  $P$  смеси (рис. 3.12). С этого момента начинается регистрация рассеянного от добавленных агломератов света. Постепенное повышение массовой доли последних приводит к росту среднего размера частиц вплоть до значения, характерного для гидрозоля агломератов ( $\langle d \rangle = 175 \text{ нм}$ ). Значение показателя

дисперсности после роста вплоть до значения 0.55 начинает постепенно уменьшаться, и в области, где происходит полная потеря сигнала от частиц мелкой фракции, наблюдается резкое падение до значений, характерных для распределения, полученного для агломератов ДНА.

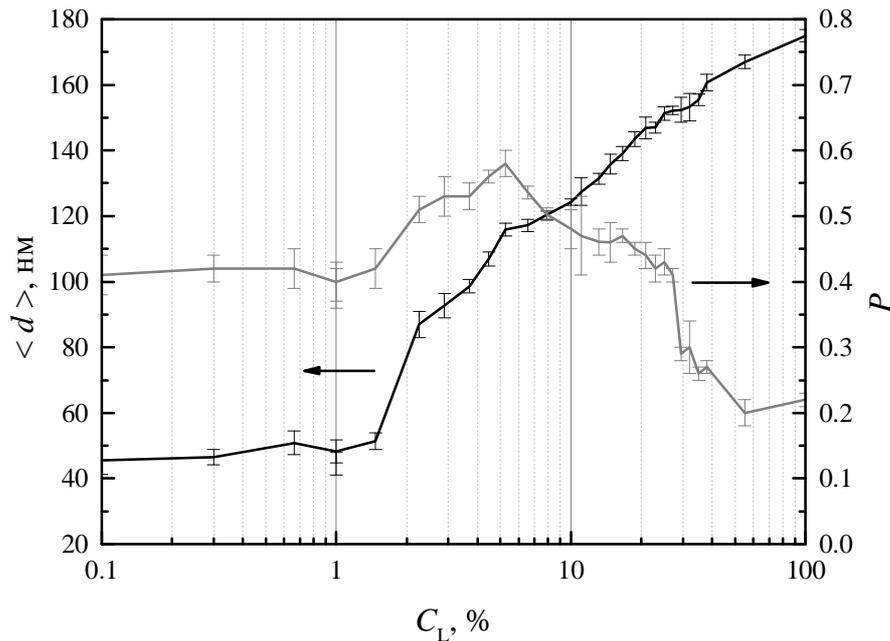


Рис. 3.12. Кривые зависимостей среднего размера (черная кривая) и показателя дисперсности (серая кривая) от массовой доли агломератов в смеси.

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

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{I_{p1}}{I_{p2}} \left( \frac{d_2}{d_1} \right)^3, \quad (3.2)$$

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  $w_1/w_2 \approx 14\%$  (или  $w_1/(w_1+w_2) \approx 12\%$ ) близка к реально наблюдаемой ( $w_1/(w_1+w_2) \approx 18\%$ ).

Таким образом, измерения размеров наночастиц методом ДРС в золях, содержащих смесь частиц разных размеров, могут оказаться неправильными, 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%.

### ***3.3. Электрические свойства поверхности монокристаллических частиц ДНА, полученных отжигом агломератов на воздухе***

Проведены комплексные исследования состава ПФГ и электрических свойств поверхности 4 - 5 нм частиц образца ДНА Z- в водных растворах фонового электролита KCl.

#### ***3.3.1. Состав поверхностных функциональных групп***

Состав функциональных групп на поверхности частиц после их отжига на воздухе был определен с помощью методов ИКС и РФЭС. На ИК-спектре поглощения образца ДНА Z- (рис. 3.13а) присутствует интенсивная полоса  $1785\text{ см}^{-1}$ , связанная с колебаниями С=О связей. В случае образца ДНА Z0 (рис. 3.6, кривая 1) полоса поглощения С=О связями наблюдалась при  $1736\text{ см}^{-1}$ . Отжиг на воздухе при  $420^\circ\text{C}$  привел к сдвигу данной полосы. Такой сдвиг может быть связан с образованием на поверхности частиц ДНА в процессе отжига на воздухе лактонных функциональных групп [75]. Помимо этого на ИК-спектре наблюдаются интенсивные полосы адсорбированной воды ( $1650$  и  $3450\text{ см}^{-1}$ ). К сожалению, из-за наличия в ИК-спектрах пиков поглощения адсорбированной воды, достаточно трудно однозначно интер-

претировать природу присутствующих в ИК-спектре полос поглощения от гидроксильных ( $-\text{OH}$ ) групп.

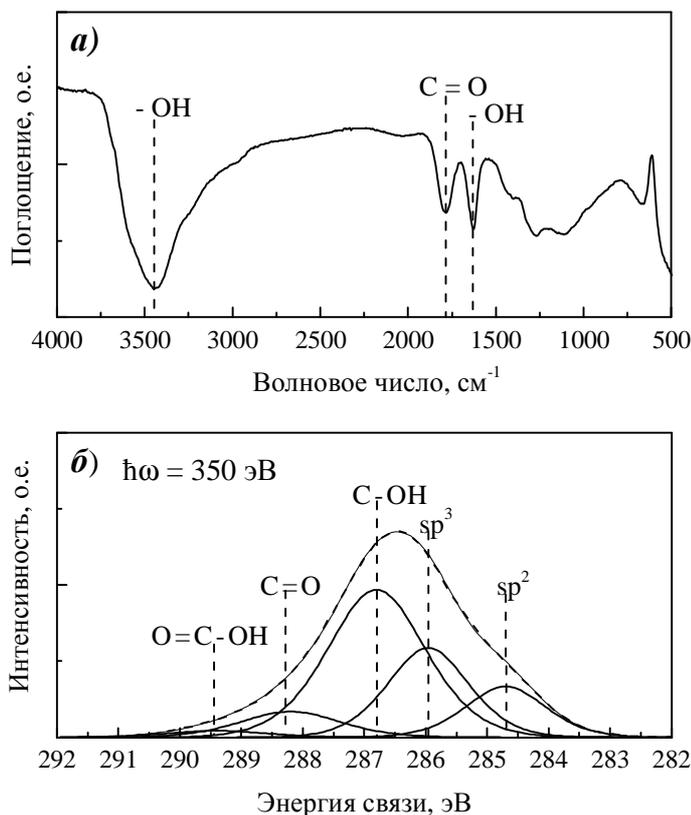


Рис.3.13. ИК-спектр поглощения (а) и спектр РФЭС  $\text{C}1\text{s}$  линии (б) монокристаллических частиц ДНА. Энергия возбуждающего излучения  $\hbar\omega = 350$  эВ.

Для ответа на вопрос о наличии гидроксильных групп на поверхности частиц был проведен анализ РФЭС спектров данного образца. Представленный на рис. 3.13б спектр основной  $\text{C}1\text{s}$  линии свидетельствует о многообразии химических состояний атомов углерода, образующих поверхность. Видно, что представленный РФЭС спектр хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии. Разложение  $\text{C}1\text{s}$  линии позволило выделить 5 составляющих, три из которых связаны с поверхностными группами  $\equiv\text{C}-\text{OH}$  (286.8 эВ),  $=\text{C}=\text{O}$  (288.2 эВ) и  $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$  (289.4 эВ). Таким образом, на поверхности частиц ДНА присутствует два типа ионогенных групп: кислотная карбоксильная ( $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ ) и амфотерная гидроксильная ( $\equiv\text{C}-\text{OH}$ ) группы. В этом случае

потенциалопределяющими ионами являются ионы раствора  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Реакции ионизации этих групп:



Примечательно, что лактонные группы  $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-]$ , которые также могут присутствовать на поверхности частиц, не ионизируются в воде. Однако добавление в гидрозоль ДНА раствора сильного основания может привести к распаду лактонной группы с образованием двух других: карбоксильной и гидроксильной групп [81]. Это обстоятельство требует учета данного типа групп при потенциометрическом титровании гидрозоля раствором щелочи.

