КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 2, с. 118–127

УДК 544.77.032.12

О РАСЧЕТЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ЧАСТИЦ В ДИСПЕРСИЯХ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

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

Санкт-Петербургский государственный университет,

Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

Поступила в редакцию 18.11.2024 г.
После доработки 27.12.2024 г.
Принята к публикации 27.12.2024 г.

Проведена оценка применимости различных приближений теории электрофореза для расчета электрокинетического потенциала в реальных нанодисперсных системах на примере полидисперсного водного золя термоокисленного детонационного наноалмаза, содержащего агрегаты наночастиц, в зависимости от концентрации и pH растворов фонового электролита (NaCl). Установлено, что при малых величинах потенциалов $|\zeta^W| < 25$ мВ, найденных для первичных частиц в рамках модели Вирсемы, учет агрегирования частиц и пористости агрегатов практически не сказывается на величине электрокинетического потенциала. В интервале значений $|\zeta^W|$ 25–50 мВ наиболее достоверные величины электрокинетических потенциалов агрегатов, по-видимому, могут быть получены с использованием уравнения Миллера для ионопроводящих частиц с учетом их реальных пористостей при условии постоянства потенциала. При $|\zeta^W| > 50$ мВ, зная реальные размеры агрегатов, в предположении их монолитности для расчета электрокинетических потенциалов можно использовать уравнение Овербека с найденными Ошимой аналитическими выражениями входящих в него функций $f_3(\varkappa r)$ и $f_4(\varkappa r)$.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, первичная наночастица, агрегат, электрофоретическая подвижность, электрокинетический потенциал, теория электрофореза

DOI: 10.31857/S0023291225020043, **EDN:** TPCXZL

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость создания новых методов медицинской диагностики и доставки лекарственных препаратов в организме человека приводит к необходимости поиска материалов, обладающих высокой биосовместимостью и низкой цитотоксичностью. В последние годы в качестве перспективного материала для таких целей рассматривается детонационный наноалмаз (ДНА), а именно его нанодисперсии [1–4]. В связи с этим особое внимание исследователей уделяется вопросу их устойчивости [5–10]. Изучение агрегативной устойчивости дисперсий напрямую связано с исследованием их электроповерхностных свойств и, в первую очередь, определением величины электрокинетического потенциала, величина которого, как хорошо известно, является критерием устойчивости дисперсных систем. Значения дзета-потенциала используются при расчете ионно-электростатической составляющей расклинивающего давления, который часто недостаточно точен, в том числе, из-за некорректности выбранных моделей для вычисления электрокинетического потенциала из экспериментальных данных. Важность нахождения достоверных величин дзета-потенциала связана с тем, что его использование вместо потенциала внутренней плоскости Гельмгольца (если придерживаться модели двойного электрического слоя Грэма) уже является достаточно грубым приближением. В связи с этим необходим корректный расчет электрокинетического потенциала из определенной экспериментально электрофоретической подвижности в рамках существующих приближений теории электрофореза. К сожалению, особенно в последнее время, в большом количестве работ вычисление дзета-потенциала ограничивается лишь формулой Смолуховского, справедливой только для сферических непроводящих частиц с радиусом намного большим, чем приведенная толщина диффузного слоя.

Помимо практической важности золи ДНА различной дисперсности могут рассматриваться в качестве идеальной модельной системы для

оценки применимости существующих приближений к описанию реальных нанодисперсных систем, содержащих как первичные наночастицы, так и агрегаты этих частиц. Наиболее детальному изучению электрокинетических свойств различных образцов ДНА посвящены работы [11–14], в которых особое внимание обращается на необходимость корректного расчета дзета-потенциала из электрофоретических данных для первичных частиц и агрегатов ДНА в разбавленных растворах электролитов.

Целью настоящей работы являлась оценка применимости для расчета величины электрокинетического потенциала существующих приближений теории электрофореза для реальных дисперсных систем в зависимости от состава дисперсионной среды (pH и концентрации растворов хлорида натрия) на примере разбавленного водного золя термоокисленного ДНА, содержащего агрегаты наночастиц, а также определение областей применения того или иного приближения для вычисления корректных значений электрокинетического потенциала для границы раздела «ДНА – водный раствор электролита».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали порошок промышленного ДНА производства ФГУП СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия), полученного термообработкой в атмосфере воздуха порошка ДНА базовой очистки [15]. Для полного удаления ионных примесей порошок был дополнительно трехкратно очищен методом электродиализа согласно методике, детально описанной в [16].

Значение удельной поверхности $S_{уд}$ порошка, определенное методом БЭТ по величине тепловой десорбции азота, найденной с использованием катарометра (детектора по теплопроводности) хроматографа ЛХМ-8МД, составило 270 м^2/г. Погрешность определения величины $S_{уд}$ не превышала 5%. Средний размер первичных наночастиц d_o, вычисленный по формуле:

$$d_o = 6/\rho S_{уд}, \quad (1)$$

где $\rho = 3.52$ г/см^3 – плотность ДНА, составил 6.3 нм, что достаточно хорошо согласуется с результатами, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 1) с использованием просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 200FE (Carl Zeiss, Германия) в Междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ.

Для изучения электрокинетических свойств частиц ДНА был получен исходно седиментационно и агрегативно устойчивый гидрозоль, содержащий агрегаты наночастиц. Для этого очищенный порошок ДНА (2 г) диспергировали в

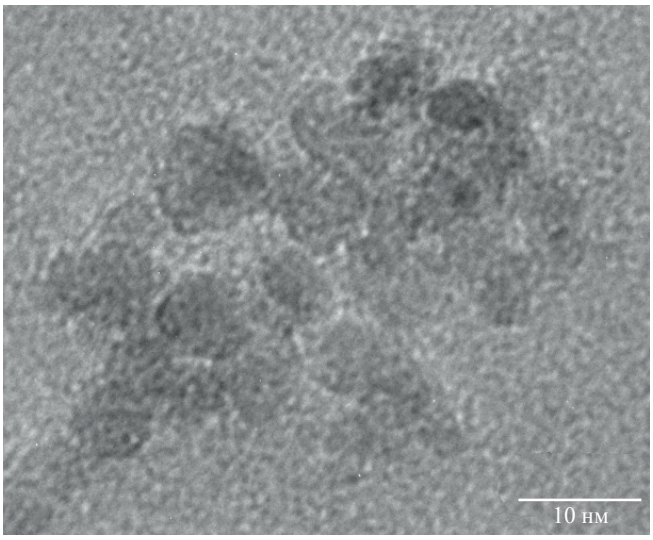


Рис. 1. ПЭМ-изображение первичных наночастиц ДНА.

