

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи



Юдина Елена Борисовна

СВОЙСТВА КАРБОКСИЛИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
доктор физико-математических наук,  
профессор Вуль Александр Яковлевич

Санкт-Петербург – 2024

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Химия поверхности наноалмазных частиц детонационного синтеза (Обзор литературы).....	11
1.1 Наноалмазы детонационного синтеза: получение, состав и свойства поверхности .....	11
1.1.1 Технология дезагрегации наноалмазных частиц.....	11
1.1.2 Химический состав поверхности наноалмазных частиц .....	14
1.1.3 Электрические свойства поверхности дисперсных частиц.....	19
1.1.4 Стабилизация наноалмазных частиц в средах с высокой ионной силой ....	22
1.2 Получение наноалмазных структур, легированных соединениями металлов .....	25
1.2.1 Модификация поверхности наноалмазных частиц соединениями металлов .....	25
1.2.2 Объемное легирование алмаза атомами и соединениями металлов.....	29
1.3 Выводы к главе 1.....	31
Глава 2. Синтез образцов и методы исследования .....	32
2.1 Реактивы и материалы.....	32
2.2 Методики получения образцов.....	33
2.2.1 Центрифугирование гидрозоля наноалмаза .....	33
2.2.2 Синтез порошков наноалмаза с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов .....	34
2.2.3 Синтез дисперсных частиц наноалмаза с поверхностью, модифицированной ионами гадолиния.....	35
2.2.4 Синтез дисперсных наноалмазных частиц, стабилизированных ПВП в водно-солевой среде.....	36
2.2.5 Синтез дисперсных наноалмазных частиц с поверхностью, модифицированной ионами $Gd^{3+}$ , и стабилизированных ПВП в водно-соляной среде .....	37
2.2.6 Синтез CVD алмазной пленки, легированной ионами $Eu^{3+}$ .....	37

2.3	Оборудование и методы исследования.....	39
2.3.1	Динамическое рассеяние света.....	39
2.3.2	Кислотно-основное потенциометрическое титрование.....	39
2.3.3	Кондуктометрическое титрование и измерения электрофоретической подвижности частиц наноалмаза с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов .....	40
2.3.4	Рентгеновская дифракция .....	42
2.3.5	Анализ зольности .....	43
2.3.6	Сканирующая электронная микроскопия и микроанализ .....	43
2.3.7	Инфракрасная спектроскопия.....	44
2.3.8	Пиролитическая масс-спектрометрия.....	45
2.3.9	Измерения ядерной магнитной релаксации $^1\text{H}$ .....	47
2.3.10	Люминесцентная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	47
2.4	Методики численного расчета.....	49
2.4.1	Удельный поверхностный заряд .....	49
2.4.2	Поверхностный потенциал.....	50
2.4.3	Электрокинетический потенциал и электрокинетический заряд .....	50
2.4.4	Условия расчета количества ионов $\text{Ln}^{3+}$ на поверхности частицы наноалмаза.....	51
2.5	Выводы к главе 2.....	51
Глава 3. Химический состав и электрические свойства поверхности дезагрегированных частиц наноалмаза.....		
3.1	Функциональные группы на поверхности частиц наноалмаза, полученных термообработкой в воздушной среде.....	53
3.1.1	Результаты пиролитической масс-спектрометрии .....	53
3.1.2	Результаты ИК спектроскопии .....	55
3.2	Электрические свойства поверхности дисперсных частиц наноалмаза .....	56
3.2.1	Оценка размеров области когерентного рассеяния частиц наноалмаза.....	57
3.2.2	Удельный поверхностный заряд и поверхностный потенциал.....	58

3.2.3	Электрокинетический потенциал и удельный электрокинетический заряд поверхности частиц нанодиамаза .....	59
3.2.4	Явление противоионной конденсации в гидрозолях нанодиамаза.....	61
3.3	Выводы к главе 3.....	61
Глава 4.	Гидрозоли карбоксилированных нанодиамазов с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов: получение и состав .....	62
4.1	Влияние прекурсора на содержание ионов лантаноидов, связанных с поверхностью частиц нанодиамаза .....	62
4.2	Взаимодействие дисперсных частиц нанодиамаза с ионами лантаноидов...	63
4.2.1	Кондуктометрическое титрование .....	64
4.2.2	Электрокинетический потенциал частиц нанодиамаза с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов.....	66
4.3	Условия устойчивости гидрозолей нанодиамаза с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов.....	67
4.4	Выводы к главе 4.....	69
Глава 5.	Частицы нанодиамаза с поверхностью, модифицированной ионами Ln <sup>3+</sup> , для контрастных агентов в МРТ и CVD технологии алмазных пленок.....	70
5.1	Частицы нанодиамаза с поверхностью, модифицированной ионами Gd <sup>3+</sup> , для контрастирования при МРТ диагностике .....	70
5.1.1	Стабилизация частиц нанодиамаза и нанодиамаза с поверхностью, модифицированной ионами Gd <sup>3+</sup> , в водно-солевых средах.....	70
5.1.2	Магнитная релаксация ядер <sup>1</sup> H в гидрозолях нанодиамаза с поверхностью, модифицированной ионами Gd <sup>3+</sup> .....	73
5.1.3	Магнитная релаксация ядер <sup>1</sup> H в гидрозолях нанодиамаза с поверхностью, модифицированной Gd <sup>3+</sup> , и стабилизированных ПВП в соляных средах.....	77
5.2	Структура и фотолюминесценция CVD алмазной пленки, выращенной с использованием частиц нанодиамаза с поверхностью, модифицированной Eu <sup>3+</sup> ....	78
5.3	Выводы к главе 5.....	83
	Заключение .....	84
	Список литературы .....	86

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Среди углеродных наноструктур, открытых на рубеже XX-XXI вв., таких как фуллерены, нанотрубки, графены, особое место занимают алмазные наночастицы.

Как известно, синтез алмаза из графита при высоких давлениях и температурах (НРНТ синтез) был впервые осуществлен в 50-х гг XX века, и с тех пор алмазные порошки получили широкое применение в промышленности. В основном микрокристаллы НРНТ алмазов использовались для шлифовки и полировки изделий из цветных металлов и для финишной обработки кремниевых пластин в развивающейся полупроводниковой электронике. Очевидная необходимость в уменьшении размеров частиц алмазного порошка и трудность в дроблении и фракционировании его по размерам привело к необходимости разработки технологического способа получения алмазных частиц нанометровых размеров.

Такой способ был предложен в начале 60-х гг. в СССР и состоял в формировании алмазных наночастиц непосредственно в процессе взрыва из атомов углерода взрывчатого вещества. Малое время прохождения взрывной волны (единицы микросекунд) приводят к формированию частиц со средним размером кристаллитов 3 – 5 нм. Этот так называемый детонационный синтез алмаза получил в последующие годы широкое распространение. В настоящее время промышленное производство детонационных наноалмазов (ДНА) осуществляется кроме России, в США, Китае, Японии и в ряде европейских стран.

В последнее десятилетие основное внимание исследователей было сосредоточено на решение проблемы агрегации частиц ДНА. Частицы порошка ДНА промышленного синтеза представляют собой прочные агрегаты размером от единиц до десятков микрон.

Сравнительно недавно было предложено и успешно реализовано несколько способов дезагрегации, которые привели к получению стабильных гидрозолей ДНА со средними размерами частиц 3-5 нм.

Очевидный интерес к алмазным порошкам нанометровых размеров и гидрозолям таких частиц определяется следующими причинами. Во-первых, наноалмазы, благодаря нетоксичности и биосовместимости, перспективны в качестве носителей лекарственных препаратов в тераностике. Во-вторых, исключительные механические свойства алмазных частиц делают их привлекательными для создания высокопрочных металл-алмазных композитов, в т.ч. для гальванических покрытий.

Естественный интерес представляет применение алмазных наночастиц в технологии роста алмазных пленок методом химического осаждения из газовой фазы (CVD метод).

Необходимость создания светоизлучающих структур на основе алмаза обусловило исследование возможностей введения соединений, содержащих ионы лантаноидов, в CVD алмазные пленки.

**Степень разработанности темы исследования.** Среди работ, опубликованных за последние несколько лет, отмечается тенденция к изучению механизмов присоединения ионов металла к поверхности алмазных наночастиц. Высказывается гипотеза о возможности модификации поверхности частиц ДНА ионами металла при ионном обмене с протонами карбоксильных групп. Эта гипотеза подтверждается при модификации поверхности частиц ионами двухвалентных металлов. При этом подавляющая часть исследований проводится на агрегатах частиц ДНА. Необходимость изучения процессов модификации поверхности дезагрегированных частиц ДНА обусловлена перспективностью применения таких частиц в современных технологиях.

