КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 1, с. 3–15

УДК 544.77.032.12

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ И УСТОЙЧИВОСТЬ ЕГО ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ

© 2025 г. А. В. Волкова*, Д. А. Савельев, Н. С. Чуйков, В. А. Водолажский, Л. Э. Ермакова

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9, 199034, Россия

**e-mail: anna.volkova@spbu.ru*

Поступила в редакцию 15.11.2024 г.
После доработки 08.12.2024 г.
Принята к публикации 19.12.2024 г.

В настоящей работе проведено исследование влияния дополнительной обработки порошка детонационного наноалмаза (ДНА) базовой очистки на состав поверхности частиц ДНА, их электрокинетические свойства, а также агрегативную устойчивость в растворах индифферентного электролита (NaCl) в широком диапазоне pH. Установлено, что более высокая степень очистки образцов и увеличение количества протонированных карбоксильных групп на поверхности частиц ДНА вследствие дополнительной кислотной и термоаммиачной обработки приводят к смещению положения изоэлектрической точки (ИЭТ) от pH 7.0 для исходного образца до pH 6.3 и pH 6.0 соответственно. Показано, что величины порогов коагуляции гидрозолей при естественном pH и положение зон устойчивости в 10^{-3} М растворе хлорида натрия находятся в полном соответствии со значениями ИЭТ. Наибольшие пороговые значения при pH 5.8 наблюдаются для исходного ДНА, тогда как для дисперсии частиц ДНА после термоаммиачной обработки быстрая коагуляция протекает уже при концентрации 10^{-4} М. Показано также, что зоны агрегативной устойчивости для дополнительно обработанных образцов ДНА практически совпадают. В случае ДНА базовой очистки зона устойчивости в области положительных значений дзета-потенциала расширяется, а в области отрицательных значений устойчивости не наблюдается, вероятно, вследствие частичного растворения поверхностных примесей при высоких pH и перехода их в ионной форме в раствор, что вызывает коагуляцию частиц ДНА.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, модифицирование поверхности, поверхностные функциональные группы, агрегативная устойчивость, порог коагуляции, дзета-потенциал, изоэлектрическая точка

DOI: 10.31857/S0023291225010017, **EDN:** UTFSII

ВВЕДЕНИЕ

Детонационные наноалмазы, благодаря таким классическим свойствам алмаза, как твердость и химическая инертность, широко используются в качестве материалов для финишного полирования, в гальванике, в масляных композициях [1, 2]. Возможно применение ДНА в качестве сорбентов с ионообменными свойствами [3–5]. В последние годы наночастицы ДНА вызывают все больший интерес в связи с перспективностью их использования в биомедицинских приложениях [6–9]. Возможность эффективного практического применения как разбавленных, так и концентрированных дисперсий ДНА во многом определяется их электроповерхностными свойствами, а также седиментационной и агрегативной устойчивостью, которые зависят от состава поверхности а, следовательно, и от условий получения детонационного наноалмаза. При этом седиментационная устойчивость в концентрированных дисперсиях (например, при получении полировальных композиций) может достигаться за счет образования периодических коллоидных структур, т.е. за счет потери системой агрегативной устойчивости [10]. На положение точки нулевого заряда и изоэлектрической точки, а следовательно, и на сорбционные свойства и значения электрокинетического потенциала частиц ДНА при прочих равных условиях, можно повлиять с помощью доочистки базовых порошков

ДНА как от поверхностных примесей, в том числе от водонерастворимых металлосодержащих [11, 12], так и неалмазных форм углерода. Унифицирование поверхности детонационного наноалмаза, часто приводящее к дезагрегации порошков вследствие удаления, по крайней мере, большей части sp^2 – углерода, производят путем химической и/или термической обработки ДНА как базовой, так и глубокой очистки: наиболее часто окислением или восстановлением в жидкой или газовой фазе (воздухе, озоне, аргоне, водороде) [13–20].

Помимо этого, водные золи ДНА могут служить модельной системой для изучения электрокинетических характеристик и структуры граничного слоя в зависимости от функционального состава поверхности, контактирующей с раствором электролита, а также закономерностей протекания агрегации в нанодисперсных системах [21], содержащих как наночастицы, так и первичные агрегаты. Такие фундаментальные исследования важны как для усовершенствования теоретических представлений о строении двойного электрического слоя на границе раздела твердое тело – раствор, так и для развития существующих теорий устойчивости реальных дисперсий. Следует отметить, что большая часть работ, посвященных исследованию электрокинетических свойств и устойчивости золей ДНА, рассматривает системы, в которых знак заряда поверхности частиц ДНА не меняется практически во всей области pH [22–28]. В свою очередь, положение ИЭТ в нейтральной области pH (как в случае порошков ДНА, исследованных в настоящей работе) дает возможность изучать коагуляционное поведение золей в зависимости от их коллоидно-химических свойств как в положительной, так и в отрицательной области заряда поверхности. С точки зрения прикладных задач такие порошки ДНА в зависимости от pH могут использоваться, например, в качестве сорбентов для извлечения из жидкой фазы как катионных, так и анионных примесей, образовывать различного рода коагуляционные структуры в концентрированных дисперсиях.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы было исследование агрегативной устойчивости водных золей промышленных порошков ДНА (базовой и дополнительной кислотной и термоаммиачной очистки) в широком диапазоне концентраций и pH растворов хлорида натрия, а также установление взаимосвязи между условиями их получения, составом поверхности, электрокинетическими свойствами и положением зон устойчивости и коагуляции гидрозолей детонационного наноалмаза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали порошок промышленного детонационного наноалмаза производства ФГУП СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия), полученный при детонации смеси тротил–гексоген в соотношении 60/40 и выделенный из алмазосодержащей шихты термоокислением водным раствором нитрата аммония с добавками азотной кислоты согласно способу, представленному в патенте RU2599665C2. Образец маркирован в статье как ДНА. Для установления взаимосвязи между условиями очистки и унифицирования поверхности порошков ДНА и агрегативной устойчивостью получаемых из них дисперсий СКТБ «Технолог» также были предоставлены образцы детонационного алмаза, полученные из исходного ДНА базовой очистки («сырца») путем дополнительной термоаммиачной обработки (ДНА-ТА) и обработки смесью азотной (56%) и фтористоводородной (40%) кислот (ДНА-К) при комнатной температуре.

Для удаления возможных ионных примесей, оставшихся после химической обработки порошков ДНА, все предоставленные образцы были трехкратно очищены методом электродиализа. Детально цикл очистки описан в [29].

Величины удельной поверхности $S_{уд}$ порошков были определены методом БЭТ по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией. Средний размер первичных наночастиц d_o был рассчитан по формуле:

$$d_o = 6/\rho S_{уд}, \quad (1)$$

где $\rho = 3.52$ г/см^3 – плотность ДНА.

Определение фазового состава порошков было выполнено в Ресурсном центре (РЦ) «Рентгенодифракционные методы исследования» с использованием настольного автоматического порошкового дифрактометра Bruker «D2 Phaser» (Bruker AXS, Германия). Идентификация фаз проводилась с помощью программного комплекса PDXL 2.0 с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2 Release 2020 RDB, PDF-2/Release 2011 RDB).

Элементный анализ порошков ДНА был осуществлен методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием комплексного фотоэлектронного и растрового оже-электронного спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific, Великобритания) в Ресурсном центре Научного парка СПбГУ «Физические методы исследования поверхности» и энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu EDX-800P (Shimadzu, Япония) в РЦ Научного парка СПбГУ «Инновационные технологии композитных материалов».