### 3.3.2. Удельный поверхностный заряд

На рис. 3.14 представлены кривые кислотно-основного потенциометрического титрования гидрозолей ДНА Z- при различных концентрациях фонового электролита (KCl). Все кривые титрования гидрозолей ДНА Z- (кривые 2 - 4) лежат ниже кривой титрования раствора KCl (кривая 1) во всей исследуемой области. Такие зависимости характерны при адсорбции ионов  $\text{OH}^-$  двойным электрическим слоем частиц. При этом в самом ДЭС протекает реакция соединения гидратированных ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  с образованием воды. Отсутствие точек пересечения кривых 2 - 4 с кривой 1 говорит о том, что в представленном диапазоне значений pH растворов (от 3 до 11) отсутствует точка нулевого заряда частиц. Стоит также отметить, что снижение значения pH гидрозолей с ростом концентрации фонового электролита в них при постоянной объемной доле частиц указывает на наличие специфической адсорбции ионов электролита (в данном случае  $\text{K}^+$ ) диффузной частью ДЭС частиц ДНА.

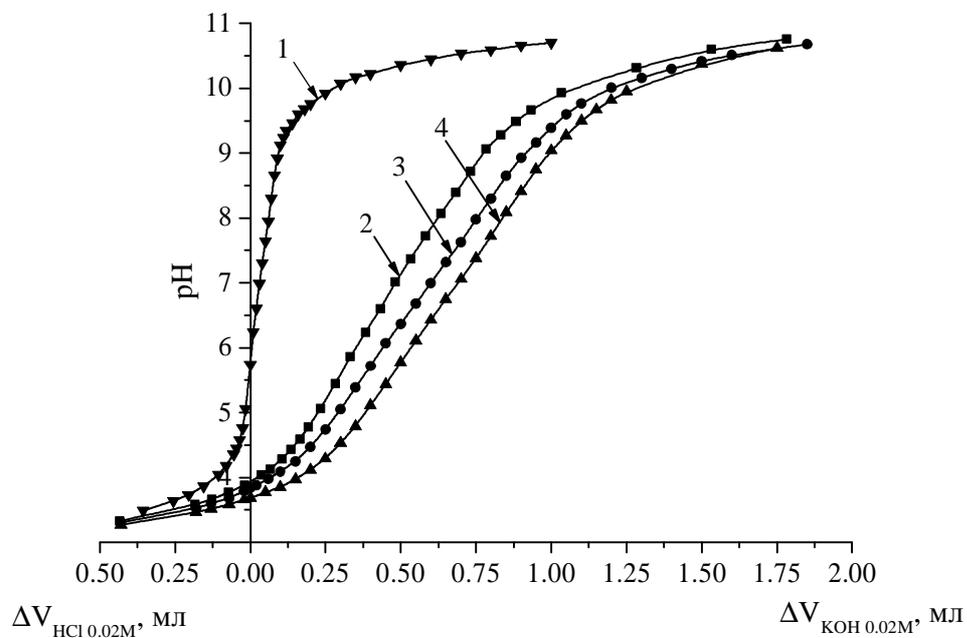


Рис. 3.14. Кривые кислотно-основного потенциметрического титрования растворов KCl (1) и гидрозолей ДНА с объёмной долей частиц  $p = 0.0005$  и концентрацией KCl 0.0001 М (2); 0.001 М (3); 0.01 М (4).

Расчет плотности поверхностного заряда частиц  $\sigma_0$  (рис. 3.15а), произведенный на основании данных кислотно-основного потенциметрического титрования, показывает, что с ростом pH гидрозоля линейно повышается абсолютное значение плотности поверхностного заряда частиц. При значениях  $\text{pH} > 10$  все три кривые выходят на стационарные значения, что может указывать на ионизацию максимального количества протоногенных ПФГ.

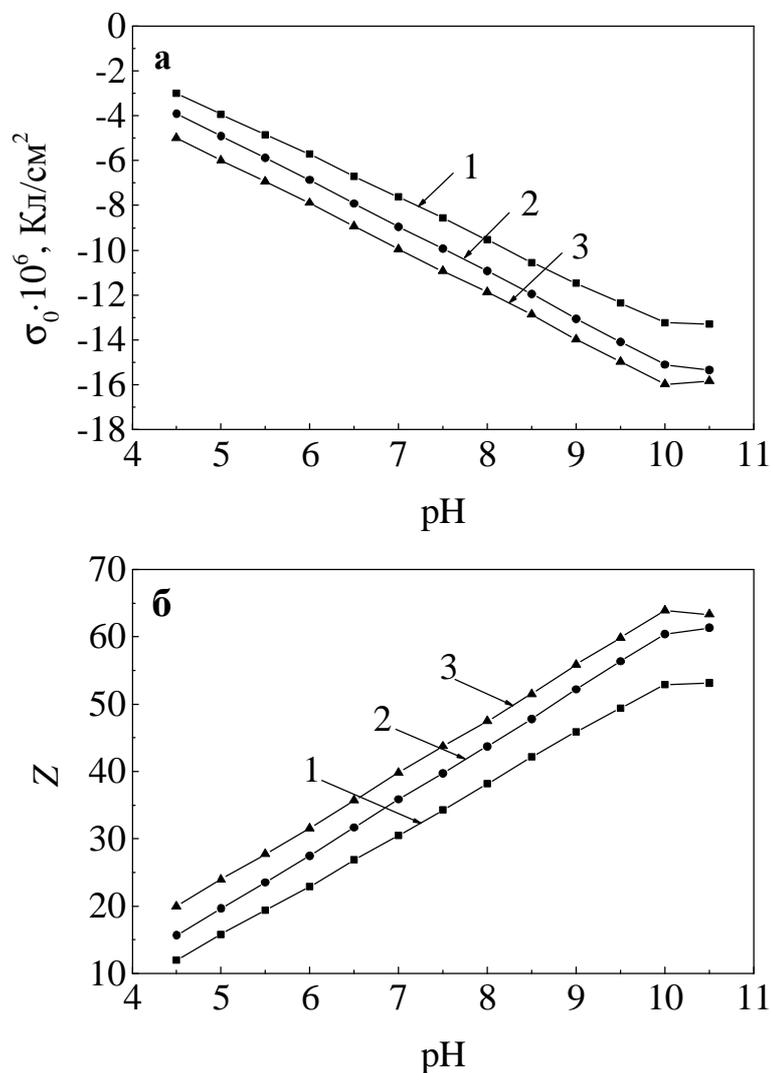


Рис. 3.15. Удельный поверхностный заряд частиц (а) и количество ионизированных функциональных групп на поверхности одной частицы (б) при концентрации фонового электролита KCl 0.0001M (1), 0.001M (2) и 0.01M (3).

Перевод плотности поверхностного заряда  $\sigma_0$  в количество ионизированных функциональных групп на поверхности одной частицы  $Z$  (рис. 3.15б) показывает, что максимальное количество ионизированных групп, приходящихся на одну частицу, составляет 60 - 65 штук. Данное значение хорошо соотносится с результатами, полученными ранее с использованием методики химического определения типа и концентрации функциональных групп на

поверхности алмаза [75]. Из данной работы следует, что около 70 - 80 % всех ионизированных ПФГ приходится на карбоксильные группы.