**Цели и задачи.** Основной целью исследования являлось изучение физико-химических свойств алмазных наночастиц с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение основных физико-химических параметров дезагрегированных частиц ДНА:

– экспериментальное определение состава ионогенных групп на поверхности частиц ДНА;

– экспериментальное определение зависимости величины отрицательного заряда поверхности от размера алмазных наночастиц ДНА;

2. Определение характера взаимодействия ионогенных групп на поверхности частицы ДНА с лантаноидами;

3. Изучение влияния ионов лантаноидов, связанных с поверхностью частицы ДНА в гидрозоле, на релаксацию протонов воды в эффекте ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

4. Изучение возможности введения ионов лантаноидов в CVD алмазную пленку с использованием частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов.

Научное направление работы в представляемом диссертационном исследовании концентрируется на изучении физико-химических свойств стабильных гидрозолей дезагрегированных алмазных наночастиц, модифицированных ионами лантаноидов.

**Научная новизна** полученных результатов состоит в том, что впервые:

1. Изучены электрические свойства поверхности дисперсных частиц ДНА в диапазоне размеров 3.3 – 4.4 нм.

2. Экспериментально продемонстрирована реакция ионного обмена между протонами карбоксильных групп ДНА и ионами лантаноидов:  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ . Предложен и апробирован метод экспериментального определения количества ионов металла, присоединяемого к дезагрегированной частице ДНА.

3. Показано, что модификация ионами гадолиния поверхности частицы ДНА существенно увеличивает скорости релаксации протонов гидрозоля. Измеренные коэффициенты спин-решеточной и спин-спиновой релаксационной

эффективности составляют  $r_1 = 33.4 \pm 0.6$  ммоль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> и  $r_2 = 332 \pm 13$  ммоль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, соответственно.

4. На примере ионов европия экспериментально показано, что ионы лантаноидов могут быть введены в алмазную пленку в процессе CVD роста при использовании дезагрегированных частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами европия.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

1. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для разработки новых контрастных веществ, применяемых при магнитно-резонансной диагностике. Показано, что частицы ДНА, модифицированные ионами гадолиния, способны значительно уменьшать времена релаксации протонов воды по сравнению с традиционными контрастными веществами.

2. Результаты исследований электрокинетических свойств дисперсных частиц ДНА и ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов, могут служить основой для развития теории Дерягина-Ландау-Вервея-Овербека о природе устойчивости гидрозолей наночастиц.

3. Использование частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами европия, в качестве прекурсора при CVD росте алмазных пленок открывает возможность создавать в алмазной пленке центры окраски.

**Методология и методы исследования.** В работе применяются экспериментальные и расчетные методы исследования.

Методики получения образцов включают: центрифугирование – для тонкого разделения частиц по размерам; метод растворного синтеза – для получения частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов; плазмохимический синтез – для получения алмазных пленок. Исследование образцов осуществлялось методами: пиролизическая масс-спектрометрия; ИК спектроскопия; рентгеновская дифракция; гравиметрический анализ; энергодисперсионный рентгеновский анализ; динамическое рассеяние света; метод доплеровского электрофореза; кислотно-основное потенциометрическое титрование; кондуктометрическое титрование; метод <sup>1</sup>H ядерного магнитного

резонанса; фотолюминесцентный анализ; сканирующая электронная микроскопия.

На основе экспериментальных данных проводился численный расчет следующих параметров: размер области когерентного рассеяния, плотность поверхностного заряда, плотность электрокинетического заряда, поверхностный потенциал, электрокинетический потенциал, количество ионов лантаноидов на поверхности частицы ДНА.

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

1. Термообработка алмазных наночастиц в воздушной среде в процессе дезагрегации приводит к образованию на поверхности наночастиц преимущественно карбоксильных групп и ангидридов карбоновых кислот.

2. Реакция ионного обмена между протонами карбоксильных групп дезагрегированных частиц ДНА и ионами лантаноидов приводит к химической модификации поверхности частиц ДНА ионами лантаноидов.

3. Модификация поверхности дезагрегированных частиц ДНА ионами гадолиния уменьшает времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации протонов воды в гидрозолях.

4. Использование частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами европия, в качестве центров зародышеобразования при росте CVD алмазных пленок позволяет получить пленки с введенными ионами европия.

**Степень достоверности и апробация работы.** Достоверность диссертационной работы обеспечивается применением взаимодополняющих методов анализа, воспроизводимостью полученных результатов и их соответствием литературным данным.

Основные положения и результаты работы были представлены на следующих научных и научно-практических всероссийских и международных конференциях: XXVII Международный симпозиум «Нанопизика и наноэлектроника» (Россия, Нижний Новгород, 2023); 15th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (Russia, Saint-Petersburg, 2021); Всероссийский семинар «Физико-химия поверхностей и наноразмерных систем» (Россия,

Москва, 2020); 14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (Russia, Saint-Petersburg, 2019); 5th European Inorganic Chemistry Conference (Russia, Moscow, 2019); 13th New Diamond and Nano Carbon Conference (Taiwan, Hualien, 2019), 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials (Croatia, Dubrovnik, 2018), Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Россия, Санкт-Петербург, 2018); Hasselt Diamond Workshop (Belgium, Hasselt, 2018); 13th International Conference “Advanced Carbon Nanostructures” (Russia, Saint-Petersburg, 2017), научная конференция грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» (Россия, Москва, 2016).

По теме научной диссертационной работы опубликованы 7 статей в зарубежных и российских рецензируемых журналах; 11 тезисов докладов в сборниках трудов международных и российских конференций.

## **Глава 1. Химия поверхности наноалмазных частиц детонационного синтеза (Обзор литературы)**

В **первой главе** обобщены результаты исследований, касающихся алмазных наночастиц детонационного синтеза, опубликованных к моменту начала работы по теме диссертации (2016 г.).

### **1.1 Наноалмазы детонационного синтеза: получение, состав и свойства поверхности**

#### **1.1.1 Технология дезагрегации наноалмазных частиц**

Один из первых способов получения алмазных наночастиц был предложен в 1961 г. и состоял в воздействии ударной волны, создающей высокие давления и температуры, на графит в ампулах сохранения – т.н. динамический синтез алмаза [1]. Принципиально иной подход был разработан в начале 60-х гг. в СССР и заключался в формировании алмазного ядра непосредственно в процессе детонации из атомов углерода взрывчатого вещества.

Как известно, первые широко цитируемые работы, касающиеся детонационных наноалмазов (алмазных частиц детонационного синтеза, ДНА), были опубликованы в 1988 году в журнале Доклады академии наук [2] и журнале Nature [3]. Основной оригинальной идеей, положенной в основу синтеза, являлась использование атомов углерода взрывчатого вещества в качестве источника (прекурсора) для построения алмазной решетки. Необходимые давления и температура, соответствующие термодинамическим параметрам стабильности алмаза, создаются при этом на фронте ударной волны.

К моменту формулировки задач, поставленных в диссертационном исследовании, количество монографий, обзоров и результатов экспериментальных исследований, касающихся процесса синтеза, изучения свойств и применений ДНА, насчитывало более десяти тысяч [4]. Среди этих работ необходимо в первую очередь отметить монографии [5, 6] и обзоры [7-9].

Основные результаты этих исследований позволили установить параметры и условия детонационного синтеза, необходимые для увеличения содержания алмазной фазы в детонационной шихте; разработать химические методы для выделения этой алмазной фазы из шихты.

В последнее десятилетие основное внимание исследователей ДНА было сосредоточено на нескольких вопросах. Во-первых, достижение высокой степени очистки от примесей, связанных с проведением синтеза в металлических камерах, и аморфного углерода, образующегося в синтезируемом материале в процессе снижения давления и температуры после окончания синтеза. Можно считать, что к настоящему времени пути решения этой проблемы достаточно хорошо рассмотрены в ряде монографий [10,11]. Во-вторых, принципиально существенной проблемой оказалась агрегация частиц ДНА непосредственно в процессе детонационного синтеза. Методами рентгеновской дифракции [12-15], спектроскопии комбинационного рассеяния света [16], электронной микроскопии [17,18] было показано, что средний размер алмазных наночастиц с совершенной кристаллической решеткой составляет 3-5 нм. При этом размер частиц порошка ДНА промышленного синтеза существенно больше – от единиц до десятков микрон и эти частицы представляют собой прочные агрегаты.

Удивительным фактом, долгое время остававшимся непонятым, являлось необычная прочность фрактальных агрегатов [19] микронных размеров, формируемых такими алмазными нанокристаллами. Последнее было экспериментально подтверждено методом атомно-силовой микроскопии [20]. Прочность агрегатов не позволяла получать стабильные суспензии алмазных частиц нанометровых размеров.