Изучение состава поверхности частиц ДНА было также выполнено методами комбинационного рассеяния света на приборе Senterra (Bruker, Германия) в геометрии обратного рассеяния и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 8700 (Thermo Scientific, США)

с приставкой НПВО (Smart iTR) с алмазным кристаллом в Ресурсном центре Научного парка СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества». Возбуждение комбинационного рассеяния осуществлялось с использованием внешнего твердотельного лазера с длиной волны 532 нм. Регистрация спектра осуществлялась в диапазоне 100–2200 $см^{-1}$. Спектры ИК-поглощения после вычитания базовой линии, вызванной рассеянием, были приведены по максимальному значению в области валентных колебаний ОН-групп.

Для изучения электрокинетических свойств и агрегативной устойчивости водных дисперсий детонационного наноалмаза в зависимости от концентрации растворов хлорида натрия (10^{-4}–10^{-1} М) при естественном значении pH (5.8–6.0) и pH (4–11.5) в 10^{-3} М растворе NaCl были приготовлены, согласно методике [29], разбавленные гидрозоли ДНА, сохранявшие свою дисперсность в течение всего времени эксперимента. Размеры частиц исходных водных золей ДНА приведены в табл. 1. Следует отметить, что полученные исходные золи, разбавленные в два раза деионизированной водой, имели близкие значения оптической плотности (0.19 ± 0.01 при длине волны света 380 нм) и частичной концентрации $(2–4)\times10^{10}$ частиц/$см^3$, определенной методом анализа траектории частиц на приборе NanoSight NS300 (Malvern, Великобритания).

Размеры частиц гидрозолей ДНА были определены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Merlin (Carl Zeiss Merlin, Германия) в Междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ и методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) в универсальной капиллярной U-образной кювете (DTS1070) с интегрированными позолоченными электродами с предварительным термостатированием в течение 2 мин при 20°C.

Для изучения процесса коагуляции золей ДНА были использованы методы турбидиметрии (детально методика эксперимента описана в [29]) с использованием фотоэлектрокалориметра КФК-3-01 (оптический путь 50 мм, длина волны света 380 нм) и динамического рассеяния света. Измерения оптической плотности проводили в течение 15 минут с момента добавления электролита к золю, размера частиц по истечении 20 минут после создания системы.

Величины электрофоретической подвижности (U_e) частиц ДНА были определены методом лазерного допплеровского электрофореза на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) параллельно с измерением распределений частиц по размерам в аналогичных условиях. Величины электрокинетического потенциала (ζ^S) в первом приближении были рассчитаны по уравнению Смолуховского:

$$\zeta^S = \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} U_e \,. \qquad (2)$$

Для приготовления растворов и дисперсий использовалась деионизированная вода, удельная электропроводность которой не превышала 1.5×10^{-6} $Ом^{-1}см^{-1}$ (система очистки воды Аквалаб AL Plus). Необходимые значения pH задавали с помощью 3×10^{-2} М и 10^{-1} М растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. pH среды измеряли с помощью pH-метра SevenMulti (Mettler Toledo).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ДНА

На рис. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа (РФА) исследуемых порошков ДНА. Видно, что помимо основной фазы алмаза на рентгенограммах присутствуют также слабые пики примесных фаз, которые наиболее вероятно относятся к фазам сульфида цинка и диоксида титана в модификации рутила. Видно также, что, согласно интенсивности этих пиков, содержание примесных фаз максимально в исходном образце ДНА, при этом в образце ДНА-ТА практически не определяется фаза ZnS, а в порошке ДНА-К фаза TiO_2. В связи с этим следует отметить некую селективность каждого метода дополнительной обработки по отношению к поверхностным примесям.

Результаты энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа показали (рис. 2), что дополнительная обработка исходного порошка детонационного наноалмаза приводит к увеличению относительного содержания таких элементов, как железо

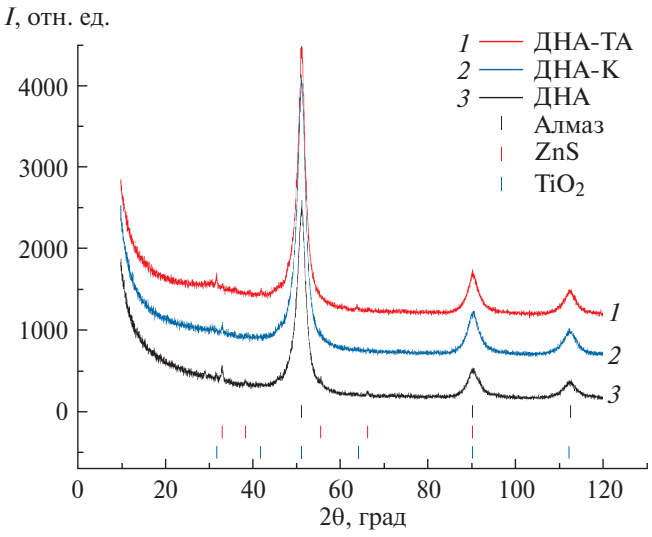
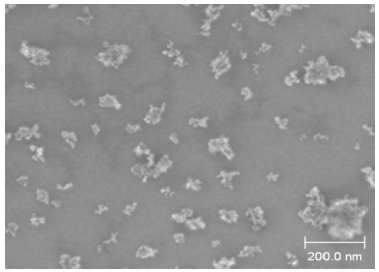
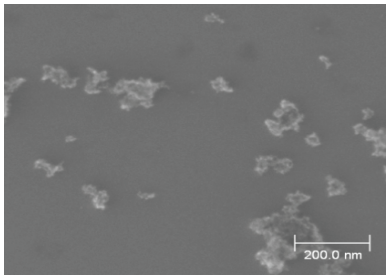
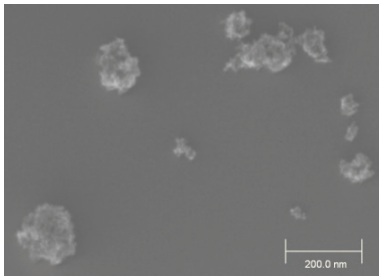


Рис. 1. Рентгенограммы порошков детонационного наноалмаза.

Таблица 1. Структурные характеристики исходных разбавленных водных золей ДНА.

Образец	ДНА	ДНА-К	ДНА-ТА
СЭМ-изображения			
Удельная поверхность $S_{уд}$, м^2/г	305	295	290
Средний размер первичной наночастицы d_o, нм (1)	5.6	5.8	5.9
Средний размер (диапазон размеров частиц), определенный методом ДРС d_I/ d_V / d_N[1], нм	135 (45–400)/ 85 (40–340)/ 65 (40–190)	140 (45–340)/ 110 (40–400)/ 70 (40–255)	180 (80–400)/ 135 (70–400)/ 110 (70–300)

1 d_I – средний размер частиц (диаметр) из распределения интенсивности рассеянного света по размеру, d_V *и* d_N – средний размер частиц (диаметр) из распределения объема и числа частиц по размеру соответственно.

(особенно в случае ДНА-ТА) и титан вследствие частичного удаления с поверхности частиц ДНА, по-видимому, более растворимых в кислотах и щелочи компонентов: кальция, кремния, алюминия и т.д. Более высокое суммарное содержание элементов железа и титана в образце ДНА-ТА по сравнению с ДНА-К может свидетельствовать о более эффективной в общем случае термоаммиачной обработки очистке. При этом наблюдаемое наименьшее содержание цинка и серы для образца ДНА-ТА вполне согласуется с результатами РФА.