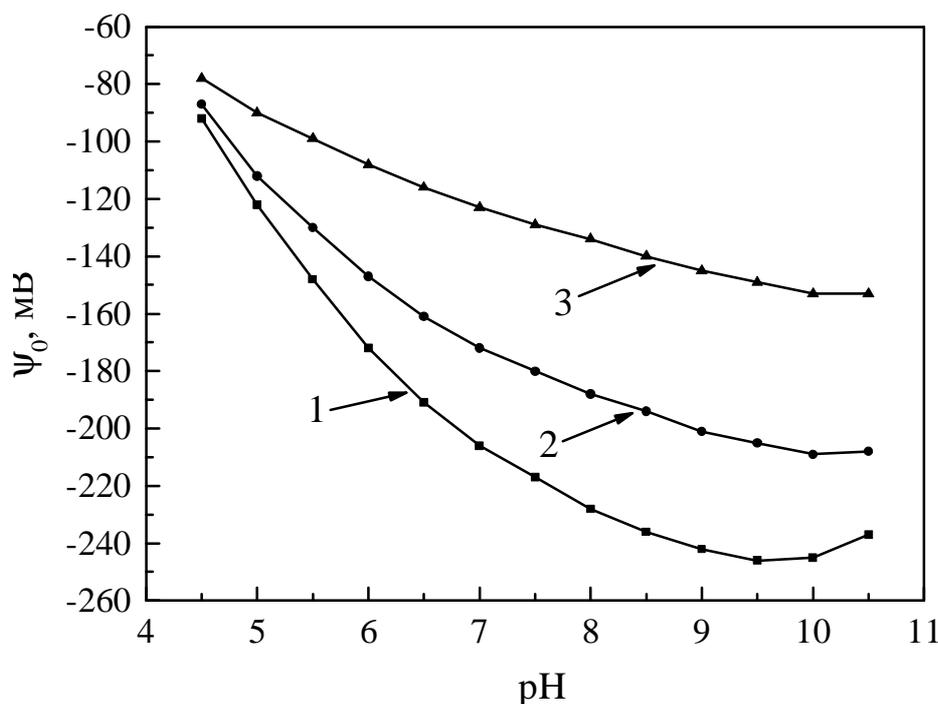


Рис. 3.16. Поверхностные потенциалы ( $\psi_0$ ) частиц ДНА в зависимости от рН водных растворов КСl с концентрациями 0.0001 (1), 0.001 (2), 0.01 М (3).

В работе [115] было получено выражение, которое связывает плотность поверхностного заряда твердых монолитных сферических частиц  $\sigma_0$  с величиной их поверхностного потенциала  $\psi_0$ ,

$$s_0 = \frac{2ee_0kRT}{F} \text{sh}(F\psi_0 / 2RT) \times \left\{ 1 + \frac{1}{ka} \cdot \frac{2}{\text{ch}^2(F\psi_0 / 4RT)} + \frac{1}{(ka)^2} \cdot \frac{8 \ln[\text{ch}(F\psi_0 / 4RT)]}{\text{sh}^2(F\psi_0 / 2RT)} \right\}^{1/2}, \quad (3.6)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $a$  — радиус частицы (в расчетах принят равным 2.25 нм),  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость раствора электролита ( $\epsilon = 78.5$  для воды),  $\kappa$  — обратная дебаевская длина экранирования заряда в растворе. Используя полученную

ранее зависимость  $\sigma_0(\text{pH})$ , был определен поверхностный потенциал частиц в зависимости от pH водных растворов KCl (рис. 3.16).

Во всех трех случаях наблюдается существенный рост поверхностного потенциала частиц с ростом pH растворов KCl. Столь высокие значения потенциала поверхности могут быть связаны с использованием в выражении (3.6) относительной диэлектрической проницаемости раствора электролита  $\varepsilon = 78.5$ . Вероятно, значение  $\varepsilon$  является функцией расстояния от поверхности частицы в пределах ее ДЭС. При этом значения  $\varepsilon$  в ДЭС выше значения диэлектрической проницаемости воды. В работе [116] был обнаружен эффект резкого возрастания диэлектрической проницаемости порошка ДНА, отожженного в атмосфере воздуха, после его увлажнения водой.

### 3.3.3. Поверхностная проводимость

На рис. 3.17 представлены зависимости относительной электропроводности гидрозолей ДНА Z- ( $K/K_{\text{dec}}$ ) от объемной доли частиц ( $p$ ) в растворах KCl концентрациями  $c = 0.001$  и  $0.01$  М при pH = 6, 7 и 8. Здесь  $K_{\text{dec}}$  — удельная электропроводность растворов, полученных декантацией гидрозолей с соответствующими значениями  $p$  и  $c$ . Во всех случаях относительная электропроводность гидрозолей возрастает с ростом объемной доли частиц в них. При этом зависимость носит линейный характер с инкрементом  $\text{tga} = (K / K_{\text{dec}} - 1) / p$ . Т.к. значения инкрементов полученных зависимостей превышают 3, модель Максвелла-Вагнера для определения удельной электропроводности проводящих сферических частиц неприменима. В связи с этим удельная электропроводность частиц ДНА Z- ( $K_p$ ) была определена по формуле (2.22) для разбавленных золей ( $p \ll 1$ ) сферических частиц.