Долгое время агрегация частиц ДНА являлась препятствием для получения устойчивых гидрозолей нанометровых частиц. Впервые решить эту задачу удалось путем дезагрегации порошка ДНА в шаровой мельнице с использованием циркониевых шаров микронных размеров [21]. Однако такой метод приводит к частичной графитизации поверхности и загрязнению ее оксидом циркония.

Экспериментально было установлено, что прогрев порошка ДНА в среде молекулярного водорода [22] либо на воздухе [23] с последующей ультразвуковой обработкой и центрифугированием позволяет получать стабильные гидрозолы с максимумом распределения частиц по размерам 4-5 нм.

Дезагрегированные наноалмазы находят применение в биомедицинских исследованиях [24], в создании композиционных материалов [25] и покрытий [26].

Наиболее очевидным среди применений является использование алмазных наночастиц в качестве центров зародышеобразования для роста нанокристаллических CVD алмазных пленок [27, 28]. Это позволило получить концентрацию центров зародышеобразования до  $10^{12}$ - $10^{13}$  см<sup>-2</sup> [29,30] и получить CVD поликристаллические алмазные пленки на подложках, не имеющих химического сродства к углероду [31]. Современные технологии выращивания CVD алмазных пленок позволяют вводить в структуру пленки различные гетероатомы и соединения. В часто цитируемой работе такая пленка выращивалась на кремниевой подложке с предварительно нанесенными алмазными частицами и прекурсором, содержащим европий [32].

Альтернативный путь получения CVD алмазных пленок с введенными ионами лантаноидов видится в использовании частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов, в качестве центров зародышеобразования.

В работе [33] была высказана гипотеза о возможности модификации поверхности частиц ДНА ионами металла при ионном обмене с протонами карбоксилатных групп. Эта гипотеза была подтверждена при успешной модификации поверхности частиц ионами меди [34], однако эти исследования проводились только на агрегатах частиц ДНА.

Все эксперименты, изложенные в данной диссертации, выполнены на порошках и гидrozолях ДНА, дезагрегированных в результате прогрева на воздухе.

Технологический процесс дезагрегации ДНА включает четыре стадии [23]: химическую очистку ДНА с использованием кислот, прогрев на воздухе при 450 °С в течении 4 часов, ультразвуковое диспергирование в воде и центрифугирование для выделения наноразмерных частиц.

### 1.1.2 Химический состав поверхности наноалмазных частиц

Как известно, с уменьшением размеров частиц роль поверхности существенно возрастает. Рассматривая поверхность алмазных нанокристаллов следует учесть, что атомы углерода на поверхности разных кристаллографических плоскостей находятся в неэквивалентном положении с разным количеством  $sp^3$  связей: на плоскости (111) – с одной ненасыщенной связью, на плоскости (100) - с двумя ненасыщенными связями. В вакууме это приводит к различной реконструкции поверхности алмазной наночастицы на разных гранях [35] и формированию насыщенных связей. В химически неинертной среде насыщение поверхностных связей осуществляется за счет образования функциональных групп.

Различные функциональные группы, помимо углеводородных радикалов, были обнаружены при исследовании агрегированных частиц ДНА [36-38]. К ним относятся: гидроксильные ( $\equiv\text{COH}$ ), карбонильные ( $=\text{C}=\text{O}$ ), карбоксильные группы, альдегиды, кетоны, амины и амиды. Кроме того, сообщалось о гетероциклических структурах: ангидриды карбоновых кислот, лактоны, фураны и пиридины (Рисунок 1.1). Соотношение между всеми перечисленными структурными элементами поверхности зависит от способа обработки частиц ДНА.

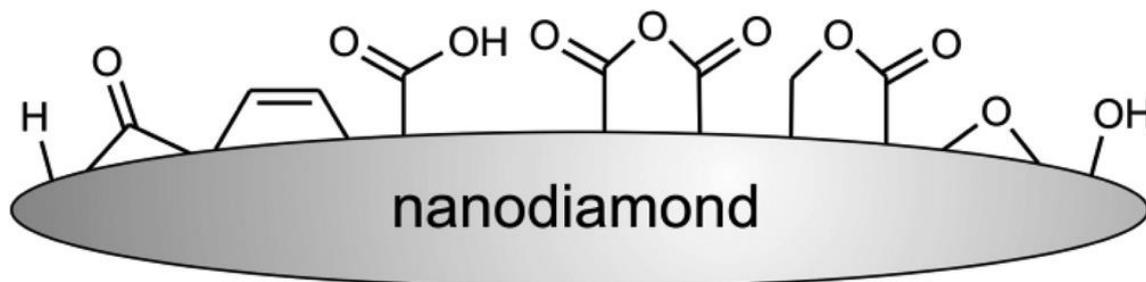


Рисунок 1.1 – Химические группы на поверхности частицы ДНА [36]

Рассмотрим подробнее экспериментальные методы исследований, которые привели к идентификации химического состава поверхности частиц ДНА (Рисунок 1.1).

### 1.1.2.1 Инфракрасная спектроскопия

Применяемый в инфракрасной спектроскопии (ИК) частотный диапазон, как известно, соответствует возбуждению колебательных мод функциональных групп и адсорбированных соединений на поверхности. Условием активности колебания в ИК спектре является изменение дипольного момента молекулы при изменении положений атомов относительно равновесного состояния [39].

Для ИК спектров агрегированных частиц ДНА [40-48] с любым типом поверхности характерно присутствие широкой полосы в области  $3600\text{ см}^{-1}$  и  $1630\text{ см}^{-1}$ , соответствующим валентным и деформационным колебаниям группы  $-\text{OH}$  адсорбированной воды. Имеется также серия полос в области  $2900 - 3000\text{ см}^{-1}$ , характерных для валентных колебаний метильных  $-\text{CH}_3$  и метиленовых групп  $=\text{CH}_2$ . В области  $1100-1400\text{ см}^{-1}$  присутствуют широкие трудноразличимые полосы, которые часто относят к валентным колебаниям  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  в кислотных ангидридах, простых эфирах, лактонах и эпоксидных группах.

Применение различных окислителей ( $\text{HClO}_4$ ;  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) при химической очистке промышленного порошка детонационного синтеза приводит к появлению ИК полосы в области валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  -  $1700 - 1770\text{ см}^{-1}$ . Эта ИК полоса характерна для валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  в кетонах, карбоксильных группах, ангидридах и лактонах.

Многие авторы сходятся во мнении, что газофазное окисление, в отличие от жидкофазного, значительно уменьшает гетерогенность химического состава поверхности ДНА [36,45]. Вне зависимости от исходного состояния поверхности ИК спектры приобретают однообразный контур, характерный для отоженных на воздухе частиц ДНА (Рисунок 1.2). В результате окисления вклад от колебаний углеводородов в спектр ИК поглощения в области  $2900 - 3000\text{ см}^{-1}$  значительно уменьшается. Возрастает интенсивность поглощения кислородсодержащих

функциональных групп. В области  $1100 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ , появляются широкие интенсивные полосы. Становится заметным смещение полосы колебаний  $\text{C}=\text{O}$  в область высоких частот –  $1760 - 1820 \text{ cm}^{-1}$ .