деионизированной воде (100 мл) с использованием ультразвуковой ванны марки «РОЛТЕК» УЗВ – 7/100 – ТНМ при 60 кГц в течение 2 ч. Приготовленная суспензия отстаивалась в течение двух недель, после чего верхний тонкодисперсный слой был отобран и разбавлен деионизированной водой. Частичная концентрация приготовленного таким образом водного золя ДНА, определенная методом анализа траектории частиц на приборе NanoSight NS300 (Malvern, Великобритания), составила $(3.1 \pm 0.2)\times10^{10}$ частиц/см^3.

Морфология и дисперсность частиц исходного гидрозоля были изучены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (для этого капля исследованного золя ДНА, предварительно обработанного ультразвуком в течение 10 минут с использованием ультразвуковой ванны марки «РОЛТЕК» УЗВ – 7/100 – ТНМ при 60 кГц, была нанесена на полированную кремниевую подложку и высушена при комнатной температуре) с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Merlin (Carl Zeiss Merlin, Германия) в Междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ и динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания).

Величины электрофоретической подвижности (U_e) были определены методом лазерного допплеровского электрофореза на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) в зависимости от концентрации растворов NaCl (10^{-3}–10^{-1} М) при естественном pH 5.7–6.0 и от pH (2.3–9.5) на фоне 10^{-3} М раствора хлорида натрия. Измерения проводили в универсальной капиллярной U-образной кювете (DTS1070) с интегрированными позолоченными электродами

с предварительным термостатированием в течение 2 минут при 20°C. Максимальная погрешность определения значений U_e составила $(0.1–0.2)\times10^{-8}$ м^2/Вс.

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).

Из экспериментально найденных значений электрофоретической подвижности частиц детонационного алмаза были рассчитаны значения электрокинетического потенциала в рамках различных приближений.

В предположении, что измеряемая величина U_e совпадает с электрофоретической подвижностью первичных частиц, для сферических и непроводящих частиц с радиусом *r,* намного большим, чем приведенная толщина диффузного слоя, при условии, что электрокинетический радиус $\kappa r\to\infty$ (κ – параметр Дебая), значения электрокинетического потенциала (ζ^S) рассчитывают по уравнению Смолуховского [17]:

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

где η – вязкость жидкости, ε, ε_0 – диэлектрические проницаемости среды и вакуума, соответственно.

В тех случаях, когда $\kappa r\to0$, используется другое предельное уравнение – уравнение Хюккеля (ζ^{Hk}) [17]:

$$\zeta^{Hk} = \frac{3\eta}{2\varepsilon\varepsilon_0}U_e. \qquad (3)$$

Влияние изменения электрокинетического радиуса на движение непроводящих частиц в вязкой жидкости под действием внешнего электрического поля в условиях постоянства их заряда описывается уравнением Генри [17]:

$$U_e = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{3\eta}\zeta^H f_1(\kappa r). \qquad (4)$$

Аналитическое выражение для функции Генри $f_1(\kappa r)$ было получено Ошимой [18]:

$$f_1(\kappa r) = 1 + \frac{0.5}{\left[1 + \dfrac{2.5}{\kappa r\left[1 + 2\exp(-\kappa r)\right]}\right]^3}. \qquad (5)$$

Рассмотрение электрофоретического движения частиц, радиус которых сопоставим с приведенной толщиной диффузного слоя, проводилось в работах очень большого числа авторов, в том числе в работе Вирсемы, Лёба, Овербека [19]. Эти авторы, также как и Генри, рассматривали движение сферических непроводящих частиц, заряд которых не зависит от величины внешнего электрического поля, с учетом влияния электрофоретического торможения и эффекта релаксации. Уравнение связи между безразмерной электрофоретической подвижностью E_W и электрокинетическим потенциалом было получено Овербеком [20]. Для симметричного *z-z* электролита (приводится в виде, использованном в работе [19]):

$$E_W \equiv \frac{6\pi\eta e U_e}{\varepsilon kT} = y_0 f_1(\kappa r) - \\ -y_0^3\left[z^2 f_3(\kappa r) + \frac{m_+^{Ov} + m_-^{Ov}}{2} f_4(\kappa r)\right], \qquad (6)$$

где $m_\pm^{Ov} = \dfrac{N_A\varepsilon kTz_\pm}{6\pi\eta\lambda_\pm^0}$, $y_0 = e\zeta^W/kT$ – безразмерный электрокинетический потенциал, e – элементарный заряд, k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, T – абсолютная температура, $z_\pm$ – заряд катиона или аниона, $\lambda_\pm^0$ – эквивалентная электропроводность катиона или аниона при предельном разбавлении. Результаты численных расчетов зависимостей функции E_W от безразмерного электрокинетического потенциала y_0 представлены в [19].