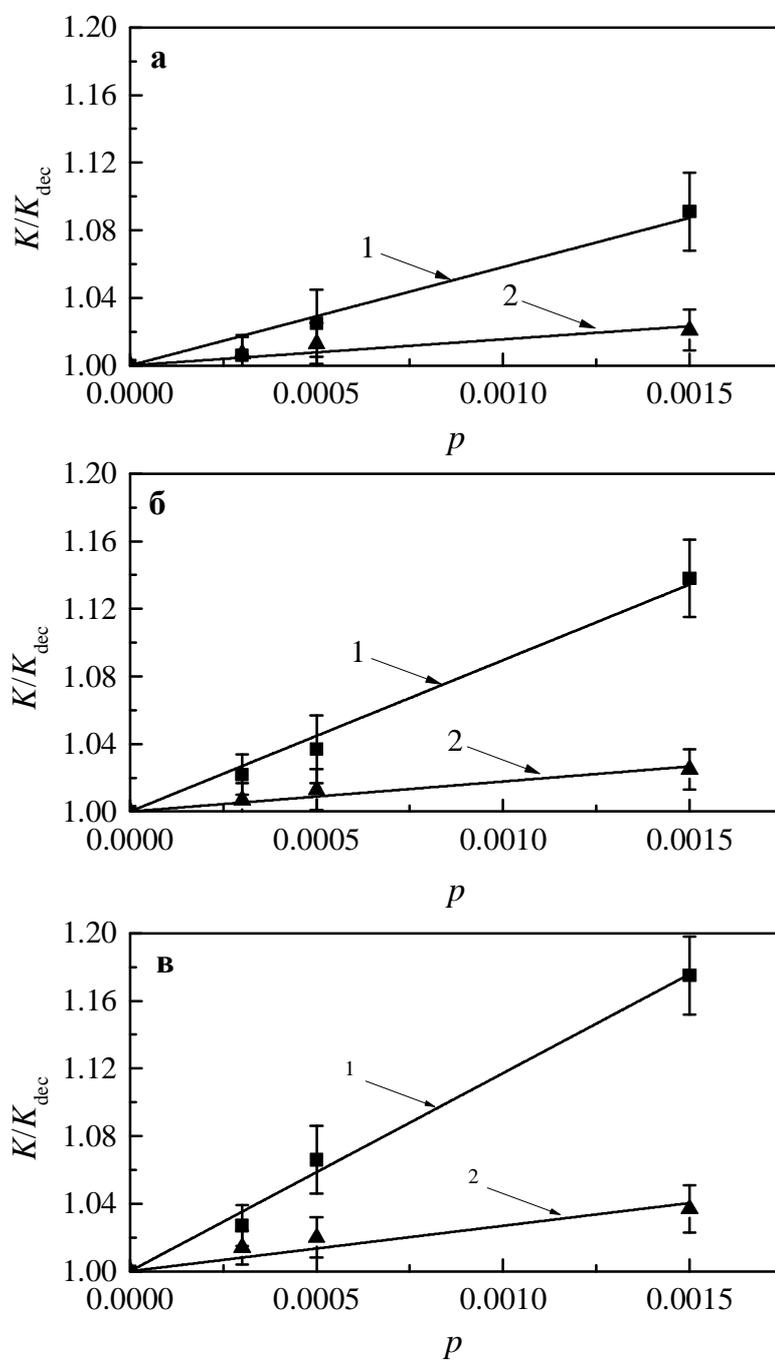


Рис. 3.17. Зависимости относительной электропроводности  $K/K_{\text{dec}}(p)$  гидрозолей ДНА в водных растворах КСl 0.001М (1) и 0.01 М (2) при рН = 6.0 (а), рН = 7.0 (б) и рН = 8.0 (в).

Таблица 5. Значения инкремента  $\text{tg}\alpha$ , относительной ( $K_p/K_{\text{dec}}$ ), удельной объёмной ( $K_p$ ) и поверхностной ( $K_s$ ) электропроводностей частиц ДНА Z- в растворах KCl при различных pH.

$C_{\text{KCl}}, \text{M}$	pH	$\text{tg } \alpha$	$K_p/K_{\text{dec}}$	$K_p, \text{мСм/см}$	$K_s, \text{нСм}$
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

В таблице 5 представлены полученные значения инкрементов, относительной ( $K_p/K_{\text{dec}}$ ), удельной объёмной ( $K_p$ ) и поверхностной ( $K_s$ ) электропроводностей частиц ДНА Z- в растворах KCl при различных pH. Рассчитанная по формуле (2.21) поверхностная проводимость частиц ДНА не превышает несколько наносименсов. Такое значение электропроводности соответствует вкладу диффузного слоя ДЭС в поверхностную проводимость частиц ( $K_s \leq 10^{-9}$  См). Таким образом, монокристаллические частицы ДНА Z- 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.

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

На рис. 3.18 представлены зависимости электрофоретической подвижности  $u_e$  частиц ДНА в водных растворах KCl. Как видно из представленных графиков, подвижность частиц возрастает с ростом pH, что соответствует

диссоциации большего числа ПФГ, протекающей по кислотному типу, и, следовательно, росту удельного поверхностного заряда частиц (рис. 3.15а). С ростом же концентрации фонового электролита в водном растворе подвижность частиц падает.

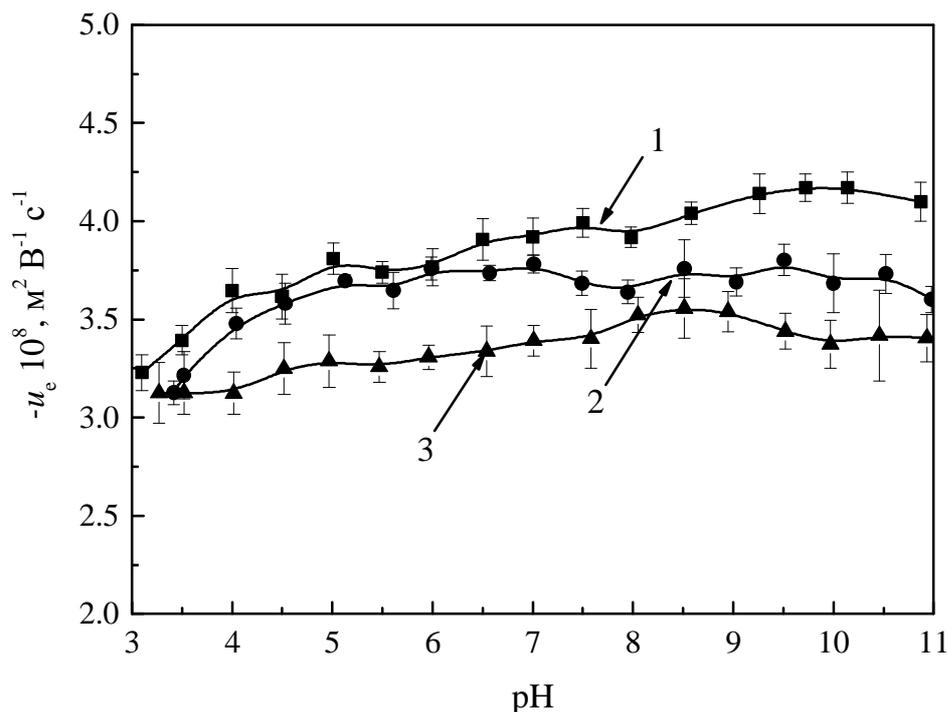


Рис. 3.18. Зависимости электрофоретической подвижности частиц ДНА Z- в водных растворах KCl 0.0001 М (1), 0.001 М (2) и 0.01 М (3).

Для определения  $\zeta$ -потенциала частиц по результатам измерения их электрофоретической подвижности целесообразно воспользоваться уравнением (1.39), справедливым при произвольных значениях  $\zeta$  и  $ka$ , где  $k$  — обратная дебаевская длина,  $a$  — радиус частицы. На рис. 3.19 представлены вычисленные зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц.

Расчет соответствующего электрокинетического заряда  $\sigma_\zeta$  осуществляли по формуле Ошимы (3.6), в которой вместо значения поверхностного потенциала  $\psi_0$  подставляли вычисленные значения  $\zeta$ . Результат расчетов представлен на рис. 3.20.

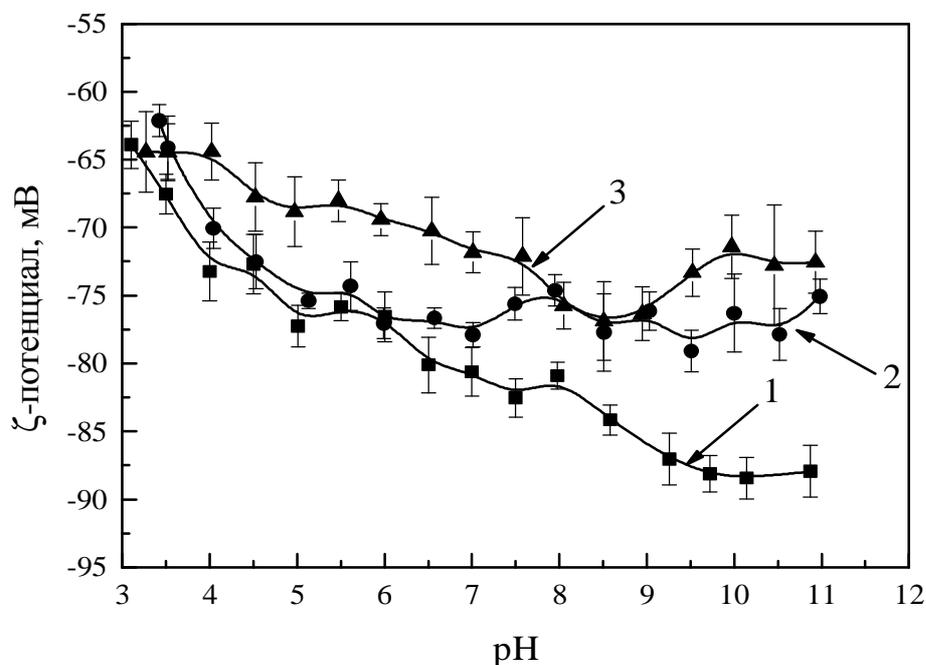


Рис. 3.19. Зависимости  $\zeta$ -потенциала монодисперсных частиц ДНА от рН водных растворов KCl 0.0001 М (1), 0.001 М (2), 0.01 М (3).