На рис. 3 приведены ИК-Фурье спектры исследуемых порошков ДНА. Видно, что для всех трех образцов при 1325 $см^{-1}$ наблюдается пик наноалмаза, соответствующий валентному колебанию связи С–С в кристаллической решетке ДНА [30, 31]. Видно также, что основные отличия в спектрах образцов наблюдаются в диапазоне 1330–1800 $см^{-1}$. Так, заметное поглощение при 1350 $см^{-1}$ для исходного образца, которое, вероятнее всего, обусловлено симметричными колебаниями депротонированной карбоксильной группы (COO^-) [17], гораздо менее выражено для ДНА-ТА и практически отсутствует в спектре образца ДНА-К. Обращает на себя внимание изменение соотношения интенсивностей пика при 1735 $см^{-1}$, который характеризует валентные колебания карбонильной группы С=О в составе протонированной карбоксильной группы, и пика при 1555 $см^{-1}$, который можно отнести к асимметричным валентным С=О колебаниям в составе депротонированной COO^- группы. Вероятно, вследствие связывания части карбоксильных групп с примесями число депротонированных карбоксильных групп на поверхности частиц ДНА базовой очистки больше, чем протонированных. Дополнительная химическая обработка, приводящая к удалению части этих примесей с поверхности, приводит к росту числа протонированных и уменьшению количества депротонированных карбоксильных групп, причем максимальное соотношение $COOH/ COO^-$ наблюдается для образца ДНА-ТА.

Еще одной возможной причиной увеличения количества COOH-групп для дополнительно обработанных образцов, вероятно, является уменьшение количества sp^2-углерода на поверхности частиц ДНА вследствие окисления С=С связей. Так, полоса поглощения 1555 $см^{-1}$ может также соответствовать возможному, но менее интенсивному, чем С=О, валентному колебанию в связях С=С, наличие которых также подтверждается результатами КРС.

Как видно из рис. 4, в спектрах КРС помимо пика наноалмаза 1328 $см^{-1}$ [32], присутствует широкий асимметричный пик с максимумом при 1620 $см^{-1}$, соответствующий углероду в sp^2-гибридизации. При разложении этого пика (на примере ДНА-К, рис. П1 Приложения) для всех образцов наблюдаются D- и G-линии графита. Следует отметить, что появление D-линии графита в КР-спектре ДНА в литературе связывают с образованием вокруг алмазного ядра оболочек со структурой типа «onion-like» carbon («луковичной» оболочкой), на которой располагаются вкрапления графитоподобной фазы [33, 34]. Большая интенсивность D-линии графита в спектре ДНА-ТА по сравнению с исходным ДНА и ДНА-К (рис. 4), по всей видимости, характеризует меньшую упорядоченность и большую дефектность графитоподобной фазы в ДНА-ТА. Это, вероятно, свидетельствует о более эффективном удалении примесей, содержащихся в этой фазе, с поверхности частиц ДНА-ТА, что подтверждает вышеописанные результаты. Следует также отметить, что в КР спектрах всех порошков ДНА наблюдается

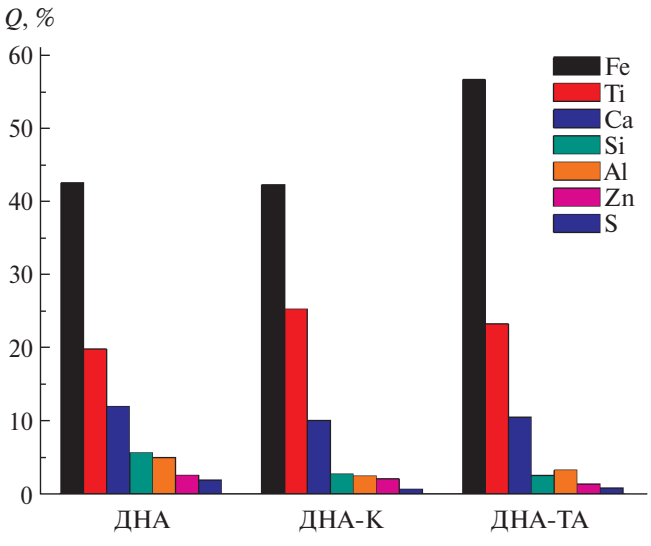


Рис. 2. Относительное содержание некоторых элементов на поверхности частиц ДНА.

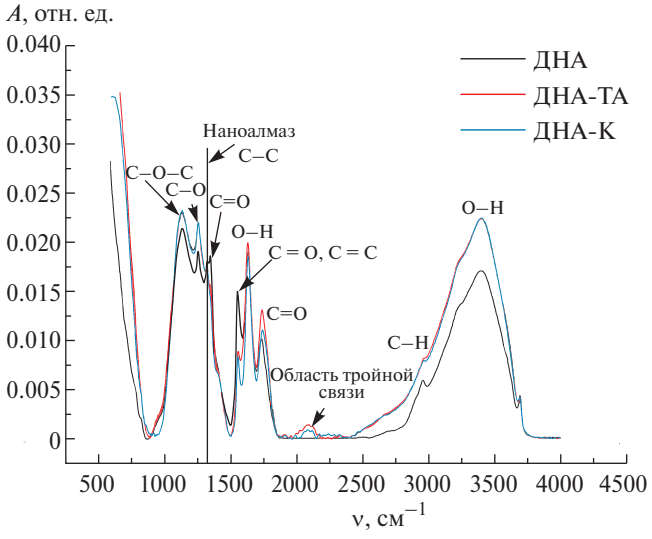


Рис. 3. Спектр ИК поглощения порошков ДНА с вычитанием базовой линии и приведением по максимуму в области валентных колебаний ОН-групп.

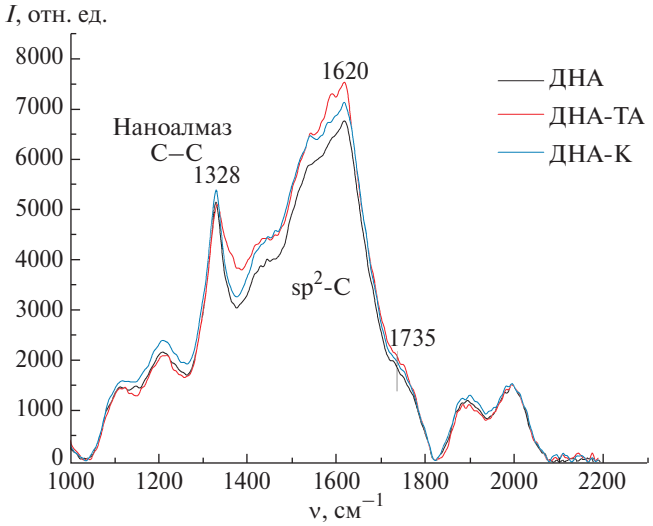


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния порошков ДНА.

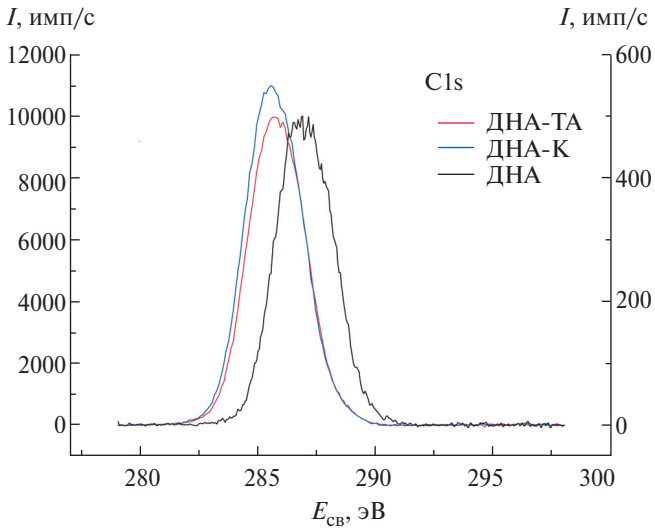


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры C1s порошков ДНА.