Уравнение Овербека для симметричного электролита (в других обозначениях) используется и в работе Ошимы [21], посвященной выводу аналитических выражений для функций, необходимых при расчете электрокинетического потенциала из электрофоретической подвижности частиц:

$$U_e = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon\varepsilon_o}{\eta}\zeta^{Oh}\left[f_1(\kappa r) - \left(ze\zeta^{Oh}/kT\right)^2\cdot \right. \\ \left.\cdot\left\{f_3(\kappa r) + \frac{m_+ + m_-}{2} f_4(\kappa r)\right\}\right], \qquad (7)$$

$$m_\pm = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 N_A kT}{3\eta z\lambda_\pm^0}. \qquad (8)$$

Аналитические выражения для функций $f_3(\kappa r)$ и $f_4(\kappa r)$, полученные Ошимой, имеют вид [21]:

$$f_3(\kappa r) = \frac{\kappa r\left\{\kappa r + 1.3\exp(-0.18\kappa r) + 2.5\right\}}{2\left\{\kappa r + 1.2\exp(-7.4\kappa r) + 4.8\right\}^3}, \qquad (9)$$

$$f_4(\kappa r) = \frac{9\kappa r\left\{\kappa r + 5.2\exp(-3.9\kappa r) + 5.6\right\}}{8\left\{\kappa r - 1.55\exp(-0.32\kappa r) + 6.02\right\}^3}. \qquad (10)$$

Измеренные величины электрофоретических подвижностей в реальных дисперсиях можно рассматривать и как относящиеся к движению пористых ионопроницаемых (следовательно,

проводящих) агрегатов первичных непроводящих частиц во внешнем электрическом поле. В этом случае на движение пористой частицы будет влиять электроосмотический поток, возникающий в агрегате в каналах между первичными частицами. Рассмотрение скорости электроосмоса в агрегате в рамках ячеечной модели было проведено в работе Левина и Нила [22] в пренебрежении влиянием поверхностной проводимости и эффекта релаксации. Предполагалось, что агрегат состоит из сферических ячеек радиуса b – первичной частицы радиуса r и сферического слоя электролита вокруг нее. Пористость такого агрегата $W = (1 - r^3/b^3)$. В том случае, когда двойные электрические слои в порах агрегата перекрыты, скорость электроосмоса в агрегате равна:

$$V = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0 E\psi_r}{\eta} F(\kappa r, W), \qquad (11)$$

где ψr – потенциал на границе скольжения внутри агрегата, E – напряженность электрического поля внутри агрегата, $F(\kappa r, W)$ – корректирующая функция, показывающая степень отклонения скорости электроосмоса от величины, предсказываемой уравнением Смолуховского $V = -\varepsilon\varepsilon_0 E\psi_r/\eta$. Численный расчет функции $F(\kappa r, W)$ был выполнен Левиным и Нилом [22] в интервале $0.1 < \kappa r < 1000$ для $W \geqslant 0.4$.

Выражение для электрофоретической подвижности пористых агрегатов радиуса R при условии $R >> r$ было получено в работе Миллера, Берга и О'Брайна [23]:

$$U_e = \left(1 + \frac{\varphi}{2}\right)\left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0\zeta^{\mathrm{M}}}{3\eta} - \frac{\alpha_0}{3}\right), \qquad (12)$$

где $\omega = 1 - W$, ζ^{M} – электрокинетический потенциал внешней поверхности агрегата (равный электрокинетическому потенциалу изолированной первичной частицы), α_0 – усредненная электроосмотическая подвижность жидкости внутри агрегата:

$$\alpha_0 = \frac{V}{E} = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\psi_{\mathrm{r}}}{\eta} F(\kappa r, W). \qquad (13)$$

Если предположить, что электрокинетический потенциал на внешней поверхности агрегата и потенциал на границе скольжения внутри агрегата совпадают ($\psi_{\mathrm{r}} = \zeta^{\mathrm{M}}$), тогда можно получить выражение для расчета ζ^{M} – потенциала в следующем виде:

$$\zeta^{\mathrm{M}} = \frac{6\eta U_{\mathrm{e}}}{\varepsilon\varepsilon_0(3 - W)\left(2 + F(\kappa r, W)\right)}. \qquad (14)$$

При $W = 0$ скорость электроосмоса равна 0 и уравнение (14) для сплошной частицы радиуса R сведется к уравнению Смолуховского (2).

Вторым приближением при рассмотрении электрофоретического движения пористых частиц является приближение постоянства заряда на границе скольжения – предполагается, что заряд на границах скольжения внутри агрегата (σ) совпадает с таковым для изолированной первичной частицы (σ_{r}). Уравнение связи заряда и потенциала на границе скольжения внутри агрегата было получено в [22] (приводится в виде, использованном Миллером и соавторами):

$$\sigma_{\mathrm{r}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\psi_{\mathrm{r}} S}{r}, \qquad (15)$$

$$S = \frac{(1 - \kappa^2 rb)\sinh(\kappa b - \kappa r) - (\kappa b - \kappa r)\cosh(\kappa b - \kappa r)}{\sinh(\kappa b - \kappa r) - \kappa b\ \cosh(\kappa b - \kappa r)}. \qquad (16)$$

Для заряда на границе скольжения изолированной сферической частицы Нил и Надер [24] получили:

$$\sigma_{\mathrm{r}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{r}(1 + \kappa r), \qquad (17)$$

где ζ – электрокинетический потенциал частицы.

В условиях постоянства заряда на границе скольжения Миллер и соавторы получили следующее выражение для расчета электрокинетического потенциала [23]:

$$\zeta^{\mathrm{M},\sigma} = \frac{6\eta U_{\mathrm{e}} S}{\varepsilon\varepsilon_0(3 - W)\left(2S + (1 + \kappa r)F(\kappa r, W)\right)}. \qquad (18)$$

В приближении постоянного заряда на границе скольжения величины, найденные по уравнениям (15) и (17), должны быть одинаковы, тогда связь электрокинетического потенциала на внешней поверхности агрегата (совпадающего с электрокинетическим потенциалом первичной частицы) и потенциала на границе скольжения внутри агрегата принимает вид:

$$\psi_{\mathrm{r}} = \frac{\zeta^{\mathrm{M}}}{S}(1 + \kappa r). \qquad (19)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений электрофоретических подвижностей частиц ДНА в зависимости от концентрации раствора NaCl, а также зависимости от pH при постоянном солевом фоне (10^{-3} M NaCl) и найденные из них по уравнению Смолуховского величины электрокинетических потенциалов ζ^{S} приведены на рис. 2 и 3, соответственно. Видно (рис. 3), что изоэлектрическая точка (ИЭТ) образца лежит при pH 2.6, в связи с этим практически во всем исследованном диапазоне pH частицы ДНА отрицательно заряжены.