Как было показано ранее (гл. 3, п. 3.3.2), плотность поверхностного заряда  $\sigma_0$  (рис. 3.15а) и поверхностный потенциал  $\psi_0$  (рис. 3.16) 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) [117 - 119]. Согласно данной теории связывание возможно при выполнении условия  $\lambda_B/b > 1/\nu$ , где  $\nu$  — валентность противоионов,  $b$  — 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,  $\epsilon$  — относи-

тельная диэлектрическая проницаемость раствора,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

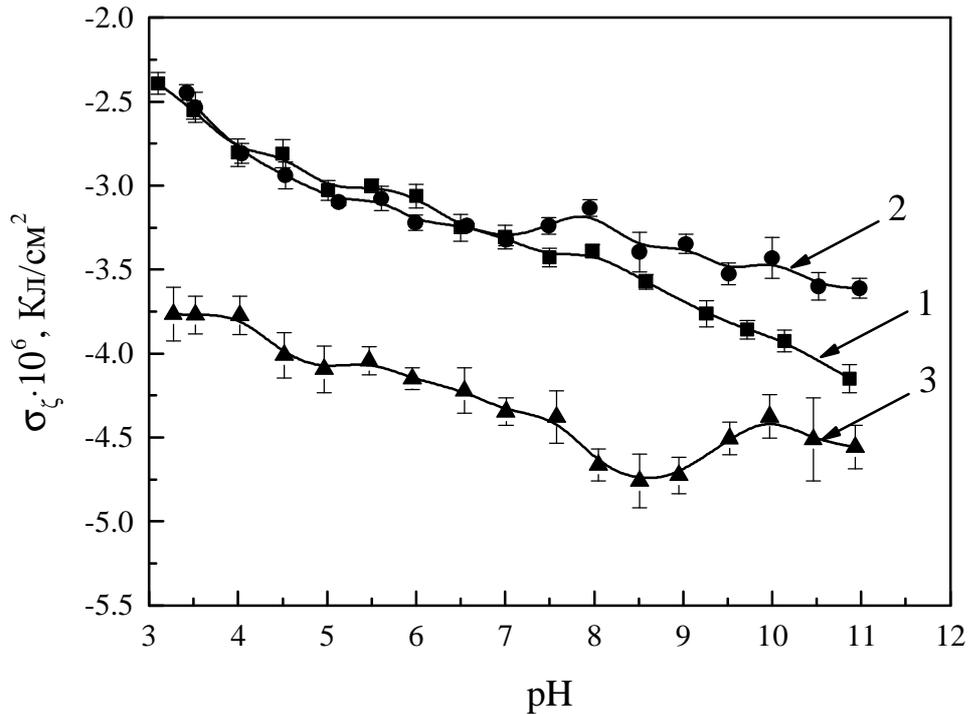


Рис. 3.20. Зависимости электрокинетического заряда  $\sigma_\zeta$  монодисперсных частиц ДНА от рН водных растворов KCl 0.0001M (1), 0.001 M (2), 0.01 M (3)

В случае монодисперсных сферических частиц с равномерно распределенным поверхностным зарядом  $\sigma_0 = eZ/(4\pi a^2)$ , где  $a$  — радиус частицы,  $Z$  — зарядовое число (в нашем случае  $Z = N_p$ ), определяемое количеством ионизированных ПФГ, вводят понятие плотности эффективного заряда [120, 121]

$$s_{\text{eff}} = \frac{e(Z - n)}{4\pi a^2}, \quad (3.7)$$

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  $1 \text{ мкКл/см}^2$ , 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 (3.7)

$$\frac{n}{Z} = 1 - \frac{S_z}{S_0}. \quad (3.8)$$

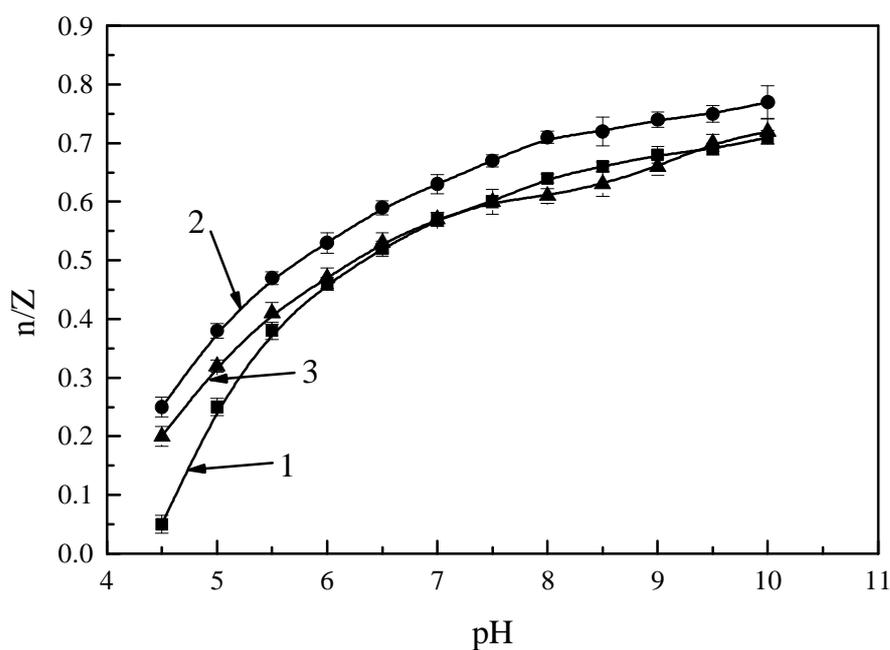


Рис. 3.21. Отношения  $n/Z$  монодисперсных частиц ДНА в зависимости от рН водных растворов КСl 0.0001М (1), 0.001 М (2), 0.01 М (3).

На рис. 3.21 представлены полученные значения  $n/Z$  монодисперсных частиц ДНА в зависимости от рН водных растворов КСl. Во всех трех случаях наблюдается монотонный рост количества связанных с частицей противоионов. При этом отношение  $n/Z$  достигает 80 % в случае высоких рН, что говорит о связывании с противоионами до 80 % всех ионизированных поверхностных функциональных групп.