пик при 1735 см$^{-1}$, характеризующий колебания в C=O связи.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры C1s порошков ДНА приведены на рис. 5. Видно, что спектр C1s для порошка ДНА базовой очистки смещен в область больших энергий связи по сравнению с дополнительно обработанными образцами. Результаты деконволюции пиков C1s для порошков ДНА и ДНА-К (аналогично для ДНА-ТА) (рис. 6) показали, что для всех образцов характерно наличие пика с энергией 287.7 ± 0.1 эВ, отвечающего связи C=O в карбонильной [35, 36] или карбоксильной группе [14], и пика 286.7 ± 0.1 эВ, соответствующего связи C-O в составе гидроксильных и эфирных групп [14, 35–37] и, вероятно, связям C–N и C=N согласно работам [32, 38] и данным N1s спектров (пик 399.3 эВ, рис. П2 Приложения). Пик с энергией связи 403.1 эВ, вероятно, характеризует связь атома азота с тремя соседними атомами углерода [32]. Наименее интенсивный пик при энергии связи 288.8 эВ, появляющийся только в спектре исходного ДНА (рис. 6а), часто относят к углерод-кислородной связи в COOH-группе [39]. Видно также, что если для исходного образца наиболее интенсивным является пик при 286.7 эВ, то для образцов ДНА-ТА и ДНА-К (рис. 6б) основной пик соответствует энергии связи 285.5 эВ, отвечающей sp^3 – гибридизированному углероду в алмазной кристаллической решетке, который на спектре исходного образца отсутствует. Наблюдаемые изменения в C1s спектре исходного образца после дополнительной кислотной или термоаммиачной обработки свидетельствуют о более глубокой очистке

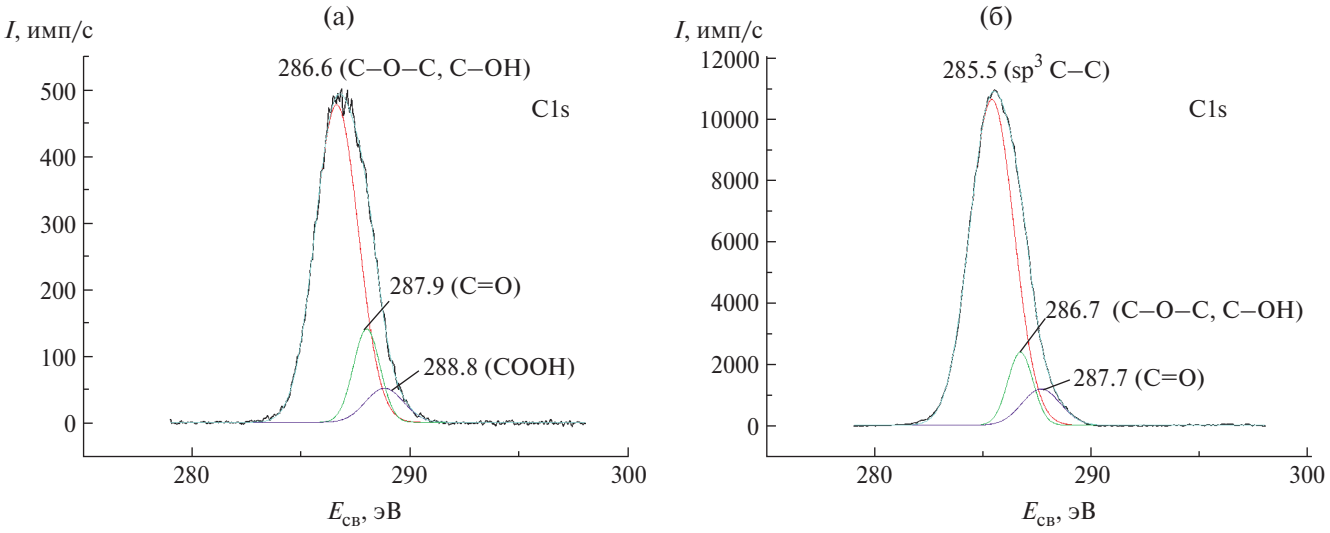


Рис. 6. Рентгеновские фотоэлектронные спектры C1s порошков ДНА (а) и ДНА-К (б).

образцов от неалмазной фазы и, в первую очередь, суммируя все полученные результаты по изучению состава поверхности, по-видимому, от объемной графитоподобной фазы.

Из рис. 7 видно, что O1s спектры для всех исследованных образцов достаточно близки. При деконволюции пиков O1s спектров (показано на примере ДНА-К, рис. П3 Приложения) при энергии связи 533.1 ± 0.1 эВ наблюдается основной пик, соответствующий связи между атомами углерода и кислорода в С–О–С и С–О–Н группах, а также пик малой интенсивности с максимумом 530.8 ± 0.1 эВ, отвечающий энергии связи С=О в карбонильной или карбоксильной группе [35–37, 40].

Известно, что заряжение поверхности частиц наноалмазов в жидкой дисперсионной среде при наличии на их поверхности ионогенных карбоксильных и гидроксильных функциональных групп описывается следующими поверхностными реакциями [23, 41]:

$$-COH_2^+ \rightleftarrows -COH + H_s^+,$$

$$-COOH \rightleftarrows -COO^- + H_s^+,$$

$$-COH \rightleftarrows -CO^- + H_s^+.$$

Анализ всех полученных результатов показал, что наблюдается очевидный возрастающий вклад карбоксильных групп в образование поверхностного заряда образцов с дополнительной кислотной или термоаммиачной обработкой по сравнению с исходным образцом детонационного наноалмаза.

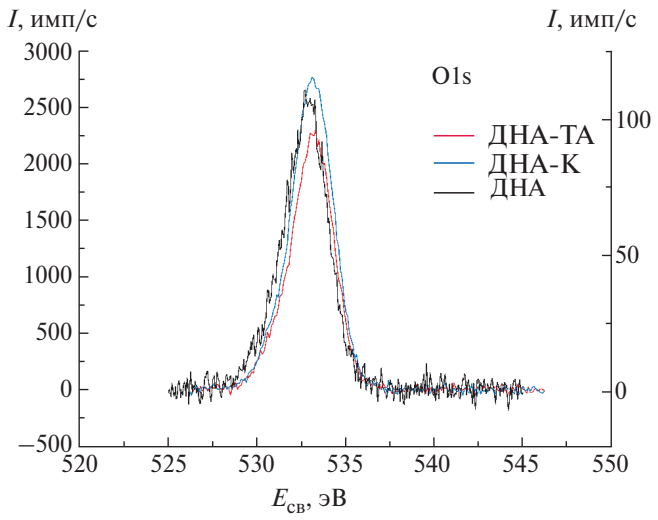


Рис. 7. Рентгеновские фотоэлектронные спектры O1s порошков ДНА.

Устойчивость и электрокинетические свойства водных золей ДНА в растворах NaCl.