Поскольку в исследованной области составов растворов для первичных частиц величины электрокинетических радиусов изменяются в интервале $0.21 < \kappa r < 3.27$, электрокинетические

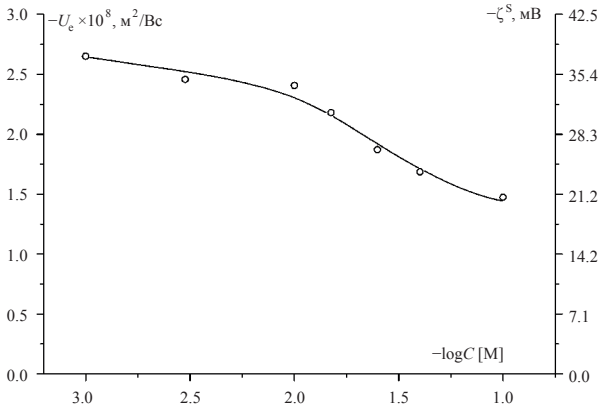


Рис. 2. Зависимость электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала (ζ^S), рассчитанного по уравнению (2), от концентрации растворов хлорида натрия при естественном pH.

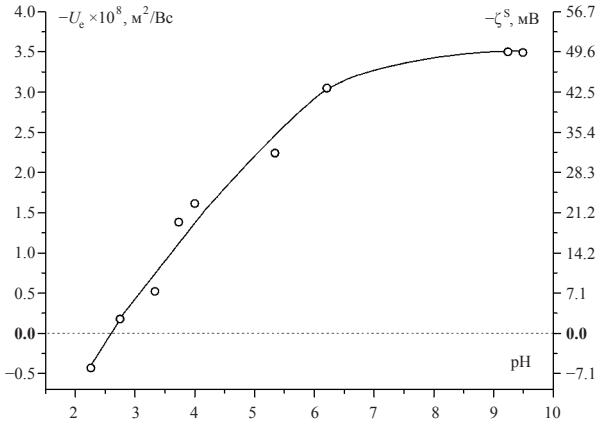


Рис. 3. Зависимость электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала (ζ^S), рассчитанного по уравнению (2), от pH на фоне 10^{-3} М раствора NaCl.

потенциалы были рассчитаны по модели Вирсемы (ζ^W), а также по уравнениям Генри (4) с функцией $f_1(\kappa r)$ Ошимы (ζ^H) и уравнению Овербека (7) с поправками $f_3(\kappa r)$ и $f_4(\kappa r)$ Ошимы (z^{Oh}). Сопоставление полученных результатов (табл. 1, 2 и рис. 4, 5) показывает, что величины $|\zeta^H|$ несколько меньше, чем $|\zeta^{Oh}|$, различия возрастают с уменьшением κr и ростом значений $|U_e|$ и не превышают 3–6 мВ (5–11% от величин $|\zeta^H|$). Электрокинетические потенциалы $|\zeta^W|$ и $|\zeta^{Oh}|$ практически одинаковы, они различаются не более чем на 1.3%, что подтверждает возможность использования полученных Ошимой аналитических выражений функций $f_3(\kappa r)$ и $f_4(\kappa r)$ для корректной

Таблица 1. Величины электрокинетических потенциалов частиц в растворах NaCl при естественных значениях pH

C, М	$-U_e \times 10^8$, м^2/Вс	$-\zeta^W$, мВ				$-\zeta^H$, мВ				$-\zeta^{Oh}$, мВ			
		r, нм				r, нм				r, нм			
		3.15	30	40	8	3.15	30	40	8	3.15	30	40	8
0.001	2.65	58.1	59.0	58.0	61.0	55.9	51.4	50.0	54.8	58.9	61.5	59.1	60.8
0.003	2.46	54.8	48.4	46.6	55.2	51.3	45.0	43.3	49.8	54.8	50.4	47.7	56.0
0.010	2.41	53.9	43.6	41.6	52.7	49.4	40.8	39.5	47.3	54.2	43.9	41.8	54.0
0.015	2.18	47.9	37.8	35.8	45.6	44.2	36.1	35.0	42.2	48.1	37.9	36.4	46.6
0.025	1.87	39.7	30.7	29.5	38.8	37.7	30.1	29.32	35.3	40.1	31.0	30.0	37.6
0.040	1.69	35.3	26.7	26.0	32.3	33.6	26.6	26.0	31.0	35.4	27.1	26.4	32.4
0.100	1.47	29.2	22.7	21.9	26.0	28.5	22.4	22.0	25.5	29.6	22.8	22.2	26.2

Таблица 2. Электрокинетический потенциал частиц в 10^{-3} М растворе NaCl при различных значениях pH

pH	$-U_e \times 10^8$, м^2/Вс	$-\zeta^W$, мВ				$-\zeta^H$, мВ				$-\zeta^{Oh}$, мВ			
		r, нм				r, нм				r, нм			
		3.15	30	40	8	3.15	30	40	8	3.15	30	40	8
2.26	−0.43	−8.8	−7.6	−7.3	−8.6	−8.9	−7.5	−7.2	−8.6	−8.9	−7.5	−7.2	−8.6
2.75	0.18	3.7	3.5	3.3	3.5	3.7	3.3	3.2	3.6	3.7	3.3	3.2	3.6
3.33	0.52	11.1	9.6	9.3	10.6	11.0	9.8	9.5	10.7	11.0	9.9	9.5	10.7
3.73	1.38	29.9	26.2	25.5	29.0	29.0	25.9	25.0	28.2	29.5	26.8	25.8	29.0
4.00	1.61	34.8	32.0	31.2	34.3	34.0	31.2	30.3	33.3	34.7	32.7	31.7	34.4
5.34	2.24	48.9	48.9	46.4	49.4	47.3	43.5	42.3	46.3	49.0	48.4	46.7	49.6
6.21	3.05	68.3	72.3	70.1	72.8	64.4	59.2	57.6	63.0	69.2	−175.8	79.5	73.8
9.24	3.50	80.9	94.5	90.7	87.9	73.9	67.9	66.1	72.4	81.9	−178.7	−177.4	96.2
9.49	3.49	80.6	94.3	90.2	88.7	73.7	67.7	65.9	72.2	81.6	−178.6	−177.3	95.4