## 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 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  $T \geq 420^\circ\text{C}$ .
2. Измерения размеров наночастиц методом динамического рассеяния света 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 после отжига на воздухе, образуется в основном за счет ионизации карбоксильных поверхностных функциональных групп.
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 50–60.
5. Анализ результатов кондуктометрического титрования указывает на то, что монокристаллические частицы ДНА, деагломерированные после от-

жиг 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 pH водных растворов KCl свидетельствует об электростатическом связывании протонионов на поверхности частиц наноалмаза.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. 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%.
2. Отжиг порошка детонационного наноалмаза в вакууме при температуре 450 °C и последующее ультразвуковое диспергирование в воде позволяет получить гидрозоли свободных 4 - 5 нм частиц детонационного наноалмаза со смешанным составом ионогенных поверхностных функциональных групп.
3. Максимальное количество ионизированных групп на поверхности одной 4 - 5 нм частицы детонационного наноалмаза после отжига на воздухе не превышает 60 - 65.
4. Поверхностная проводимость монокристаллической частицы детонационного наноалмаза после его отжига на воздухе при 420 °C определяется проводимостью образующегося в воде двойного электрического слоя вблизи поверхности частицы и не превышает 4 нСм.

## Список литературы

1. Даниленко В.В. Из истории открытия синтеза наноалмазов // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, № 4. С. 581–584.
2. Бондарь В.С., Позднякова И.О., Пузырь А.П. Применение наноалмазов для разделения и очистки белков // Физика Твердого Тела. 2004. Т. 46, № 4. С. 737–739.
3. Puzyr A.P., Baron A.V., Purtov K.V., Bortnikov E.V., Skobelev N.N., Morigilnaya O.A., Bondar V.S. Nanodiamonds with novel properties: A biological study // *Diamond & Related Materials*. 2007. V. 16. P. 2124–2128.
4. Huang L.C.L., Chang H.C. Adsorption and immobilization of cytochrome c on nanodiamonds // *Langmuir*. 2004. V. 20, № 14. P. 5879–5884.
5. Chung P.H., Perevedentseva E., Tu J.S., Chang C.C., Cheng C.L. Spectroscopic study of bio-functionalized nanodiamonds // *Diamond & Related Materials*. 2006. V. 15. P. 622–625.
6. Kong X., Huang L.C.L., Liao S.C.V., Han C.C., Chang H.C. Polylysine-coated diamond nanocrystals for MALDI-TOF mass analysis of DNA oligonucleotides // *Anal. Chem*. 2005. V. 77, № 13. P. 4273–4277.
7. *Ultra-Nanocrystalline Diamond: Syntheses, Properties and Applications* / Ed. by Olga Shenderova and Dieter Gruen; William Andrew, Inc., 2006. 558 P.
8. Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. The properties and applications of nanodiamonds // *Nature Nanotechnology*. 2012. V. 7. P. 11–23.
9. *Carbon Nanomaterials, Second Edition* / Ed. by Yury Gogotsi; Volker Presser. — CRC PRESS, TAYLOR & FRANCIS GROUP, 2013. 529 P.
10. Man H.B., Ho D. Nanodiamonds as platforms for biology and medicine // *J. Lab. Autom.* 2013. V. 18. № 1. P. 12–8.
11. *Detonation Nanodiamonds — Science and Applications* / Ed. by Alexander Vul' and Olga Shenderova. — PAN STANFORD PUBLISHING, 2013. 400 P.

12. Nanodiamond / Ed. by. Oliver A. Williams. — RSC Nanoscience & Nanotechnology, 2014. 530 P.
13. Kruger A., Liang Yu., Jarre G., Stegk J. Surface functionalisation of detonation diamond suitable for biological applications // *J. Mater. Chem.*, 2006, V. 16, 2322–2328.
14. Purtoy K.V., Petunin A.I., Burov A.E., Puzyr A.P., Bondar V.S. Nanodiamonds as Carriers for Address Delivery of Biologically Active Substances // *Nanoscale Res. Lett.* 2010. V. 5. P. 631–636.
15. Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine / Ed. by Dean Ho // Springer Science + Business Media, LLC, 2010. 294 P.
16. Богатырева Г.П., Маринич М.А., Ищенко Е.В., Гвяздовская В.Л., Базалий Г.А., Олейник Н.А. Применение модифицированных нанодисперсных алмазов в качестве катализаторов гетерогенного и электрохимического катализа // *Физика Твердого Тела*, 2004. Т. 46, № 4. С. 718–721.
17. Ефимов О.Н., Вершинин Н.Н., Таций В.Ф., Гусев А.Л., Гольдшлегер Н.Ф. Наноалмазы и катализ // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2007. Т. 6, № 50. С. 98–109.
18. Вершинин Н.Н., Бакаев В.А., Ефимов О.Н., Коробов И.И., Гусев А.П., Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я. Синтез и физико-химические свойства каталитически активных наноалмазов // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2009. № 9(77). С. 123–127.
19. Vershinin N.N., Efimov O.N., Bakaev V.A., Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Sitnikova A.A., Vul' A.Ya. Detonation Nanodiamonds as Catalyst Supports // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2011. V. 19. P. 63–68.
20. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А., Брыляков П.М., Потапов М.Г., Идрисов И.Г. Способ получения дисперсно-упрочненного материала // *Докл. V Всесоюз. Совец. по детонации*, Красноярск. 1991. Т. 2. С. 272.

21. Соболев В.В., Слободской В.Я., Шарабура А.Д. Композиционные сверхтвердые материалы на основе синтетических алмазов // Докл. V Всесоюз. Совещ. по детонации, Красноярск. 1991. Т. 2. С. 264.
22. Барабошкин К.С., Верещагин А.Л., Комаров Б.Ф., Крамаренко И.А., Потапов М.Г., Шалюта В.Н., Золотухина И.И. Исследование текстуры системы Ni-УДА // Докл. V Всесоюз. Совещ. по детонации, Красноярск. 1991. Т. 1. С. 76.
23. Долматов В.Ю. Опыт и перспектива нетрадиционного использования ультрадисперсных алмазов взрывного синтеза // Сверхтвердые материалы. 1998. Т. 4. С. 77–81.
24. Озерин А.Н., Куркин Т.С., Алханишвили Г.Г., Кечекьян А.С., Гриценко О.Т., Перов Н.С., Озерина Л.А., Бешенко М.А., Долматов В.Ю. Структура и свойства полимер-наноалмазных композитов на основе блоксополимера полистирол–полибутадиен–полистирол // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4, №7–8. С. 114–121.
25. Krüger A., Kataoka F., Ozawa M., Fujino T., Suzuki Y., Aleksenskii A.E., Vul A.Ya., Osawa E. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration // Carbon. 2005. V. 43. P. 1722–1730.
26. Williams O.A., Hees J., Dieker C., Jäger W., Kirste L., Nebel C.E. Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 4824–4830.
27. Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul' A.Ya. Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds // Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2011. V. 3. P. 68–74.
28. Zhukov A.N., Gareeva F.R., Aleksenskii A.E., Vul' A.Ya. Surface charge of detonation nanodiamond particles in aqueous solutions of simple 1:1 electrolytes // Colloid Journal. 2010. V. 72. P. 640–646.