Изучение электрокинетических свойств и агрегативной устойчивости водных золей предоставленных порошков ДНА было начато в 10^{-3} М растворе хлорида натрия при различных значениях pH. Результаты исследования электрокинетических свойств приведены на рис. 8 и в табл. 2. Видно, что кислотная обработка исходного порошка ДНА приводит к смещению положения ИЭТ от pH 7.0 до pH 6.3, а термоаммиачная – до pH 6.0, что вполне согласуется с результатами исследования состава поверхности этих образцов: как с увеличением количества поверхностных карбоксильных групп, так и с уменьшением содержания примесей в результате дополнительной обработки. Видно также, что наклон линейного участка зависимостей $U_e(\zeta^S) - \log C$ для образцов ДНА и ДНА-ТА совпадает и равен примерно 16 мВ/ед. pH, а для ДНА-К составляет 34 мВ/ед. pH. Следует отметить, что при одинаковом смещении от ИЭТ ($\Delta pH = pH - pH_{ИЭТ}$) (рис. П4 Приложения) в области положительных значений величины электрокинетических потенциалов совпадают в пределах погрешности для всех исследованных образцов ДНА, что, по-видимому, связано с вкладом лишь гидроксильных функциональных групп в образование заряда (3). В области отрицательных значений наблюдаются небольшие различия: так, минимальные по абсолютному значению величины дзета-потенциала соответствуют исходному образцу, максимальные – ДНА-К. Возможно, это связано как с различной степенью влияния поверхностных примесей на электрокинетические свойства частиц ДНА при изменении pH, которое главным образом проявляется в щелочной области

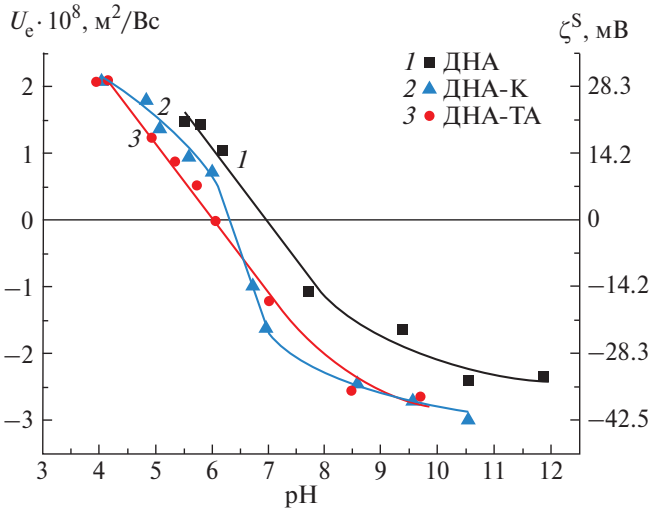


Рис. 8. Зависимость электрофоретической подвижности (U_e) и электрокинетического потенциала (ζ^S) частиц гидрозолей различных образцов ДНА от pH 10^{-3} М раствора хлорида натрия.

Таблица 2. Значения pH ИЭТ образцов ДНА и порогов быстрой и медленной коагуляции их гидрозолей в растворах NaCl при естественном значении pH

Образец	$pH_{ИЭТ}$ (10^{-3} M NaCl)	Порог медленной коагуляции $C_{МК}$, M	Порог быстрой коагуляции $C_{БК}$, M
ДНА	7.0	2.5×10^{-3}	7.5×10^{-3}
ДНА-К	6.3	2.8×10^{-4}	1.5×10^{-3}
ДНА-ТА	6.0	–	$\leqslant 10^{-4}$ M

pH, так и различным вкладом карбоксильных групп в образование отрицательного заряда.

Результаты изучения кинетики коагуляции и определения среднего размера частиц золей ДНА на фоне 10^{-3} M раствора NaCl в зависимости от pH приведены на рис. 9, П5 – П7 Приложения и рис. 10, соответственно. Видно, что быстрая коагуляция золей протекает в области изоэлектрической точки, по мере удаления от нее в сторону больших и меньших pH наблюдается переход к зонам медленной коагуляции, сопровождающийся уменьшением оптической плотности и среднего размера частиц, а затем к областям агрегативной устойчивости. Следует отметить, что в области медленной коагуляции при некоторых pH наблюдалось бимодальное распределение частиц по размерам (значение средних размеров пиков на рис. 10 соединены пунктирной линией). Как видно из рис. 9 и 10, для водных золей ДНА-ТА и ДНА-К зоны агрегативной устойчивости практически совпадают (гидрозоли устойчивы при pH $\leqslant$ 4.9 и при pH $\geqslant$ 8.4 – области положительных и отрицательных значений электрокинетического потенциала, соответственно), что связано, по-видимому, с близким положением изоэлектрических точек. Сдвиг ИЭТ до pH 7.0 для ДНА базовой очистки обуславливает расширение зоны устойчивости в области положительных значений дзета-потенциала до pH 5.8. Следует отметить, что для исходного ДНА в отличие от образцов, подвергшихся дополнительной обработке, не наблюдается устойчивости в области отрицательных значений ζ-потенциала. По-видимому, при высоких значениях pH может происходить частичное растворение поверхностных примесей, которые удаляются в случае ДНА-К и ДНА-ТА при дополнительной обработке, сопровождающееся появлением в дисперсионной среде многозарядных катионов, которые вызывают коагуляцию частиц ДНА. Видно также, что в области отрицательных значений дзета-потенциала в зоне устойчивости для ДНА-ТА и ДНА-К в ряде случаев наблюдаются значения оптической плотности даже ниже, чем для исходного водного золя. Это, по-видимому, может быть связано с частичным распадом первичных агрегатов и увеличения доли более мелких частиц при увеличении абсолютных величин заряда поверхности и электрокинетического потенциала.

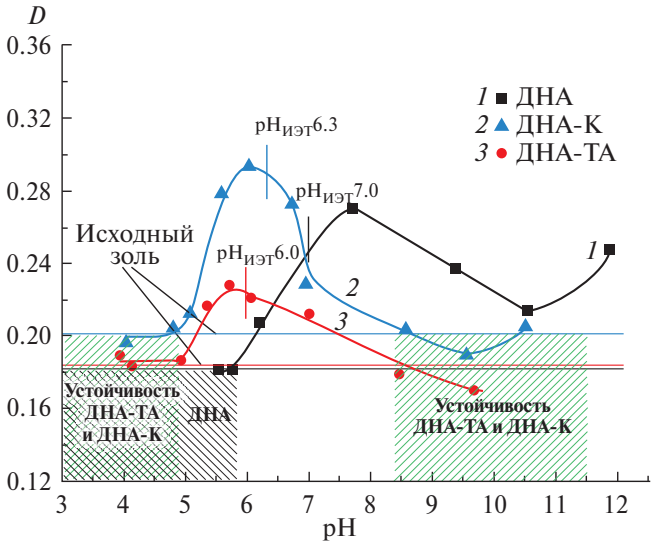


Рис. 9. Зависимость оптической плотности водных золей детонационных алмазов от pH 10^{-3} M раствора хлорида натрия для 15 минут наблюдения.

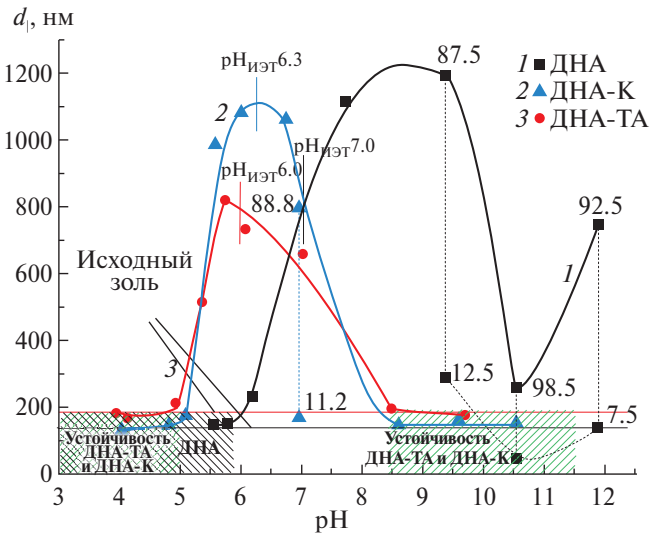


Рис. 10. Зависимость среднего размера частиц ДНА, определенного из распределений интенсивности рассеянного света по размеру, от pH 10^{-3} M раствора хлорида натрия для 20 минут наблюдения.