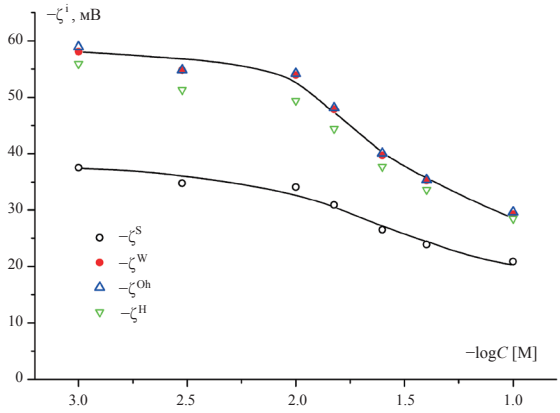


Рис. 4. Зависимости электрокинетического потенциала первичных частиц ДНА, рассчитанного в рамках различных приближений, от концентрации растворов хлорида натрия при естественном pH.

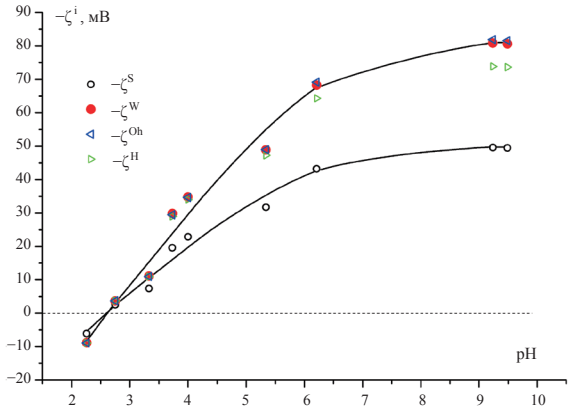


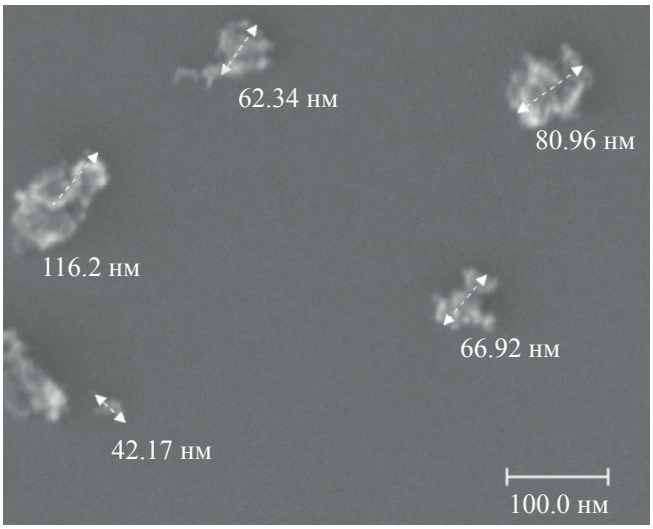
Рис. 5. Зависимости электрокинетического потенциала первичных частиц ДНА, рассчитанного в рамках различных приближений, от pH на фоне 10^{-3} M раствора NaCl.

оценки электрокинетических потенциалов одиночных частиц.

Представляло интерес сопоставить результаты расчетов для первичных частиц (в частности, значений $|\zeta^W|$) с величинами $|\zeta^i|$-потенциалов, найденными с использованием эффективных радиусов агрегатов (30 и 40 нм), которые практически совпадают с наиболее вероятными размерами частиц, определенными методами СЭМ (рис. 6а, б) и ДРС (рис. 7). Значения $|\zeta^i|$-потенциалов рассчитывали, предполагая, что агрегат двигается как монолитная непроводящая частица. Оказалось (табл. 1), что при естественных значениях pH значения электрокинетических потенциалов в расчете на размеры агрегата значительно (на 8–12 мВ) меньше, чем для первичных частиц в средней области концентраций растворов NaCl.

Анализ зависимости электрокинетических потенциалов от pH на фоне 10^{-3} M раствора NaCl (табл. 2) показал, что в интервале pH 2.26–5.34 размеры частиц

(а)



(б)

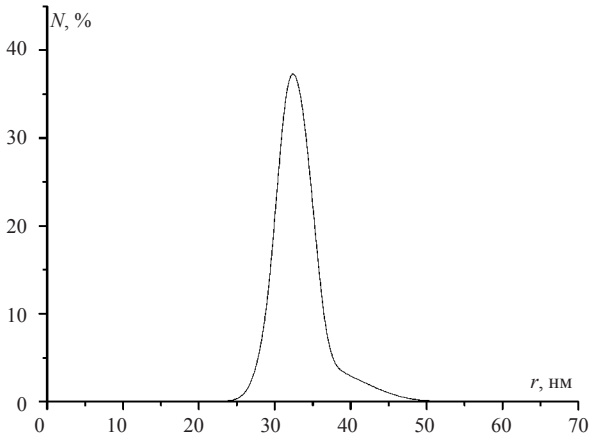


Рис. 6. Изображение частиц исходного водного золя ДНА (а) и численное распределение частиц по размерам (б) (на основании анализа порядка 250 частиц), полученные методом СЭМ.