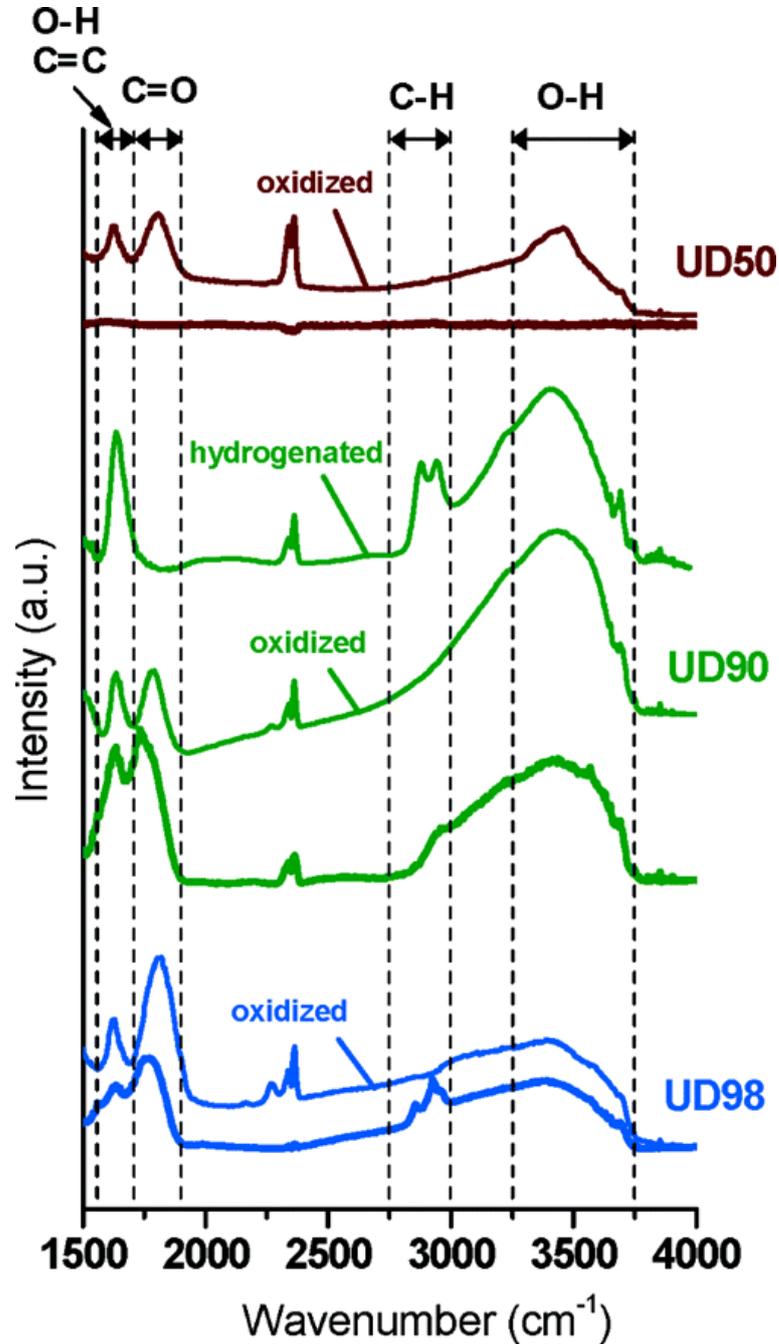


Рисунок 1.2 – Типичные ИК спектры образцов ДНА: UD50 – детонационная шихта, UD90 и UD98 – шихта после кислотной очистки ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ). ИК спектры получены до (без указания о термообработке) и после отжига на воздухе при  $425 \text{ }^\circ\text{C}$  в течении 5 часов («oxidized»). Образец UD90 oxidized отжигался в среде  $\text{H}_2$  при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  в течении 2 часов («hydrogenated»). Экспериментальные данные из работы [48]

Таким образом, наноалмазы, различающиеся условиями синтеза и предшествующей обработки, после отжига на воздухе демонстрируют одинаковые характерные особенности ИК спектров.

Тем не менее, в публикациях встречаются различные интерпретации ИК спектров. Так, например, имеются расхождения в отнесении полосы с максимумом в диапазоне  $1780 - 1800 \text{ см}^{-1}$ , которая является отличительной особенностью ИК спектров отоженных на воздухе ДНА. Эта полоса отвечает за валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$  преимущественно в карбоксильных группах, как утверждается на основании кислотно-основного титрования дисперсных частиц ДНА [46]. С другой стороны, выдвигается предположение о присутствии на поверхности ДНА наряду с карбоксильными группами и кислотных ангидридов [47,48].

Представлялось необходимым для устранения имеющихся разногласий в интерпретации ИК спектров использование дополнительного метода идентификации функциональных групп на поверхности. В качестве такого метода в диссертационной работе выбран метод пиролитической (термодесорбционной) масс-спектрометрии. Рассмотрим основные особенности этого метода.

### **1.1.2.2 Пиролитическая и термодесорбционная масс-спектрометрия**

Метод масс-спектрометрии (МС) основан на анализе масс ионных фрагментов вещества, образуемых при его ионизации [39]. Наиболее распространенным способом ионизации является электронная бомбардировка газообразного вещества.

Метод МС лег в основу изучения структуры и состава многих углеродных материалов. Как известно, масс-спектры продуктов лазерной десорбции графита, демонстрирующие сигнал от устойчивых кластеров, содержащих 60 и 70 атомов углерода, являлись свидетельством открытия фуллеренов [49]. Отметим, что метод МС является основным для определения состава благородных газов, содержащихся в наноалмазах, выделенных из метеоритов [50].

МС находит широкое применение в термическом анализе поверхности [51-56]. В этом случае исследуются газообразные продукты термической деструкции поверхности: разложения и десорбции адсорбированных соединений и химических групп. Анализ этих процессов осуществляется методом пиролитической (ПМС), или термодесорбционной МС (ТДМС).

Существуют несколько публикаций, посвященных исследованию поверхности наноалмазных частиц методом ПМС. В частности, исследовался химический состав поверхности, образуемый в результате отжига в воздушной атмосфере [45,57,58] и в атмосфере озона [59,60]. В первом случае из термограмм  $\text{CO}^+$  и  $\text{CO}_2^+$  (Рисунок 1.3) было установлено, что газофазное окисление приводит к насыщению поверхности ДНА преимущественно кислотными ангидридами. На термограммах отмечалось также присутствие карбоксильных групп при слабой интенсивности сигнала. Во втором случае – обнаружено, что поверхность насыщается карбоксильными ангидридами.

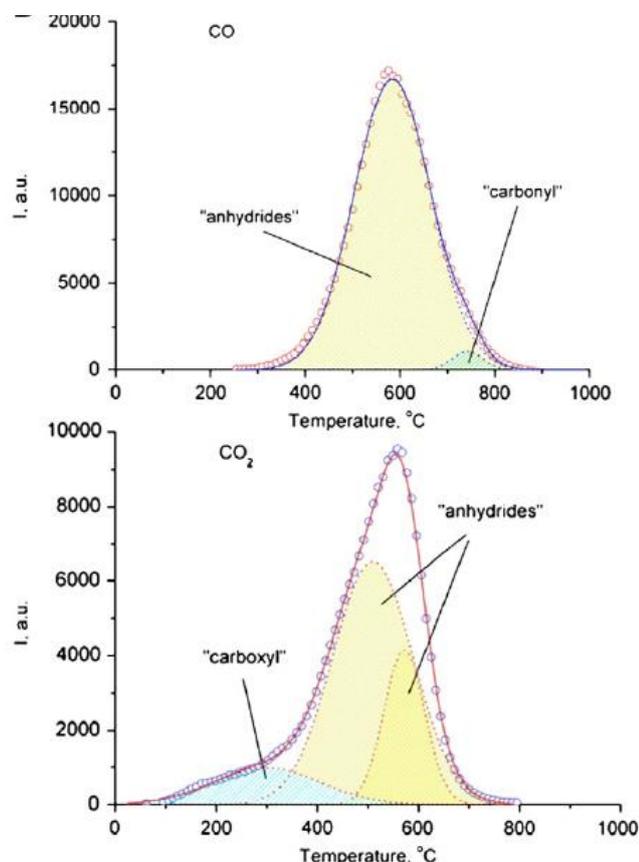


Рисунок 1.3 – Термограммы летучих компонентов, выделяющихся при линейном нагреве порошка ДНА. Исследуемый образец проходил термообработку в воздушно-озоновой смеси при 150-250 °С [58]

Таким образом, методом ПМС подтверждено наличие карбоксильных групп на поверхности агрегированных частиц ДНА, подвергнутых газофазному окислению в воздушной среде.

### 1.1.3 Электрические свойства поверхности дисперсных частиц

При анализе электрических свойств поверхности дезагрегированных частиц ДНА в водных дисперсиях нами будут использоваться выводы, полученные в работе [61]. Прежде чем перейти к их рассмотрению, остановимся на основных положениях теории двойного электрического слоя (ДЭС) [62].

Для описания ДЭС обычно используют модель плоского конденсатора. Рассмотрим строение ДЭС согласно модели Гуи-Чэпмена, которая предполагает только электростатическое взаимодействие противоионов с заряженной поверхностью дисперсной частицы в водном растворе (рисунок 1.4). На поверхности частицы имеется плотность заряда  $\sigma_0$  и соответствующий электрический потенциал  $\psi_0$ .

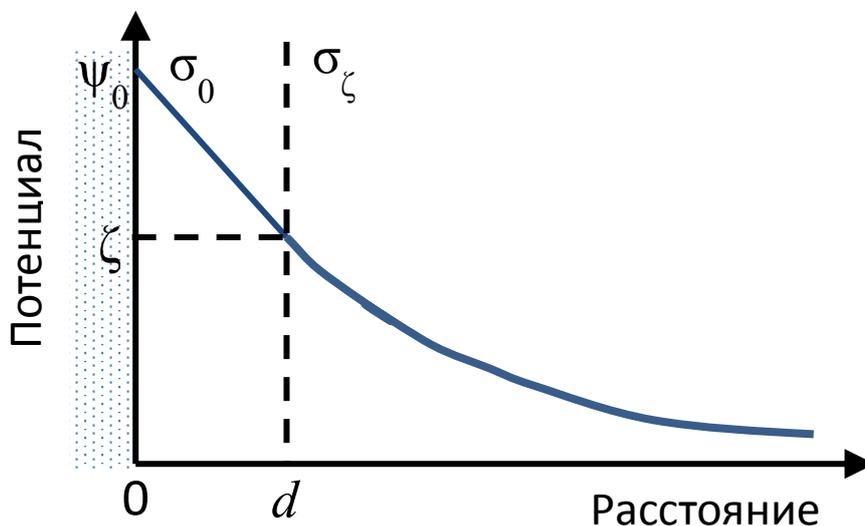


Рисунок 1.4 – Модель ДЭС вблизи поверхности дисперсной частицы

Гидратированные противоионы образуют плотный слой вокруг частицы. Границу плотного слоя, проходящую через центры противоионов (расстояние  $d$  от поверхности), условно принимают за плоскость скольжения.