29. Zhukov A.N., Gareeva F.R., Aleksenskii A.E. Comprehensive study of electro-surface properties of detonation nanodiamond particle agglomerates in aqueous KCl solutions // *Colloid Journal*. 2012. V. 74. P. 463–471.
30. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах // *Успехи химии*. 1939. Т. 8. С. 1519–1533.
31. Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М. Получение алмазов из взрывчатых веществ // *ДАН СССР*. 1988. Т. 302. С. 611–613.
32. Петров Е.А., Брыляков П.М., Сакович Г.В. Условия сохранения алмазов в процессе детонационного получения // *ДАН СССР*. 1990. Т. 313. С. 862–864.
33. Мальков Ю.И. Сохранение углерода во взрывных камерах // *Физика горения и взрыва*. 1993. Т. 29. С. 93–96.
34. *Detonation Nanodiamonds: Science and Applications* / Ed. by Vul' A.Ya., Shenderova O.A. – Pan Stanford Publishing, 2014. 346 P.
35. *Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения* / под ред. А.Я. Вуля и О.А. Шендеровой. – СПб: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2016. 384 с.
36. Petrov I. *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* / Ed. by Gruen D.M., Shenderova O.A., Vul' A.Y. – NATO Science Series, Springer. 2005. 401 P.
37. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вейнгер А.И., Вуль А.Я., Вуль С.П., Яговкина М.А.. Способ контроля и содержания магнитных примесей в наноалмазах детонационного синтеза. Патент РФ № 2388688 от 10.05.2010 с приоритетом от 16.10.2008.
38. Даниленко В.В. *Синтез и спекание алмаза взрывом*. М.: Энергоатомиздат, 2003. 272 С.
39. Долматов В.Ю. *Детонационные наноалмазы: получение, свойства, применение* – СПб.: НПО «Профессионал», 2011. 536 С.

40. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / Под общ. ред. Витязя П.А. – Минск: Беларус. наука, 2013. 381 С.
41. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 687–708.
42. Jiang T., Xu K. FTIR study of Ultradispersed Diamond powder synthesized by explosive detonation // Carbon. 1995. V. 33. P. 1663–1671.
43. Jiang T., Xu K., Ji S. FTIR studies on the spectral changes of the surface functional groups of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation after treatment in hydrogen, nitrogen, methane and air at different temperatures // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 3401–3406.
44. Butenko Yu.V., Kuznetsov V.L., Paukshtis E.A., Stadnichenko A.I., Mazov I.N., Moseenkov S.I., Boronin A.I., Kosheev S.V. The Thermal Stability of Nanodiamond Surface Groups and Onset of Nanodiamond Graphitization // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2006. V. 14. P. 557–564.
45. Gibson N., Shenderova O., Luo T.J.M., Moseenkov S., Bondar V., Puzyr A., Purtov K., Fitzgerald Z., Brenner D.W. Colloidal stability of modified nanodiamond particles // Diamond & Related Materials. 2009. V. 18. P. 620–626.
46. Ji S., Jiang T., Xu K., Li S. FTIR study of the adsorption of water on ultradispersed diamond powder surface // Applied Surface Science. 1998. V. 133. P. 231–238.
47. Кощев А.П. Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. С. 88–96.
48. Petit T., Arnault J.-C., Girard H.A., Sennour M., Bergonzo P. Early stages of surface graphitization on nanodiamond probed by x-ray photoelectron spectroscopy // Physical Review B. 2011. V. 84. P. 233407.

49. Xie F.Y., Xie W.G., Gong L., Zhang W.H., Chen S.H., Zhang Q.Z., Chen J. Surface characterization on graphitization of nanodiamond powder annealed in nitrogen ambient // *Surface and Interface Analysis*. 2010. V. 42. P. 1514–1518.
50. Shenderova O., Panich A.M., Moseenkov S., Hens S.C., Kuznetsov V., Vieth H.-M. Hydroxylated Detonation Nanodiamond: FTIR, XPS, and NMR Studies // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 19005–19011.
51. Michaelson Sh., Akhvlediani R., Petit T., Girard H.A., Arnault J.C., Hoffman A. HR-EELS study of hydrogen bonding configuration, chemical and thermal stability of detonation nanodiamond films // *Applied Surface Science*. 2014. V. 305. P. 160–166.
52. Гареева Ф.Р. Электроповерхностные свойства гидрозолей детонационного наноалмаза: дис. на соискание канд. хим. наук: 02.00.11 - Коллоидная химия / С.-Петерб. гос. ун-т. СПб, 2012. 102 С.
53. Krüger A., Liang Y., Jarre G., Stegk J. Surface functionalisation of detonation diamond suitable for biological applications // *Journal of Materials Chemistry*. 2006. V. 16. P. 2322–2328.
54. Krueger A., Stegk J., Liang Y., Lu L., Jarre G. Biotinylated Nanodiamond: Simple and Efficient Functionalization of Detonation Diamond // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 4200–4204.
55. Osswald S., Yushin G., Mochalin V., Kucheyev S., Gogotsi Y.. Control of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 11635–11642.
56. Ando T., Yamamoto K., Ishii M., Kamo M., Sato Y. Vapour-phase Oxidation of Diamond Surfaces in O<sub>2</sub>, studied by Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared and Temperature-programmed Desorption Spectroscopy // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993. V. 89. P. 3635–3640.
57. Mochalin V.N., Osswald S., Portet C., Yushin G., Hobson C., Havel M., Gogotsi Y. High Temperature Functionalization and Surface Modification of

- Nanodiamond Powders // Materials Research Society. 2008. V. 1039. P. 11–03.
58. Krueger A. Carbon Materials and Nanotechnology. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010. 490 P.
  59. Ōsawa E., Ho D., Huang H., Korobov M.V., Rozhkova N.N. Consequences of strong and diverse electrostatic potential fields on the surface of detonation nanodiamond particles // Diamond & Related Materials. 2009. V. 18. P. 904–909.
  60. Barnard A. Self-Assembly in Nanodiamond Agglutinates // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 4038–4041.
  61. Barnard A.S., Sternberg M. Crystallinity and Surface Electrostatics of Diamond Nanocrystals // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 4811–4819.
  62. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. Ab initio Modeling of Stability of Nanocrystalline Diamond Morphologies // Philos. Mag. Lett. 2003. V. 83. P. 39–45.
  63. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии // Л.: Химия, 1984. 368 с.
  64. James R.O., Parks G.A. Characterisation of aqueous colloids by their electrical double layer and intrinsic surface chemical properties, in Surface colloid science / Ed. by E. Matijevic. New York, London: Plenum Press. 1982. V. 12. P. 119–216.
  65. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез // М.: «Наука». 1976. 332 С.
  66. Electrical phenomena at interfaces: Fundamentals, measurements and applications / Ed. by Ohshima H., Furusawa K. – New York: Marcel Dekker, 1998.
  67. Lyklema J. Fundamental of interface and colloid science. Vol. 2. Solid-liquid interfaces. London: Academic Press. 1995. P. 19–55.
  68. Chiganova G.A. Aggregation of particles in ultradispersed diamond hydrosols // Colloid Journal. 2000. № 62. P.238-241.
  69. Gibson N., Shenderova O., Luo T.J.M., Moseenkov S., Bondar V., Puzyr A., Purtov K., Fitzgerald Z., Brenner D.W. Colloidal stability of modified

- nanodiamond particles // *Diamond & Related Materials*. 2009. V. 18. P. 620–626.
70. Maier F., Riedel M., Mantel B., Ristein J., Ley L. Origin of Surface Conductivity in Diamond // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 3472–3475.
71. Chakrapani V., Angus J.C., Anderson A.B., Wolter S.D., Stoner B.R., Sumanasekera G.U. Charge Transfer Equilibria Between Diamond and an Aqueous Oxygen Electrochemical Redox Couple // *Science*. 2007. V. 318. P. 1424–1430.
72. Delgado A.V., González-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K., Lyklema J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V. 309. P. 194–224.
73. Жуков А.Н. Электроповерхностные явления в капиллярных и дисперсных системах // Спб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2012. 112 с.
74. Lyklema J., Rovillard S., De Coninck J. Electrokinetics: The Properties of the Stagnant Layer Unraveled // *Langmuir*. 1998. V. 14. P. 5659–5663.
75. Schmidlin L., Pichot V., Comet M., Josset S., Rabu P., Spitzer D. Identification, quantification and modification of detonation nanodiamond functional groups // *Diamond & Related Materials*. 2012. V. 22. P. 113–117.
76. Кучук В.И., Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М. Потенциометрическое титрование микропорошка природного алмаза // *Коллоидный журнал*. 1984. Т. 46. С. 1129–1135.
77. Davis J.A., James R.O., Leckie O.J. Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water interface // *Colloid Interface Sci.* 1978. V. 63, № 3. P. 480–499.
78. Чиганова Г.А. Исследование поверхностных свойств ультрадисперсных алмазов // *Коллоид. журн.* 1994. Т. 56, № 2. С. 266–268.
79. Чиганова Г.А. Физико-химические свойства ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 01.04.14 Теплофизика и молекулярная физика, 02.00.04

Физическая химия / Красноярский государственный технический университет. Красноярск: Изд-во КГТУ, 1995. 22 с.