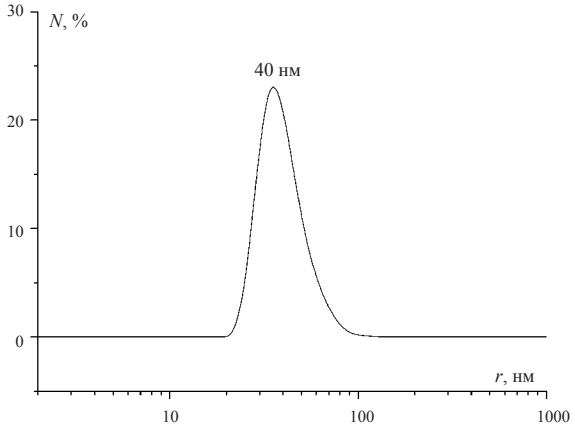


Рис. 7. Зависимость числа частиц от их радиуса в исходном водном золе ДНА, определенная методом ДРС.

мало сказываются на величинах $|\zeta^i|$-потенциалов – различия не превышают 3–4 мВ. Смещение в щелочную область pH приводит к существенному росту абсолютной величины электрофоретической подвижности частиц и при pH > 6 различия в значениях $|\zeta^W|$-потенциалов достигают 10–14 мВ, причем для агрегатов они становятся большими, чем для первичных частиц. Величины $|\zeta^H|$-потенциалов при этом монотонно снижаются с ростом размера частиц, что, по-видимому, связано с ограничениями уравнения Генри, которое получено при условии $|\zeta| < 50$ мВ. Что касается расчетов $|\zeta^{Oh}|$-потенциалов по уравнению Овербека (7) с поправками Ошимы при высоких потенциалах $|\zeta^W| > 50$ мВ, то в нескольких случаях получились не имеющие физического смысла высокие положительные значения ζ^{Oh} в отрицательной области поверхностного заряда. Причиной этого может быть то, что с ростом абсолютного значения электрокинетического потенциала уменьшаются размеры агрегатов. Оказалось, что в исследованной системе лишенные физического смысла величины $|\zeta^{Oh}|$ исчезают при уменьшении эффективного радиуса частицы до 8 нм. Расчеты электрокинетических потенциалов при $r = 8$ нм показывают (табл. 1, 2), что $|\zeta^i|$-потенциалы при радиусах частиц 3.15 нм и 8 нм различаются незначительно в области $|\zeta^i| < 75$ мВ.

Экспериментальные зависимости электрофоретической подвижности агрегированных частиц были также использованы для расчета электрокинетических характеристик в рамках ячеечной модели, которая не требует знания реальных размеров агрегатов. Величины их пористости принимались равными 0.4 и 0.6, как наиболее вероятным значениям, соответствующим разной степени рыхлости случайных свободных упаковок наночастиц в агрегате (согласно результатам в [16]). Следовательно, расчет электрокинетических потенциалов внешней поверхности агрегатов проводили для первичных частиц с радиусом $r = 3.15$ нм при радиусах ячейки b 3.73 и 4.28 нм, соответственно. Значения функции $F(\kappa r, W)$ были взяты из работы [22]. Сопоставление рассчитанных в предположении о постоянстве потенциала значений $|\zeta^M|$ с величинами, рассчитанными по уравнению Смолуховского $|\zeta^S|$, показывает (рис. 8), что переход к описанию электрофоретического поведения реального объекта (пористого агрегата) приводит к некоторому (максимально до 10 мВ) увеличению абсолютных значений электрокинетического потенциала. Увеличение пористости агрегата, также приводящее к небольшому росту величин $|\zeta^M|$, заметно сказывается в разбавленных растворах и практически отсутствует в 0.1 М растворе (значения $|\zeta^M|$ различаются на 0.2–0.3 мВ).

Расчет электрокинетического потенциала в приближении постоянного заряда на границе скольжения показал, что значения $|\zeta^{M,\sigma}|$ снижаются на 1–2 мВ по сравнению с $|\zeta^M|$ при постоянной пористости агрегата. Сходные соотношения электрокинетических потенциалов, рассчитанных как по уравнению Смолуховского, так и для пористой частицы, наблюдаются и на зависимостях $|\zeta^i|$–pH (рис. 9). Заметные различия величин $|\zeta^S|$ и $|\zeta^M|$ наблюдаются только при смещении от ИЭТ (pH 2.6) больше, чем на единицу pH, и тем больше, чем выше значение pH. Следует отметить, что на рис. 8, 9 приведены также зависимости $|\zeta^W|$ для первичных частиц от концентрации и pH растворов хлорида натрия,

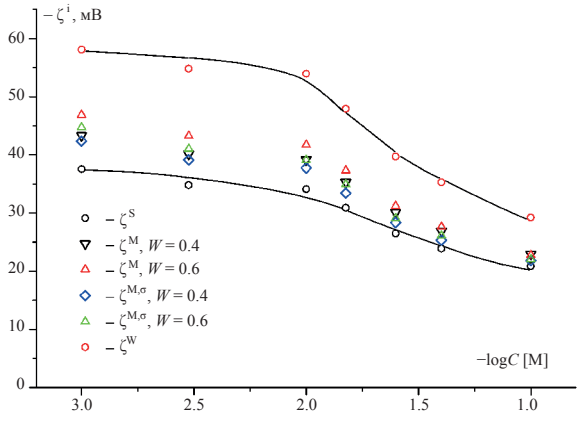


Рис. 8. Зависимости электрокинетического потенциала агрегатов ДНА, рассчитанного в рамках ячеечной модели, от концентрации растворов хлорида натрия при естественном pH (зависимости ζ^W – log$C$ для первичных наночастиц и ζ^S– log$C$ приведены в качестве максимально и минимально возможных абсолютных значений дзета-потенциала, соответственно).