Падение потенциала с расстоянием  $x$  от плоскости скольжения подчиняется экспоненциальной зависимости:

$$\psi(x) = \zeta e^{-\kappa(x-d)}, \quad (1.1)$$

где параметр  $\kappa$  – обратная длина Дебая,  $\zeta$  – электрокинетический потенциал поверхности.

$\zeta$ -потенциал непосредственно не измеряется и рассчитывается через электрофоретическую подвижность  $\mu$ , равную скорости в единичном электрическом поле.

Для частиц ДНА, отождѐнных на воздухе, характерен отрицательный  $\zeta$ -потенциал, обусловленный наличием ионогенных групп на поверхности частиц, среди которых особое внимание заслуживают карбоксильные группы.

Ионизация карбоксильных групп частиц ДНА в воде происходит с образованием карбоксилат-ионов и протонов согласно реакции:



где  $K_a$  – термодинамическая константа равновесия.

Ионизация карбоксильных групп на поверхности частиц приводит к образованию двойного электрического слоя вокруг частиц, электростатическому взаимодействию между ними и обеспечивает коагуляционную устойчивость. Как правило, долговременная устойчивость коллоидов достигается при  $\zeta > 30$  мВ.

Детальная теория, объясняющая коагуляционную устойчивость коллоидных растворов, развитая в работах Дерягина, Ландау, Вервея, Овербека (теория ДЛВО) [63-65] рассматривает устойчивость коллоидных частиц как результат действия двух сил – притяжения за счет сил Ван-дер-Ваальса и отталкивания за счет электростатических сил.

Изменение рН среды позволяет смещать равновесие реакции (1.6), тем самым контролировать количество ионизированных групп и, следовательно, плотность заряда  $\sigma_0$  и потенциал поверхности  $\psi_0$ . Иными словами, протоны являются потенциалопределяющими ионами.

Отличительной характеристикой гидрозолей дезагрегированного ДНА является постоянное отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала в широком диапазоне рН = 2 – 10.

В работе [62] проведен анализ влияния водородного показателя на электрические свойства поверхности дисперсных частиц ДНА в среде индифферентного электролита. Обнаружено монотонное увеличение плотности заряда  $\sigma_0$  и потенциала  $\psi_0$  с ростом рН от 4.5 до 10.5. При этом с ростом рН электрофоретическая подвижность  $\mu$ , и вместе с тем  $\zeta$ -потенциал частиц изменяются незначительно.

Обнаруженный эффект характерен для многозарядных частиц и полиэлектролитов. Для описания электроповерхностных свойств в таких системах используют теорию конденсации противоионов на поверхности частиц [66-68]. В рамках этой теории частица и окружающие ее противоионы рассматриваются как один объект (кластер), приобретающий т.н. «эффективную» плотность поверхностного заряда,  $\sigma_{\text{eff}}$ , меньшую по величине по сравнению с собственной плотностью заряда поверхности частицы,  $\sigma_0$ . Такое явление носит название противоионная конденсация. Уменьшение плотности заряда происходит из-за нейтрализации ионизированных групп сконденсированными однозарядными противоионами.

Противоионная конденсация становится возможной при выполнении условия  $\frac{b}{v} < \lambda_B$ , где  $b$  – расстояние между соседними ионизированными группами,  $v$  – валентность противоиона,  $\lambda_B = e^2 / (4\pi\epsilon\epsilon_0 kT)$  – характеристическая длина Бьеррума в электролите,  $e$  – элементарный заряд,  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  – диэлектрические проницаемости среды и вакуума,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Так, увеличение рН гидрозолей ДНА приводит к увеличению плотности поверхностного заряда, расстояние между ионизированными группами уменьшается, и противоионная конденсация проявляется сильнее.

Интенсивность противоионной конденсации выражается отношением количества сконденсированных противоионов  $n$  к количеству ионизированных групп  $Z$ :

$$\frac{n}{Z} = 1 - \frac{\sigma_\zeta}{\sigma_0} \quad (1.3)$$

Следует отметить, что рассматриваемая теория разрабатывалась только для монодисперсных частиц, поэтому применение теории, строго говоря, возможно только в этом случае. Следовательно, для сопоставления экспериментальных результатов с данной теорией необходимо стремиться к монодисперсности исследуемых гидрозолей.

Экспериментально такой подход [69] был проверен для гидрозолей оксидов металлов [70,71]. Уменьшение полидисперсности целесообразно в силу того, что для сильнозаряженных сферических частиц уменьшение диаметра от ~10 нм приводит к резкому росту плотности поверхностного заряда, как установлено для частиц оксидов металлов.

#### **1.1.4 Стабилизация наноалмазных частиц в средах с высокой ионной силой**

Использованию частиц ДНА в биомедицинских исследованиях посвящены многочисленные работы [37,72-76]. При этом перспективным считается создание на основе наноалмазов биосенсоров [77], биомаркеров [78] и систем направленной доставки лекарственных препаратов [79]. Для подобных применений необходимо обеспечить седиментационную устойчивость наноалмазных частиц в физиологических растворах с высокой ионной силой, т.е. сохранить достаточно большие значения  $\zeta$ -потенциала.

Гидрозоли ДНА, содержащие агрегаты размером 30 нм, сохраняют коагуляционную устойчивость в 0.005 М растворах однозарядных электролитов [58]. При двукратном увеличении концентрации электролитов размеры агрегатов увеличиваются в зависимости от атомного радиуса щелочного металла. В растворах CsCl и KCl размеры агрегатов превышают 100 нм, в растворах NaCl и LiCl наблюдается незначительная агрегация. При этом  $\zeta$ -потенциал частиц ДНА уменьшается до -40 мВ. Согласно другой работе [80] порог коагуляции 30 нм агрегатов ДНА в растворе NaCl составляет 0.003 М. При этой концентрации размеры агрегатов заметно увеличиваются и превосходят 100 нм.

Для предотвращения агрегации частиц в концентрированных растворах электролитов используют метод стерической стабилизации гидрозолей [81]. Стерическое отталкивание между частицами достигается в этом случае благодаря модификации их поверхности длинноцепочечными молекулами или высокомолекулярными соединениями.

Существуют два принципиальных подхода к модификации поверхности частиц ДНА в сфере биомедицинских применений [82]. Один из них предполагает физическую адсорбцию неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) или биосовместимых полимеров на поверхность частиц. Другой подход основан на ковалентном присоединении аминокислот или полимеров к поверхности.

Среди рассмотренных модифицированных частиц ДНА только несколько сохраняют продолжительную устойчивость в физиологических средах [83-85]. К таким системам относятся частицы ДНА, ковалентно связанные с полимерами.

В качестве такого примера можно привести модификацию поверхности ДНА фруктозо-содержащим полимером, позволяющую получить комплексы устойчивые в фосфатном буфере в течении трех дней [83]. Средний размер таких комплексов в водно-солевой среде составляет 80 нм.

Комплексы ДНА с полиглицерином, полученные в результате глицедольной полимеризации [84,85], демонстрируют устойчивость в фосфатном буфере в течении шести месяцев [85]. Толщина полимерного слоя вокруг наноалмазной частицы в воде – 10-15 нм. Увеличение размеров комплексов до 50 нм в буфере говорит о незначительной агрегации, вызванной электролитом.

Сообщалось также о результатах исследования поведения комплексов ДНА с низкомолекулярными соединениями в водно-солевых растворах [86]. Так, модификация поверхности ДНА лизином приводит к получению устойчивых гидрозолей с размером комплексов ~ 91 нм. Однако в фосфатном буфере наблюдается расслоение гидрозолей лизин-модифицированных ДНА уже на третий день после приготовления.

Как видно, ковалентное присоединение высокомолекулярных соединений к поверхности ДНА позволяет создать адсорбционно-сольватный слой вокруг частиц и получить устойчивые гидрозолы в водно-солевых средах. Тем не менее, такая модификация поверхности не предотвращает полностью агрегацию частиц ДНА.

Альтернативное решение данной проблемы может заключаться в нековалентной адсорбции биосовместимого полимера к поверхности ДНА.