80. Boehm H.-P., Diehl E., Heck W., Sappok R. Surface Oxides of Carbon // *Angew. Chem. internat. Edit.* 1964. V. 3, № 10. P. 669–677.
81. M. Comet, V. Pichot, B. Siegert, F. Britz, D. Spitzer, Detonation nanodiamonds for doping Kevlar, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 4286–4292.
82. Jianli Cheng, Junpo He,\* Changxi Li, and Yuliang Yang. Facile Approach to Functionalize Nanodiamond Particles with V-Shaped Polymer Brushes // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 4224–4230.
83. Matthew W.M., Popa-Nita S., Shapter J.G. Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process // *Carbon.* 2006. V. 44. P. 1137–1141.
84. Rice S.A., Nagasawa M. *Polyelectrolyte Solutions.* Academic Press, London, New York, 1961. 568 p.
85. Ohsima H. A Simple Expression for Henry's Function for the Retardation Effect in Electrophoresis of Spherical Colloidal Particles // *Journal of Colloid and Interface Science.* 1994. V. 168. P. 269–271.
86. Ohshima H. Approximate Analytic Expression for the Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 239. P. 587–590.
87. Delgado A.V. *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis // Surfactant Science Series.* New York: Marcel Dekker. 2002. V. 106.
88. Hubbard A.T. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science.* New York: Marcel Dekker. 2002. V. 1- 4.
89. Духин С.С., Дерягин Б.В. *Электрофорез // М: Наука, 1976. 328 с.*
90. Wiersema P.H., Loeb A.L., Overbeek J.T.G. Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle // *J. Colloid Interface Sci.* 1966. № 22. P. 78–99.

91. Shenderova O.A., Shrand A.M., Ciftan Hens S.A. Nanodiamonds particles: properties and perspectives for bioapplications // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2009. V. 34. P. 18–74.
92. Sakurai H., Ebihara N., Osawa E., Takahashi M., Fujinami M., Oguma K. Adsorption characteristics of a nanodiamond for oxoacid anions and their application to the selective preconcentration of tungstate in water samples // *Analytical Sciences*. 2006. V. 22. P. 357–362.
93. Petrov I., Shenderova O., Grishko V., Tyler T., Cunningham G., McGuire G. Detonation nanodiamonds simultaneously purified and modified by gas treatment // *Diamond & Related Materials*. 2007. V. 16. P. 2098–2103.
94. Xiangyang X., Zhiming Y., Yongwei Z., Baichun W. Influence of surface modification adopting thermal treatments on dispersion of detonation nanodiamond // *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. V. 178. P. 688–693.
95. ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М.: Издательство иностранной литературы, 1961. 536 с.
96. Yan Y.D., Clarke J.H.R. In-situ determination of particle size distributions in colloids // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1989. V. 29. P. 277–318.
97. Tscharnuter W. Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing // *Encyclopedia of Analytical Chemistry* / Ed. by Meyers R.A., 2000. P. 5469-5485.
98. Brown J.C., Pusey P.N., Dietz R. Photon Correlation Study of Polydisperse Samples of Polystyrene in Cyclohexane // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62. P. 1136–1143.
99. Ohshima H., Furusawa K. Electrical Phenomena at Interfaces: Fundamentals, Measurements and Applications // NY: Marcel Dekker, 1998. 845 p.
100. Hunter R.J. Zeta Potential in Colloid Science // London: Academic Press. 1981. 386 p.
101. Hunter R.J. Foundations of Colloid Science, 2nd edition. Oxford: Oxford University Press, 2001. 806 p.

102. Wagner K.W. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen // Archiv für Elektrotechnik. 1914. V.2, № 9. P. 371–387.
103. Фрелих Г. Теория диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери // М.: Изд. Иностран. лит., 1960. 252 с.
104. Street N. The surface conductance of kaolinite // Austral. J. Chem.. 1956, V. 9, P. 333–346.
105. O'Konski C.T. Electric properties of macromolecules. V. Theory of ionic polarization in polyelectrolytes // J. Phys. Chem. 1960. V. 64 (5). P. 605–619.
106. Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Методическая разработка // М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2006. 55 с.
107. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость // М.: Мир, 1984. 310 с.
108. Rowe E.M., Weaver J.H. The Use of Synchrotron Radiation // Scientific American. 1977. V. 236. P. 32–41.
109. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // М.: Мир, 1987. 600 с.
110. Molodtsov S.L., Fedoseenko S.I., Vyalikh D.V., Iossifov I.E., Follath R., Gorovikov S.A., Brzhezinskaya M.M., Dedkov Yu.S., Puettner R., Schmidt J.S., Adamchuk V.K., Gudat W., Kaindl G. High-resolution Russian–German beamline at BESSY // Appl. Phys. A. 2009. V. 94. P. 501.
111. Байдакова М.В., Дидейкин А.Т., Павлов С.И., Соколов Р.В., Шнитов В.В. Формирование слоев детонационного алмаза на кремнии аэрозольным методом // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40(17). С. 30–38.
112. Kirilenko D.A., Dideykin A.T., Aleksenskiy A.E., Sitnikova A.A., Konnikov S.G., Vul' A.Ya. One-step synthesis of a suspended ultrathin graphene

- oxide film: Application in transmission electron microscopy // *Micron*. 2015. V. 68. P. 23–26.
113. Pentecost A., Gour S., Mochalin V., Knoke I., Gogotsi Y. Deaggregation of Nanodiamond Powders Using Salt- and Sugar-Assisted Milling // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2010. V. 2. P. 3289–3294.
114. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технол. вузов // М.: Высш. шк., 2004. 445 с.
115. 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.
116. Batsanov S.S., Gavrilkin S.M., Batsanov A.S., Poyarkov K.B., Kulakova I.I., Johnson D.W., Mendis B.G. Giant dielectric permittivity of detonation-produced nanodiamond is caused by water // *J. of Mat. Chem.* 2012. V. 22. P. 11166–11172.
117. 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.
118. Manning G.S. The molecular theory of polyelectrolyte solutions with applications to the electrostatic properties of polynucleotides // *Quarterly Reviews of Biophysics*. 1978. V. 11. P. 179–246.
119. Manning G.S. Counterion Condensation on Charged Spheres, Cylinders, and Planes // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. P. 8554–8559.
120. Tamashiro M.N., Levin Y., Barbosa M.C. Debye–Hückel–Bjerrum theory for charged colloids // *Physica A*. 1998. V. 258. P. 341–351.
121. Levin Y., Barbosa M.C., Tamashiro M.N. Liquid-state theory of charged colloids // *Europhys. Lett.* 1998. V. 41. P.123–127.