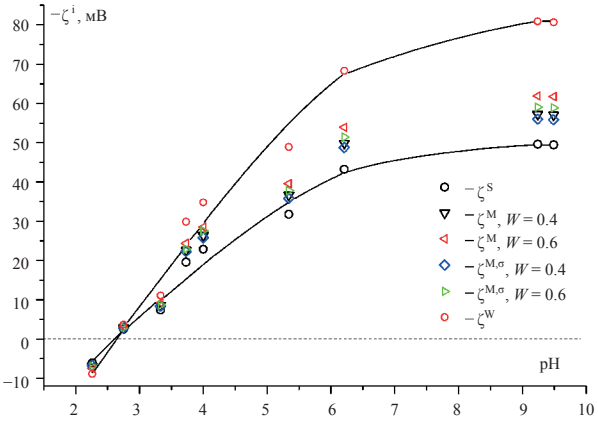


Рис. 9. Зависимости электрокинетического потенциала агрегатов ДНА, рассчитанного в рамках ячеечной модели, от pH на фоне 10^{-3} М раствора NaCl (зависимости ζ^W – pH для первичных наночастиц и ζ^S – pH приведены в качестве максимально и минимально возможных абсолютных значений дзета-потенциала, соответственно).

соответственно, в качестве максимально возможных расчетных значений дзета-потенциала для любого вида частиц.

Отметим также, что оценки параметров двойного электрического слоя в рамках использованной модели пористой частицы в приближении постоянного заряда на границе скольжения (табл. 3, 4) дают неоправданно высокие значения электрокинетического потенциала на границе скольжения внутри агрегата $|\psi_r|$, при этом величины заряда $|\sigma_r|$ имеют обычный порядок [11, 13]. Причиной этого, по-видимому, является то, что модель не учитывает реальной электропроводности жидкой фазы внутри агрегата. Кроме того, в порах агрегата в отличие от одиночной частицы двойные электрические слои перекрыты (в нашем случае $\kappa b < 4.5$), вследствие чего заряды на границе скольжения могут различаться. Полученные результаты свидетельствуют о неприменимости приближения постоянного заряда на границе скольжения в исследованных системах.

Таким образом, анализ всей совокупности расчетных данных показывает, что при величинах потенциалов $|\zeta^W|$, найденных для первичных частиц, меньших 25 мВ учет агрегирования частиц и пористости (ионной проводимости) агрегатов практически не сказывается на величине электрокинетического потенциала. В интервале значений $|\zeta^W|$ 25–50 мВ наиболее достоверные величины электрокинетических потенциалов агрегатов, по-видимому, могут быть получены с использованием уравнений для пористых частиц с учетом их реальных пористостей при условии постоянства потенциала ($\psi_r = \zeta^M$). При электрокинетических потенциалах $|\zeta^W| > 50$ мВ значения $|\zeta^M|$ будут существенно занижены вследствие неучета влияния поверхностной проводимости на движение агрегатов во внешнем электрическом поле. В этом случае, зная реальные размеры агрегатов, для расчета электрокинетических потенциалов можно использовать уравнение Овербека с найденными Ошимой аналитическими выражениями входящих в него функций $f_3(\kappa r)$ и $f_4(\kappa r)$ ($|\zeta^{Oh}|$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы электрокинетические свойства водного золя термоокисленного ДНА в зависимости от концентрации растворов NaCl (10^{-3}–10^{-1} М) при естественном pH и от pH (2.2–9.5) на фоне 10^{-3} М раствора хлорида натрия. Величины электрокинетического потенциала для первичных

Таблица 3. Электрокинетический потенциал и заряд на границе скольжения внутри агрегата в растворах NaCl при естественных значениях pH

C, М	$-\psi_r$, В		$-\sigma_r \times 10^6$, Кл/см^2	
	$W = 0.4$	$W = 0.6$	$W = 0.4$	$W = 0.6$
0.001	2.39	1.11	1.27	1.34
0.003	0.87	0.41	1.38	1.45
0.010	0.33	0.16	1.73	1.79
0.015	0.22	0.11	1.71	1.78
0.025	0.13	0.07	1.68	1.73
0.040	0.09	0.05	1.75	1.80
0.100	0.05	0.03	2.10	2.12

Таблица 4. Электрокинетический потенциал и заряд на границе скольжения внутри агрегата в 10^{-3} М растворе NaCl при различных значениях pH

pH	$-\psi_r$, В		$-\sigma_r \times 10^6$, Кл/см^2	
	$W = 0.4$	$W = 0.6$	$W = 0.4$	$W = 0.6$
2.75	0.07	0.03	0.10	0.10
3.33	0.26	0.12	0.27	0.29
3.73	0.70	0.32	0.73	0.76
4.00	1.34	0.63	0.78	0.83
5.34	2.00	0.93	1.07	1.13
6.21	2.75	1.28	1.46	1.54
9.24	3.16	1.47	1.67	1.76
9.49	3.15	1.46	1.67	1.76

наночастиц и агрегатов ДНА были рассчитаны из экспериментально найденных значений электрофоретической подвижности в рамках различных приближений теории электрофореза. Проведена оценка их применимости для реальных дисперсных систем в зависимости от состава дисперсионной среды. Показано, что расчет дзета-потенциала наноалмаза из экспериментальных величин U_e с использованием размеров первичных наночастиц (в предположении, что их электрофоретическая подвижность совпадает с экспериментально измеряемой) и размеров агрегатов (в предположении, что они двигаются как монолитные частицы) дает максимальные абсолютные значения электрокинетического потенциала, причем величины $|\zeta|$, найденные в рамках модели Вирсемы и с использованием полученных Ошимой аналитических выражений для функций, входящих в уравнение Овербека, практически совпадают.

Показано, что учет электрической проводимости пористых агрегатов при расчете ζ-потенциала в рамках ячеечной модели, которая не требует знания реальных размеров агрегатов, по уравнению Миллера в предположении об одинаковых величинах электрокинетического потенциала на внешней поверхности агрегата и внутри него приводит к некоторому увеличению (максимально 10–12 мВ при смещении от ИЭТ и разбавлении электролита) абсолютных значений $|\zeta|$ по сравнению рассчитанными по уравнению Смолуховского. Полученные результаты свидетельствуют также о неприменимости в исследованных системах приближения постоянного (одинакового) заряда на границе скольжения для одиночной частицы и внутри пористого агрегата.