Наиболее изученным водорастворимым полимером медицинского назначения является поли-N-винилпирролидон (ПВП) [87]. Этот полимер широко используется как синтетический заменитель кровяной плазмы. Кроме того, ПВП применяются в качестве стабилизатора коллоидных частиц металлов [88].

В нескольких публикациях утверждается, что ПВП способствует частичному разрушению агрегатов наноалмаза. Авторами работы [89] получены устойчивые водные суспензии комплексов наноалмаза с ПВП (ДНА-ПВП) в результате твердофазного размола компонентов в шаровой мельнице. В зависимости от молекулярной массы ПВП размеры комплексов составили 200 – 400 нм. Как показано в работе [90], размер комплексов может быть уменьшен почти в 10 раз при смешивании ДНА и ПВП в водной среде.

Таким образом, краткий анализ показывает возможность и перспективность использования ПВП для стабилизации гидрозолей ДНА в средах с высокой ионной силой. Такие исследования выполнены в диссертационной работе.

Обзор опубликованных работ, приведенных в разделе 1.1, позволил сделать следующие выводы:

1) Отжиг ДНА в воздушной атмосфере либо в среде водорода позволяет решить проблему агрегации частиц в воде. Разработана технология получения стабильных гидрозолей, состоящих из первичных частиц.

2) В результате отжига на воздухе поверхность агрегированных частиц ДНА модифицируется различными кислородсодержащими функциональными группами. Установлено, что на поверхности ДНА содержатся карбонильные, карбоксильные группы, лактоны, ангидриды.

3) Для дисперсных дезагрегированных алмазных наночастиц характерна противоионная конденсация в сильнощелочной области рН.

4) Ковалентная модификация частиц ДНА полиглицеролом позволяет получить стабильные гидрозолы в средах с высокой ионной силой.

## **1.2 Получение наноалмазных структур, легированных соединениями металлов**

### **1.2.1 Модификация поверхности наноалмазных частиц соединениями металлов**

В основе модификации поверхности наноалмазных частиц металлсодержащими соединениями лежит идея получения материала, совмещающего высокие показатели твердости, химической устойчивости наноалмаза и магнитные или оптические свойства многовалентных металлов. Работы, посвященные модификации поверхности наноалмазов, относительно немногочисленны.

Как было указано выше, карбоксильные группы частично диссоциируют в воде, образуя карбоксилатный анион и протон. Модификация поверхности ДНА ионами металла может происходить путем реакции ионного обмена между протонами и ионами металла. Данное предположение было выдвинуто в статье [33]. Модификация проводилась путем получения смеси из суспензии агрегатов ДНА и растворов металлов (никеля(II), кобальта(II) и железа(III)). Модификация поверхности ДНА металлами не привела к изменениям на картине рентгеновской дифракции. По мнению авторов, это связано с тем, что ионы металлов не образуют кристаллических конгломератов, и пространственно отделены друг от друга. При этом отжиг модифицированных металлами ДНА в атмосфере водорода привел к образованию металлических фаз.

Предположение об ионообменном механизме взаимодействия поверхностных функциональных групп (ПФГ) частиц ДНА с ионами никеля(II) выдвинуто также другой исследовательской группой [91]. Авторами проведен

спектрофотометрический анализ надосадочных жидкостей смесей суспензий наноалмаза с растворами хлорида никеля(II). Адсорбция хлорида никеля увеличивается с концентрацией раствора и достигает предельного значения, соответствующего концентрации кислотных групп. Кроме того, увеличивается кислотность смесей, что указывает на выделение протонов в ходе реакции ионного обмена [92].

Интерес многих исследователей был направлен на изучение частиц ДНА, модифицированных ионами меди. В работе [93] исследования модифицированных ионами меди частиц ДНА проводились методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Измерения времен спин-решеточной релаксации показали диполь-дипольные взаимодействия между ионами меди и атомами углерода, принадлежащие как поверхности, так и объему частицы. Измерена концентрация ЭПР-активных спинов, которая оказалась значительно меньше концентрации ионов меди, используемой в синтезе. Из измерений ЭПР следует важный вывод: в синтезе использовался избыток металла, из которого только часть связывается с поверхностью частицы ДНА.

С помощью теории функционала плотности построена модель координации иона меди к карбоксилированной поверхности частиц ДНА [94]. Приводится механизм реакции ацетата меди с карбоксильными группами, находящимися на плоскости (111) наноалмаза. Реакция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с двумя близко расположенными карбоксильными группами является экзотермической. Интермедиатами реакции являются комплексы меди, содержащие как карбоксильные группы ДНА, так и ацетат-ионами. Деструкция интермедиата сопровождается уходом ацетат-ионов, при этом предпочтительными являются карбоксильные группы, находящиеся ближе к ребрам кристалла наноалмаза. Кроме того, возможны и образования Cu-C связей, если вблизи присоединенного иона меди расположен атом углерода поверхности с оборванной связью.

Существует и иная точка зрения на механизм присоединения иона металла к поверхности ДНА. На основе ИК-спектров [95] утверждается физическая

адсорбция иона меди и химическая адсорбция нитрат-ионов к поверхности частицы ДНА. Авторами допускается образование водородных связей между кислород-содержащими группами ДНА и гидратированной оболочкой иона металла.

В работе [96] было показано, что ионы меди, связанные с карбоксильными группами, могут быть восстановлены до металлического моноатомного слоя, покрывающего частицу. Таким образом, частицы инкапсулируются металлической медью, как продемонстрировано методом просвечивающей электронной микроскопии.

В работе [97] рассматривается способность карбоксилированных ДНА адсорбировать ионы меди при различных рН среды. Повышение рН приводит к увеличению концентрации ионов меди, адсорбирующихся на поверхность ДНА. Живые клетки характеризуются пониженным рН, что способствует десорбции ионов металла, токсичных для клетки. Как показывают авторы, такой эффект можно использовать для разрушения живых клеток изнутри.

Магнитные методы исследования были применены и для частиц ДНА, модифицированных ионами  $Gd^{3+}$ . С помощью СКВИД-магнетометра (SQUID – сверхпроводящий квантовый интерферометр) произведена оценка максимального количества ионов  $Gd^{3+}$  на одну частицу ДНА, равное  $\sim 18$  [98]. Рассчитанное расстояние между поверхностью частицы ДНА и ионами  $Gd^{3+}$  составляет 0.4 нм.

Данные расчеты подтверждаются исследованием методом ЭПР [99]. Показано уширение полосы ( $g$ -фактор  $g = 2.0$ ) и уменьшение времени спин-решеточной релаксации с ростом концентрации ионов гадолиния. Подобные зависимости говорят об спин-спиновом взаимодействии между внутрикристаллическими дефектами ДНА и гадолиния вблизи поверхности. К внутрикристаллическим относят преимущественно азот-вакансионные дефекты. Увеличение концентрации гадолиния приводит и к уширению линий ЯМР  $^{13}C$  и  $^1H$ , что равным образом свидетельствует о взаимодействии ядерных спинов углерода и водорода на поверхности с  $4f$ -электронами ионами  $Gd^{3+}$ . Из измеренных методом ЯМР скоростей спин-решеточной релаксации установлено,

что атомы гадолиния связаны с поверхностью, и не образуют вторую фазу. По результатам исследования выдвинута гипотеза о том, что модификация поверхности ДНА осуществляется благодаря реакции ионного обмена между протонами карбоксильных групп и ионами металла.

До сих пор рассматривались случаи присоединения атомов металла к поверхности ДНА через карбоксильные группы. Карбоксильная группа также может выступать в качестве активного центра для присоединения линкера (органического лиганда в виде углеводородной цепи). Металл-содержащий фрагмент, в свою очередь, присоединяется к концевой группе линкера.

Так, например, в работе [100] сообщалось об исследовании наноалмазных частиц, модифицированных Gd-содержащим комплексом. Задача работы состояла в получении контрастного вещества, которое может применяться в магнитно-резонансной томографии. Отдельно синтезировалось макроциклическое соединение гадолиния (1,4,7,10-тетраазациклододекан-10-(6-аминогексил)-1,4,7-триацетат гадолиния(III)), которое присоединялось к карбоксильной группе наноалмаза через концевую аминную группу. Ковалентная связь между хелатным комплексом гадолиния и поверхностью ДНА подтверждалась с помощью методов ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Определены скорости спин-решеточной релаксации  $R_1$  полученных частиц ДНА, модифицированных комплексом Gd(III) (Gd(III)-ДНА), и отдельного макроциклического комплекса Gd(III). Из линейных зависимостей  $R_1$  от концентрации Gd(III) найден коэффициент релаксационной эффективности  $r_1$ , который характеризует контрастность изображения при магнитно-резонансной томографии. Зафиксировано значительное увеличение  $r_1$  Gd(III)-ДНА по сравнению с комплексом Gd(III).