В связи с тем, что наиболее часто производителей ДНА интересует в первую очередь их устойчивость в водной среде при естественном pH, для золей исследуемых ДНА были определены пороги коагуляции в растворах хлорида натрия. Для этого была изучена кинетика коагуляции золей ДНА (результаты приведены на рис. 11–13) и определены средние размеры частиц дисперсий (рис. 14) при различных концентрациях растворов NaCl и естественном pH 5.8 ± 0.2. На основании полученных кинетических данных построены концентрационные зависимости оптической плотности золей при 0.5 и 15 минутах наблюдения, из которых графически (согласно методике, описанной в [29]) найдены значения порогов медленной $C_{мк}$ и быстрой $C_{бк}$. Пример определения порогов коагуляции представлен на рис. П8 Приложения. Найденные таким образом значения пороговых концентраций электролита приведены в табл. 2. Видно, что величины порогов коагуляции исследованных образцов хорошо согласуются с результатами определения размеров частиц (рис. 14) и находятся в полном соответствии с положениями их ИЭТ. Так, для ДНА базовой очистки наблюдаются наибольшие значения дзета-потенциала (рис. 15) и, соответственно, порогов как медленной, так и быстрой коагуляции (табл. 2), тогда как для дисперсии частиц ДНА-ТА, находящихся при естественном pH практически в изоэлектрическом состоянии, порог

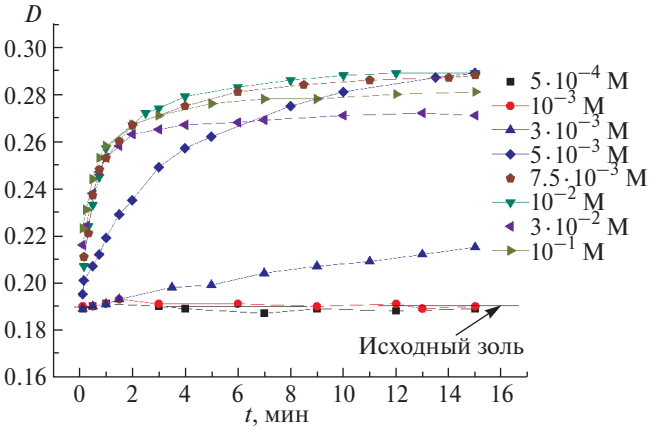


Рис. 11. Зависимость оптической плотности гидрозоля ДНА от времени наблюдения при различных концентрациях растворов хлорида натрия и естественном значении pH.

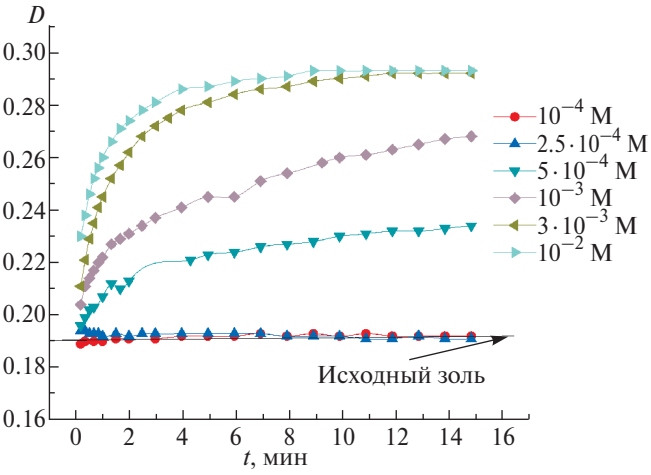


Рис. 12. Зависимость оптической плотности гидрозоля ДНА-К от времени наблюдения при различных концентрациях растворов хлорида натрия и естественном значении pH.

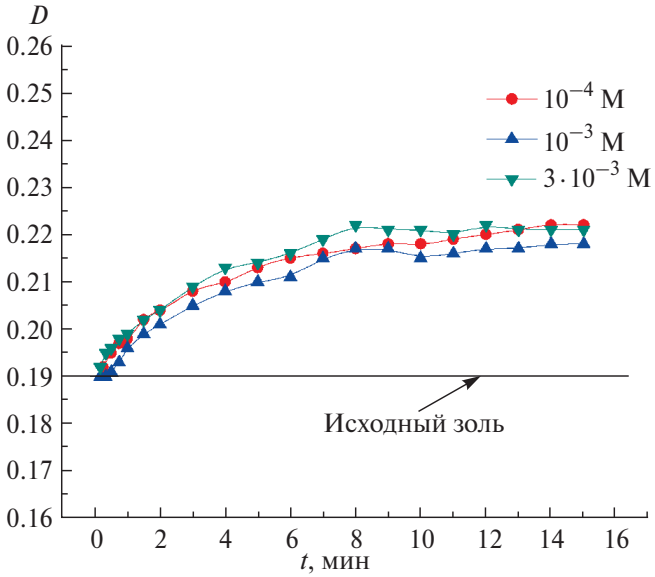


Рис. 13. Зависимость оптической плотности гидрозоля ДНА-ТА от времени наблюдения при различных концентрациях растворов хлорида натрия и естественном значении pH.

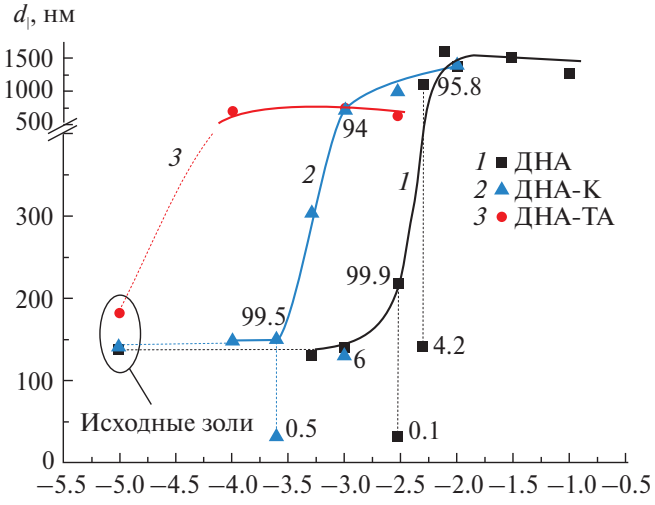


Рис. 14. Зависимость среднего размера частиц d_1 от концентрации растворов NaCl при естественном значении pH. Численные значения при точках – доля (%) интенсивности света, рассеянного частицами данного размера (приведены для случая бимодального распределения).