Определены области значений электрокинетического потенциала, а следовательно, pH и концентраций фонового электролита, для оптимального использования того или иного приближения с целью получения наиболее достоверных величин электрокинетических потенциалов детонационного наноалмаза.

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».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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
2. *Wang X., Sang D., Zou L. et al.* Multiple bioimaging applications based on the excellent properties of nanodiamond: A Review // Molecules. 2023. V. 28. P. 4063. https://doi.org/10.3390/molecules28104063
3. *Turcheniuk K., Mochalin V.N.* Biomedical applications of nanodiamond // Nanotechnology. 2017. V. 28. P. 252001–252027. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6ae4
4. *Pan F., Khan M., Ragab A.H. et al.* Recent advances in the structure and biomedical applications of nanodiamonds and their future perspectives // Materials & Design. 2023. V. 233. P. 112179. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112179
5. *Kryshtal A.P., Mchedlov-Petrossyan N.O, Laguta A.N. et al.* Primary detonation nanodiamond particles: Their core-shell structure and the behavior in organo-hydrosols // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 614. P. 126079. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126079
6. *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
7. *Mchedlov-Petrossyan N.O., Kriklya N.N., Laguta A.N., Osawa E.* Stability of detonation nanodiamond colloid with respect to inorganic electrolytes and anionic surfactants and solvation of the particles surface in DMSO–H_2O organo-hydrosols // Liquids. 2022. V. 2. P. 196–209. https://doi.org/10.3390/liquids2030013
8. *Kulvelis Yu.V., Shvidchenko A.V., Aleksenskii A.E.* Stabilization of detonation nanodiamonds hydrosol in physiological media with poly(vinylpyrrolidone) // Diamond and Related Materials. 2018. V. 87. P. 78–89. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.05.012
9. *Соболева О.А.* Устойчивость гидрозолей детонационных наноалмазов в присутствии солей и поверхностно-активных веществ // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 3. С. 338–343. https://doi.org/10.7868/S0023291218030114

10. *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
11. *Gareeva F., Petrova N., Shenderova O., Zhukov A.* Electrokinetic properties of detonation nanodiamond aggregates in aqueous KCl solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2014. V. 440. P. 202–207. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.055
12. *Petrova N., Zhukov A., Gareeva F. et al.* Interpretation of electrokinetic measurements of nanodiamond particles // Diamond & Related Materials. 2012. V. 30. P. 62–69. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.10.004
13. *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.
14. *Швидченко А.В., Дидейкин А.Т., Жуков А.Н.* Конденсация противоионов в гидрозолях монокристаллических частиц детонационного наноалмаза, полученных отжигом агломератов в атмосфере воздуха // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 4. С. 521–524. https://doi.org/10.7868/S0023291217040140
15. Патент RU2599665C2, 15.10.2013.
16. *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
17. *Lyklema J.* Fundamental of Interface and Colloid Science V. 2. Solid-Liquid Interfaces. London: Academic Press. 1995.
18. *Ohshima 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. https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1419
19. *Wiersema P.H., Loeb A.L., Overbeek J.Th.G.* Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle // Journal of Colloid and Interface Science. 1966. V. 22. P. 78–99. https://doi.org/10.1016/0021-9797(66)90069-5
20. *Overbeek J.T.G.* Theorie der Elektrophorese // Fortschrittsberichte über Kolloide und Polymere. Kolloid-Beihefte. 1943. V. 54. № 7–9. P. 287– 364. https://doi.org/10.1007/bf02556774
21. *Ohshima H.* Approximate analytic expression for the electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle // Journal of Colloid and Interface Science. 2001. V. 239. P. 587–590. https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7608
22. *Levine S., Neale G.H.* The prediction of electrokinetic phenomena within multiparticle systems. I. Electrophoresis and electroosmosis // Journal of Colloid and Interface Science. 1974. V. 47. № 2. P. 520–529. https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90284-7
23. *Miller N.P., Berg J.C., O'Brien R.W.* The electrophoretic mobility of a porous aggregate // Journal of Colloid and Interface Science. 1992. V. 153. № 1. P. 237–243. https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90315-D
24. *Neale G.H., Nader W.K.* Prediction of transport processes within porous media: Diffusive flow processes within an homogeneous swarm of spherical particles // AIChE Journal. 1973. V. 19. P. 112–119. https://doi.org/10.1002/aic.690190116

ON THE CALCULATION OF ELECTROKINETIC POTENTIAL IN DETONATION NANODIAMOND DISPERSIONS

L. E. Ermakova, N. S. Chuikov, A. V. Volkova

The applicability of various approximations of the theory of electrophoresis for calculating the electrokinetic potential in real nanodisperse systems was evaluated on the example of the polydispersed aqueous sol of thermooxidized detonation nanodiamond containing aggregates of nanoparticles, depending on the concentration and pH of background electrolyte solutions (NaCl). It was found that at low potentials $|\zeta^W| < 25$ mV calculated for the primary particles in the framework of the Wiersema's model, taking into account particle aggregation and aggregate porosity practically does not affect the electrokinetic potential. In the range $|\zeta^W|$ 25–50 mV, the most reliable values of the electrokinetic potentials of aggregates seem to be obtained using the Miller's equation for ion-conducting particles, taking into account their real porosities providing that the potential is constant. At $|\zeta^W| > 50$ mV, knowing the real size of the aggregates, assuming that they are monolithic, the Overbeek's equation with Oshima's analytical expressions of the functions $f_3(\kappa r)$ and $f_4(\kappa r)$ can be used to calculate the electrokinetic potentials.

Keywords: detonation nanodiamond, primary nanoparticle, aggregate, electrophoretic mobility, electrokinetic potential, electrophoresis theory