Для объяснения данного эффекта авторы публикации [100] опираются на теорию Соломона-Бломбергера-Моргана (см., например, [101]). Известно, что  $R_1$  зависит от таких параметров, как количество координированных к комплексу молекул воды и времен корреляции. Выделяют время броуновского вращения молекулы и время жизни ядер  $^1\text{H}$  в координационной сфере. Присоединение

комплекса гадолиния к такому высокомолекулярному соединению, как наноалмаз, значительно сокращает вращательное движение комплекса, и в результате увеличивается вращательное время корреляции. Подобные модифицированные наноалмазы могут, кроме того, использоваться для контроля роста раковых клеток методом МРТ *in-vivo* [102].

Высокие значения  $r_1$  достигнуты в работе [85]. Авторами получены частицы ДНА связанные с макроциклическим комплексом гадолиния (2-(4-изотиоцианатобензил)диэтилен-триаминпентаацетат гадолиния (III)) через разветвленную полиглицерольную цепь. Как было указано авторами в более ранних публикациях [103,104], полиглицерол стерически стабилизирует НРНТ наноалмазные частицы в физиологических средах. Таким образом, получены стабильные в физрастворах частицы наноалмаза, модифицированные макроциклическим комплексом гадолиния. Кроме того, в одних и тех же условиях исследованы  $r_1$  синтезированного образца и Магневиста<sup>®</sup>, применяемого как контрастное вещество. Наноалмаз, модифицированный комплексом гадолиния(III) демонстрирует более высокие показатели  $r_1$ .

### 1.2.2 Объемное легирование алмаза атомами и соединениями металлов

Ранее обсуждались методы модификации поверхности наноалмаза ионами лантаноидов. На поверхности ДНА имеются функциональные группы, способные связываться с ионами лантаноидов либо с фрагментами, содержащими лантаноиды. Однако основной недостаток модификации поверхности заключается в нестабильности структуры, в обрыве связи при определенных условиях. Решение данной проблемы видится во внедрении иона лантаноида в кристаллическую решетку алмаза в виде легирующей примеси. Такой подход позволит избежать влияния среды на свойства иона лантаноида и предотвратит его потерю. Число исследований, опубликованных по данному вопросу до 2016 г., крайне ограничено.

Первым сообщением, по-видимому, можно считать публикацию [32], в которой сообщается о внедрении в решетку субмикронных алмазов, полученных методом CVD, атомов европия. Технология предложенного метода состояла в следующем: на поверхность подложки SiO<sub>2</sub> последовательно наносились полиэлектролит (полиаллиламин гидрохлорид), комплекс европия и 5 нм алмазные частицы. Использование полиэлектролита позволило адсорбировать хелатный комплекс европия – трис(2,6-пиридиндикарбоксилат) европия(III) – на поверхность наноалмазов. Наноалмазные частицы выступали в качестве центров кристаллизации CVD алмазов. Полученная легированная алмазная пленка проявляла фотолюминесцентные свойства, отличные от исходного хелатного комплекса. Данный факт, как утверждают авторы, служит доказательством внедрения атома европия в алмазную решетку.

Другой подход для получения люминесцентных центров в алмазной пленке был применен в работе [105]. Фотолюминесценция была обусловлена кристаллами EuF<sub>3</sub>, внедренными в CVD алмазную пленку. Примечательно, что, как и в работе [32], интенсивная ФЛ полоса наблюдается при 612 нм, соответствующая электронному переходу <sup>5</sup>D<sub>0</sub> – <sup>7</sup>F<sub>2</sub>.

Обзор опубликованных работ, приведенных в разделе 1.2, позволил сделать следующие выводы:

1) Предложены два метода модификации поверхности алмазных наночастиц ионами металлов: присоединение иона металла к поверхности и присоединение к поверхности ДНА через органические линкеры. В первом случае выдвигается гипотеза о реакции ионного обмена между протонами карбоксильных групп и ионами металла.

2) Частицы ДНА с поверхностью, модифицированной полиглицеролом и макроциклическими комплексами гадолиния, апробированы в качестве контрастного вещества для МРТ.

3) Внедрение атомов лантаноидов в решетку алмаза реализуется путем роста алмазных пленок методом CVD. В методиках CVD синтеза алмазов частицы ДНА служат центрами кристаллизации. Использование легирующей примеси в CVD

процессе – европий-содержащие комплексы и нанокристаллиты – позволяет создавать люминесцентные области внутри алмазной структуры.

### 1.3 Выводы к главе 1

Обзор литературы показал, что подавляющее большинство публикаций по теме диссертационной работы связаны с исследованиями свойств и эффектов, наблюдаемых в агрегатах алмазных наночастиц. Методики дезагрегации, разработанные сравнительно недавно, позволили выделить первичные наночастицы в виде дисперсной фазы устойчивых гидрозолей. Возможность получения таких гидрозолей позволит расширить сферы применения алмазных наночастиц от трибологии до биомедицинских исследований. С точки зрения использования алмазных частиц в биомедицине и технологии новых материалов интерес представляет методы модификации поверхности алмазных частиц соединениями металлов.

На основе анализа литературных данных задачи диссертационного исследования были сформулированные следующим образом:

1. Экспериментально определить состав ионогенных групп на поверхности дезагрегированных частиц ДНА;
2. Экспериментально определить зависимости величины отрицательного заряда поверхности от размера дисперсных алмазных наночастиц ДНА;
3. Установить условия устойчивости комплексов ДНА-ПВП в водно-солевых средах;
4. Определить характер взаимодействия частиц ДНА с элементами группы лантаноиды и изучить магнитно-релаксационные характеристики суспензий частиц ДНА, связанных с атомами гадолиния;
5. Изучить возможности введения ионов лантаноидов в CVD алмазную пленку с использованием частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов.

## Глава 2. Синтез образцов и методы исследования

В данной главе представлена информация об используемых исходных материалах и приведено описание примененных методов исследования.

### 2.1 Реактивы и материалы

Образцы промышленного ДНА производства СКТБ «Технолог» дезагрегированы по методу, предложенному в [23]. Порошок промышленной очистки последовательно обрабатывали в растворах HCl и HF для удаления металлических и инертных примесей. После кислотной очистки порошок ДНА промывали многократным центрифугированием. Затем проводился отжиг ДНА в воздушной среде при 420 °С в течении 6 часов. После остывания навеска порошка ДНА диспергировалась в деионизованной воде с использованием погружного ультразвукового облучателя. Полученная водная суспензия центрифугировалась при ускорении 18 000 g в течении одного часа. После отделения осадка надосадочная жидкость, представляла собой гидрозоль, содержащий дезагрегированные частицы ДНА.

Гидрозоль, содержащий дезагрегированные частицы ДНА, (обозначаемый **1**) используется в последующих экспериментах и имеет следующие характеристики:

- Концентрация: 0.71 вес.%;
- Максимум распределения частиц по размерам (по данным динамического светорассеяния): 4.5 нм;
- Электрокинетический потенциал (в приближении модели Смолуховского): – 45 мВ.
- Зольность дисперсной фазы, полученной после высушивания гидрозоля, составила 0.1 вес.%;
- Элементный состав (по данным энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX)), вес. %: С – 90.48, О – 9.40, Cl – 0.02, Al – 0.07, Si – 0.01, P – 0.01.
- Размер ОКР частиц ДНА (по данным порошковой рентгеновской дифракции):  $4.1 \pm 0.3$  нм.

Для приготовления водных растворов солей лантаноидов использовались нитраты  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Вектон, «Ч»)  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Вектон, «ХЧ»),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Химприбор, «ХЧ»),  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Завод редкоземельных элементов, «ХЧ»),  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Вектон, «Ч»),  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Вектон, «Ч») и ацетаты  $\text{Pr}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Вектон, «Ч»)  $\text{Sm}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99.95 %),  $\text{Eu}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99.99 %),  $\text{Gd}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99.99 %),  $\text{Dy}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Вектон, «Ч»),  $\text{Ho}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99.99 %).

Для обнаружения ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в промывных жидкостях использовались индикаторы Арсеназо I и Арсеназо III (Вектон, «ЧДА»).

Для приготовления раствора фонового электролита использовался  $\text{KCl}$ , («О.С.Ч.»). Растворы титрантов готовились с использованием  $\text{KOH}$  («Ч.Д.А.») и ~33 вес.% раствор  $\text{HCl}$  («О.С.Ч.»). Концентрации приготовленных растворов фонового электролита и титрантов уточнялись с помощью измерений удельной электропроводности.

В качестве растворителя для приготовления всех растворов использовалась деионизованная вода с удельным сопротивлением около 5  $\text{Mом/см}$ .