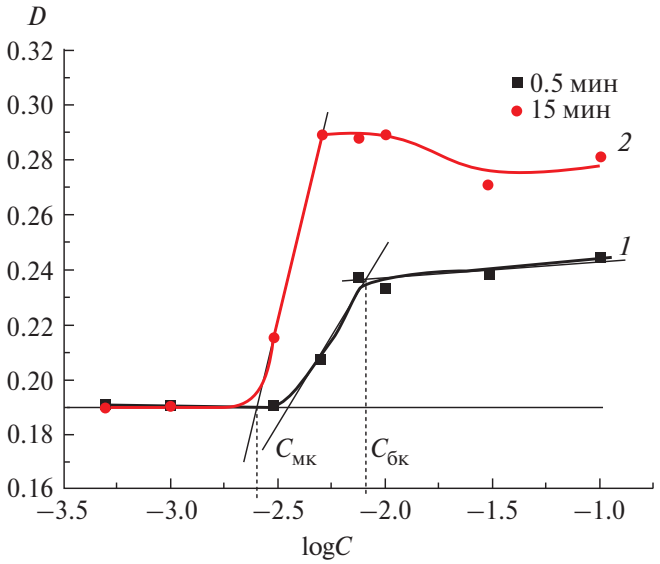


Рис. 15. Зависимость электрофоретической подвижности (U_e) и электрокинетического потенциала (ζ^S) частиц гидрозолей различных образцов ДНА от концентрации растворов хлорида натрия при естественном значении pH.

медленной коагуляции определить не удалось, а быстрая коагуляция протекает уже при концентрации 10^{-4} М. Как видно, для золей детонационного алмаза характерна достаточно узкая зона медленной коагуляции, возможно, вследствие относительно высокой константы Гамакера частиц ДНА, однако примечательно, что дополнительная кислотная обработка приводит к расширению зоны медленной коагуляции образца ДНА-К по сравнению с исходным ДНА.

Таким образом, хотелось бы отметить, что часто используемый подход к оценке перспективности использования порошков ДНА по их устойчивости и величине дзета-потенциала в воде при различиях в положении их ИЭТ некорректен, так, несмотря на самые низкие пороги коагуляции, наиболее перспективным для дальнейшего использования (например, получения на его основе карбоксилированного или гидрированного ДНА) представляется образец ДНА-ТА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования фазового состава и состава поверхности частиц детонационного алмаза с различной предысторией получения показал, что дополнительная кислотная и особенно термоаммиачная обработка исходного ДНА приводит к более полной очистке поверхности частиц ДНА от неалмазной фазы. Это обуславливает увеличение количества поверхностных протонированных карбоксильных групп как вследствие удаления части примесей, оставшихся в графитоподобной фазе после первичной обработки, так и благодаря окислению C=C связей sp^2-гибридизированной оболочки вокруг алмазного ядра.

Установлено, что основной вклад в образование заряда поверхности для всех образцов вносят поверхностные реакции диссоциации – ассоциации гидроксильных групп, при этом увеличение количества карбоксильных групп для порошков ДНА с дополнительной обработкой и различная эффективность кислотной и термоаммиачной обработки к растворению разного типа поверхностных примесей приводят к различию в электрокинетических свойствах и агрегативной устойчивости исследуемых образцов, особенно в области отрицательных значений дзета-потенциала.

Установлено, что кислотная обработка порошка ДНА базовой очистки приводит к смещению положения изоэлектрической точки от pH 7.0 до pH 6.3, а термоаммиачная – до pH 6.0 на фоне 10^{-3} раствора хлорида натрия. Определены зоны агрегативной устойчивости золей ДНА: гидрозоли детонационного наноалмаза с дополнительной обработкой в области положительных значений электрокинетического потенциала устойчивы при pH $\leqslant$ 4.9 и при pH $\geqslant$ 8.4 – в области отрицательных согласно изменению их электрокинетических свойств. Водный золь положительно заряженного ДНА устойчив при pH $\leqslant$ 5.8, во всей исследованной области отрицательных значений ζ-потенциала золь коагулирует, вероятно, вследствие растворения части поверхностных примесей при высоких значениях pH и перехода их в ионной форме в раствор.

Для исследованных гидрозолей ДНА определены и сопоставлены пороги медленной и быстрой коагуляции в растворах NaCl при естественном значении pH. Показано, что величины порогов коагуляции исследованных образцов находятся в полном соответствии с положениями их ИЭТ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00333.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Д.А. Александрова за выполнение измерений удельной поверхности. Исследования проведены с использованием оборудования

Междисциплинарного Ресурсного центра Научного парка СПбГУ по направлению «Нанотехнологии», Ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Оптическое и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных материалов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *ДолматовВ.Ю.* Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 686–708. https://doi.org/10.1070/RC2001v070n07ABEH000665
2. *Долматов В.Ю.* Детонационные наноалмазы в маслах и смазках // Сверхтвердые материалы. 2010. Т. 32. № 1. С. 19–28.
3. *Volkov D.S., Krivoshein P.K., Mikheev I.V., Proskurnin M.A.* Pristine detonation nanodiamonds as regenerable adsorbents for metal cations // Diamond and Related Materials. 2020. V. 110. P. 108121. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108121
4. *Peristyy A., Paull B., Nesterenko P.N.* Ion-exchange properties of microdispersed sintered detonation nanodiamond // Adsorption. 2016. V. 22. P. 371–383. https://doi.org/10.1007/s10450-016-9786-9
5. *Aleksenskii A.A, Chizhikova A.S., Kuular V.I.et al.* Basic properties of hydrogenated detonation nanodiamonds // Diamond and Related Materials. 2024. V. 142. P. 110733. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110733
6. *Turcheniuk K., Mochalin V.N.* Biomedical applications of nanodiamond // Nanotechnology. 2017. V. 28. P. 252001–252027. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6ae4
7. *Schrand A.M., Ciftan Hens S.A., Shenderova O.A.* Nanodiamond particles: Properties and perspectives for bioapplications // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2009. V. 34. № 1–2. P. 18–74. https://doi.org/10.1080/10408430902831987
8. *Rosenholm J.M., Vlasov I.I., Burikov S.A. et al.* Nanodiamond-based composite structures for biomedical imaging and drug delivery // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2015. V. 15. № 2. P. 959–971. https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9742
9. *Xu J., Chow E.* Biomedical applications of nanodiamonds: From drug-delivery to diagnostics // SLAS Technology. 2023. V. 28. №4. P. 214–222. https://doi.org/10.1016/j.slast.2023.03.007
10. *Чиганова Г.А., Государева Е.Ю.* Структурообразование в водных дисперсиях детонационных наноалмазов // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 7–8. С. 25–29.
11. *Соловьёва К.Н., Беляев В.Н., Петров Е.А.* Исследование свойств детонационных наноалмазов в зависимости от технологии глубокой очистки // Южно-Сибирский научный вестник. 2020. Т. 21. № 3. С. 62–67. https://doi.org/10.25699/SSSB.2020.21.3.010
12. *Соловьёва К.Н., Петров Е.А., Беляев В.Н.* Основы технологии финишной очистки детонационных наноалмазов // Вестник технологического университета. 2019. Т. 22. № 12. С. 85–87.
13. *Shenderova O., Petrov I., Walsh J. et al.* Modification of detonation nanodiamonds by heat treatment in air // Diamond & Related Materials. 2006. V. 15. P. 1799–1803 https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.08.032
14. *Шарин П.П., Сивцева А.В., Попов В.И.* Термоокисление на воздухе нанопорошков алмазов, полученных механическим измельчением и методом детонационного синтеза // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. № 4. С. 67–83. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-67-83
15. *Osswald S., Yushin G., Mochalin V. et al.* Control of sp^2/sp^3 carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air // Journal of the American Chemical Society. 2006. V. 128. P. 11635–11642
16. *Кулакова И.И.* Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на его физико-химические свойства // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. № 5. С. 97–106.
17. *Arnault J.C., Girard H.A.* Hydrogenated nanodiamonds: Synthesis and surface properties //Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2017. V. 21. P. 10–16. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.06.007
18. *Williams O.A., Hees J., Dieker C. et al.* Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles // ACS Nano. 2010. V. 4. № 8. P. 4824–4830. https://doi.org/10.1021/nn100748k
19. *Gines L., Sow M., Mandal S. et al.* Positive zeta potential of nanodiamonds // Nanoscale. 2017. V. 9. P. 12549–12555. https://doi.org/10.1039/C7NR03200E
20. *Terada D., Osawa E., So F. et al.* A simple and soft chemical deaggregation method producing single-digit detonation nanodiamonds // Nanoscale Adv. 2022. V. 4. P. 2268–2277. https://doi.org/10.1039/D1NA00556A
21. *Batsanov S. S., Dan'kin D. A., Gavrilkin S. M. et al.* Structural changes in colloid solutions of nanodiamond // New J. Chem. 2020. V. 44 P. 1640–1647. https://doi.org/10.1039/C9NJ05191K
22. *Petrova N., Zhukov A., Gareeva F. et al.* Interpretation of electrokinetic measurements of nanodiamond particles // Diamond and Related Materials. 2012. V. 30. P. 62–69. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.10.004
23. *Gareeva F., Petrova N., Shenderova O., Zhukov A.* Electrokinetic properties of

detonation nanodiamond aggregates inaqueous KCl solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2014. V. 440. P. 202–207. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.055

24. *Жуков А. Н., Швидченко А.В., Юдина Е.Б.* Электроповерхностные свойства гидрозолей детонационного наноалмаза в зависимости от размера дисперсных частиц // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 4. С. 416–422. https://doi.org/10.31857/S0023291220040175
25. *Сычёв Д. Ю., Жуков А. Н., Голикова Е. В., Суходолов Н. Г.* Влияние простых электролитов на коагуляцию гидрозолей монодисперсного отрицательно заряженного детонационного наноалмаза // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 6. С. 785–791. https://doi.org/10.7868/S0023291217060118
26. *Mchedlov-Petrossyan N. O., Kamneva N. N., Marynin A. I. et al.* Colloidal properties and behaviors of 3 nm primary particles of detonation nanodiamonds in aqueous media // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 16186–16203. https://doi.org/10.1039/C5CP01405K
27. *Mchedlov-Petrossyan N. O., Kamneva N. N., Kryshtal A. P. et al.* The properties of 3 nm-sized detonation diamond from the point of view of colloid science // Ukr. J. Phys. 2015. V. 60. P. 932–937. https://doi.org/10.15407/ujpe60.09.0932
28. *Mchedlov-Petrossyan N. O., Kriklya N. N., Kryshtal A. P. et al.* The interaction of the colloidal species in hydrosols of nanodiamond with inorganic and organic electrolytes // Journal of Molecular Liquids. 2019. V. 283. P. 849–859. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.095
29. *Волкова А.В., Белобородов А.А., Водолажский В.А. и др.* Влияние pH и концентрации индифферентного электролита на агрегативную устойчивость водного золя детонационного алмаза // Коллоидный журнал. 2024. Т. 86. № 2. С. 169–192. https://doi.org/10.31857/S0023291224020031
30. *Petit T., Puskar L.* FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation // Diamond & Related Materials. 2018. V. 89. P. 52–66. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.005
31. *Shenderova O., Panich A.M., Moseenkov S.* et al. Hydroxylated detonation nanodiamond: FTIR, XPS, and NMR studies // Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 39. P. 19005–19011. https://doi.org/10.1021/jp205389m
32. *Stehlik S., Mermoux M., Schummer B. et al.* Size effects on surface chemistry and Raman spectra of sub-5 nm oxidized high-pressure high-temperature and detonation nanodiamonds // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 5647–5669. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09190
33. *Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Сиклицкий В.* Структура алмазного нанокластера // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 4. С. 740—743.
34. *Шарин П.П., Сивцева А.В., Яковлева С.П. и др.* Сравнение морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019. Т. 4. С. 55–67. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-55-67
35. *Frese N., Mitchell S.T., Bowers A. et al.* Diamond-like carbon nanofoam from low-temperature hydrothermal carbonization of a sucrose/naphthalene precursor solution // C Journal of Carbon Research. 2017. V. 3. № 3. P. 23. https://doi.org/10.3390/c3030023
36. *Lim D. G., Kim K. H., Kang E. et al.* Comprehensive evaluation of carboxylated nanodiamond as a topical drug delivery system // International Journal of Nanomedicine. 2016. V. 11. P. 2381–2395. https://doi.org/10.2147/IJN.S104859
37. *Thomas A., Parvathy M.S., Jinesh K.B.* Synthesis of nanodiamonds using liquid-phase laser ablation of graphene and its application in resistive random access memory // Carbon Trends. 2021. V. 3. P. 100023. https://doi.org/10.1016/j.cartre.2020.100023
38. *Petit T., Arnault J.C., Girard H. A. et al.* Early stages of surface graphitization on nanodiamond probed by x-ray photoelectron spectroscopy // Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics. 2011. V. 84. № 23. P. 233407. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.233407
39. *Lan G., Qiu Y., Fan J. et al.* Defective graphene@diamond hybrid nanocarbon material as an effective and stable metal-free catalyst for acetylene hydrochlorination // Chemical Communications. 2019. V. 55. P. 1430–1433. https://doi.org/10.1039/C8CC09361J
40. *Testolin A., Cattaneo S., Wang W. et al.* Cyclic voltammetry characterization of Au, Pd, and AuPd nanoparticles supported on different carbon nanofibers // Surfaces. 2019. V. 2. № 1. P. 205–215 https://doi.org/10.3390/surfaces2010016
41. *Жуков А.Н., Гареева Ф.Р., Алексенский А.Е.* Комплексное исследование электроповерхностных свойств агломератов детонационного наноалмаза в водных растворах KCl // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74. № 4. С. 483–491.

EFFECT OF CONDITIONS FOR OBTAINING DETONATION NANODIAMOND ON SURFACE COMPOSITION AND STABILITY OF ITS AQUEOUS SOLS

A. V. Volkova, D. A. Savelev, N. S. Chuikov, V. A. Vodolazhskii, L. E. Ermakova

In present work, the effect of additional treatment of detonation nanodiamond (DND) powder of basic purification on the surface composition of DND particles, their electrokinetic properties, as well as aggregate stability in solutions of indifferent electrolyte (NaCl) in a wide pH range was studied. It has been found that a higher degree of purification of the samples and an increase in the number of protonated carboxyl groups on the surface of the DND particles due to additional acid and thermoammonia treatment leads to a shift in the position of the isoelectric point (IET) from pH 7.0 for the initial sample to pH 6.3 and pH 6.0, respectively. It is shown that the coagulation thresholds of hydrosols at natural pH and the position of stability zones in 10^{-3} M sodium chloride solution are in full compliance with the IET values. The highest thresholds are observed at pH 5.8 for the initial DND, while for the dispersion of DND particles after thermoammonia treatment, fast coagulation occurs already at a concentration of 10^{-4} M. It is also shown that the aggregate stability zones for additionally treated DND samples almost coincide. In the case of DND of basic purification, the stability zone expands in the area of positive zeta-potential, and in the area of negative values stability is not observed, probably due to the partial dissolution of surface impurities at high pH and their transition in ionic form to the solution, which causes coagulation of DND particles.

Keywords: detonation nanodiamond, surface modification, surface functional groups, aggregate stability, coagulation threshold, zeta-potential, isoelectric point