## 2.2 Методики получения образцов

### 2.2.1 Центрифугирование гидрозоля наноалмаза

Для тонкого разделения частиц по размерам гидрозоля **1** проводилась дополнительная серия центрифугирований. Длительность процесса составляла 100 минут при ускорении 18 000  $g$ . Осадок от центрифугирования отделялся от надосадочной жидкости, высушивался в роторном испарителе и диспергировался в ультразвуковой ванне. Наименование полученного гидрозоля – **1a**. В полученный гидрозоль объемом 20 мл с объемной долей частиц ДНА  $p = 5 \cdot 10^{-4}$  добавлялся 1 М раствор  $\text{KCl}$  до установления концентрации соли 0.001 М (образец **1a**).

Надосадочная жидкость подвергалась повторному центрифугированию. Осадок отделялся, высушивался в роторном испарителе и диспергировался в ультразвуковой ванне. В полученный гидрозоль объемом 20 мл с объемной долей частиц ДНА  $p = 5 \cdot 10^{-4}$  добавлялся 1 М раствор KCl до установления концентрации соли 0.001 М (образец **1b**).

Надосадочная жидкость центрифугировалась в третий раз. Осадок отделялся, высушивался в роторном испарителе и диспергировался в ультразвуковой ванне. В полученный гидрозоль объемом 20 мл с объемной долей частиц ДНА  $p = 5 \cdot 10^{-4}$  добавлялся 1 М раствор KCl до установления концентрации соли 0.001 М (образец **1c**).

### **2.2.2 Синтез порошков наноалмаза с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов**

Получение частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов (ДНА- $\{Ln\}$ ), осуществлялось добавлением растворов солей лантаноидов в гидрозоль **1**. Для приготовления растворов солей лантаноидов навеска соли помещалась в мерную коническую колбу и растворялась в воде, раствор перемешивался с помощью магнитной мешалки.

Для получения реакционной смеси гидрозоля ДНА и раствора соли лантаноида водный раствор  $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  или  $Ln(OOCCH_3)_3 \cdot xH_2O$  постепенно добавлялся в гидрозоль **1** через капельную воронку при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Количество ионов  $Ln^{3+}$  в пересчете на одну частицу ДНА в исходной реакционной смеси ( $N_{Ln}^0$ ) составляло 100. С учетом того, что максимальное количество карбоксильных групп на поверхности ДНА равно  $\sim 60$  [61], ионы  $Ln^{3+}$  были взяты в избытке. Реакционная смесь перемешивалась и далее подвергалась обработке в ультразвуковой ванне. Осадок, полученный путем центрифугирования смеси, отделялся от надосадочной жидкости и диспергировался в воде. Последняя процедура повторялась несколько раз до отсутствия регистрируемого сигнала от ионов  $Ln^{3+}$  в надосадочной

жидкости. Обнаружение ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в надосадочной жидкости осуществлялось методом спектрофотометрии с использованием металлоиндикаторов – Арсеназо I или III.

В результате были синтезированы две серии образцов ДНА- $\{\text{Ln}\}$ : серия **2** – с использованием растворов ацетатов, и серия **3** – с использованием растворов нитратов. Для получения порошков образцы высушивались при пониженном давлении в роторном испарителе.

### **2.2.3 Синтез дисперсных частиц наноалмаза с поверхностью, модифицированной ионами гадолиния**

Гидрозоли, содержащие дисперсные частицы ДНА с поверхностью, модифицированной ионами  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}$ ), получены согласно следующей методике.

Раствор  $\text{Ln}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  концентрацией 0.001 М постепенно добавлялся в гидрозоль **1** при постоянном перемешивании. Объем добавляемого раствора лантаноида не превышал точку эквивалентности (см. Рисунок 4.1). Иными словами, в реакционной смеси дисперсные частицы ДНА- $\text{Ln}$  сохраняли отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала. Затем проводилось центрифугирование и декантация реакционной смеси до отсутствия регистрируемого сигнала от ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в надосадочной жидкости. Обнаружение ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в надосадочной жидкости осуществлялось методом спектрофотометрии с использованием металлоиндикаторов – Арсеназо I или III. Осадок после отделения от надосадочной жидкости диспергировался в воде при помощи ультразвукового излучателя.

В результате диспергирования осадков, образуемых при центрифугировании, получены устойчивые гидрозоли ДНА- $\{\text{Ln}\}$  с  $\zeta$ -потенциалом не менее  $|-40|$  мВ. Основные условия синтеза и характеристики полученных гидрозолей представлены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики гидрозолей ДНА-{Ln}

№	Обозначение образца	Прекурсор	$N_{Ln}^0$	$N_{Ln} / \omega_{Ln}$ , вес. %*	Концентрация гидрозоля, вес. %.
1	<b>3d_I</b>	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2	2 / 0.30	0.41
2	<b>3d_II</b>	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5	4 / 0.63	0.45
3	<b>3d_III</b>	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6	5 / 0.82	0.38
4	<b>3c_I</b>	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9	6 / 1.30	0.84
5	<b>3d_IV</b>	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3	2 / 0.30	0.70
6	<b>3d_V</b>	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6	4 / 0.73	0.48

\*Определено по результатам EDX порошков, получаемых при высушивании гидрозолей ДНА-{Ln}.

Для измерений <sup>1</sup>H ЯМР образцы **3d\_I** и **3d\_II** разбавлялись до концентрации 0.38 вес.%, соответствующей 0.04 мМ.

#### 2.2.4 Синтез дисперсных наноалмазных частиц, стабилизированных ПВП в водно-солевой среде

Для приготовления дисперсных частиц ДНА с адсорбированным слоем ПВП (комплексов ДНА-ПВП)<sup>1</sup>, предварительно готовились водные растворы ПВП с концентрацией 1.0 – 15 вес.%. Также были приготовлены гидрозоли ДНА с концентрациями 0.64 – 3.14 вес.% методом отгонки в роторном испарителе. Затем растворы ПВП смешивались с гидрозолями ДНА в определенных весовых соотношениях  $\theta = \omega_{ПВП} / \omega_{ДНА}$ .

Получение соляных растворов ДНА-ПВП заключалось в постепенном добавлении водных растворов NaCl концентрацией 1.8 или 7.2 вес.% к растворам комплексов ДНА-ПВП до достижения 0.9 вес.%.

<sup>1</sup> Разработка метода стабилизации частиц ДНА в соляных растворах и методики получения комплексов ДНА-ПВП выполнена Ю.В. Кульвелисом (НИЦ КИ Петербургский Институт ядерных исследований).

### 2.2.5 Синтез дисперсных наноалмазных частиц с поверхностью, модифицированной ионами $Gd^{3+}$ , и стабилизированных ПВП в водно-соляной среде

Для приготовления дисперсных частиц ДНА- $\{Gd\}$  с адсорбированным слоем ПВП (комплексов ДНА- $\{Gd\}$ -ПВП), предварительно готовились водные растворы ПВП с концентрацией 5.0 – 10 вес.%. Путем разбавления гидрозолей ДНА- $\{Gd\}$  (образцы **3d\_IV** и **3d\_V**) готовилась серия образцов с концентрациями  $\sim 0.1 - 0.4$  вес.%. Затем растворы ПВП смешивались с гидрозольями **3d\_IV** и **3d\_V** в весовых соотношениях  $\theta = \omega_{ПВП}/\omega_{ДНА} \approx 1$  и 5, соответственно. Таким образом, были получены водные растворы комплексов ДНА- $\{Gd\}$ -ПВП.

К растворам комплексов ДНА- $\{Gd\}$ -ПВП постепенно добавлялся водный раствор NaCl концентрацией 1.8 или 7.2 вес.% до достижения 0.9 вес.%. В результате, получены соляные растворы ДНА- $\{Gd\}$ -ПВП (серии образцов **3d\_IVs** и **3d\_Vs**).

### 2.2.6 Синтез CVD алмазной пленки, легированной ионами $Eu^{3+}$

Поликристаллическая алмазная пленка была получена методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием СВЧ излучения с частотой 2.45 ГГц [106]<sup>2</sup>. Процесс CVD роста осуществлялся при следующих условиях: использовалась водород-метановая смесь при  $CH_4/H_2 = 2\%$ , давление газовой смеси 34 Торр, скорость газового потока 200 см<sup>3</sup>/мин, мощность СВЧ излучения 1.05 кВт, температура подложки 720 °С. Рост алмазной пленки происходил на подложке из монокристаллического кремния на плоскости с кристаллографической ориентацией (100).

Процесс получения CVD алмазной пленки, легированной ионами европия, состоял из четырех стадий (Рисунок 2.1):

---

<sup>2</sup> CVD процесс роста алмазных пленок выполнялся в Институте прикладной физики РАН (Нижний Новгород, Россия) группой исследователей под руководством А.Л. Вихарева.

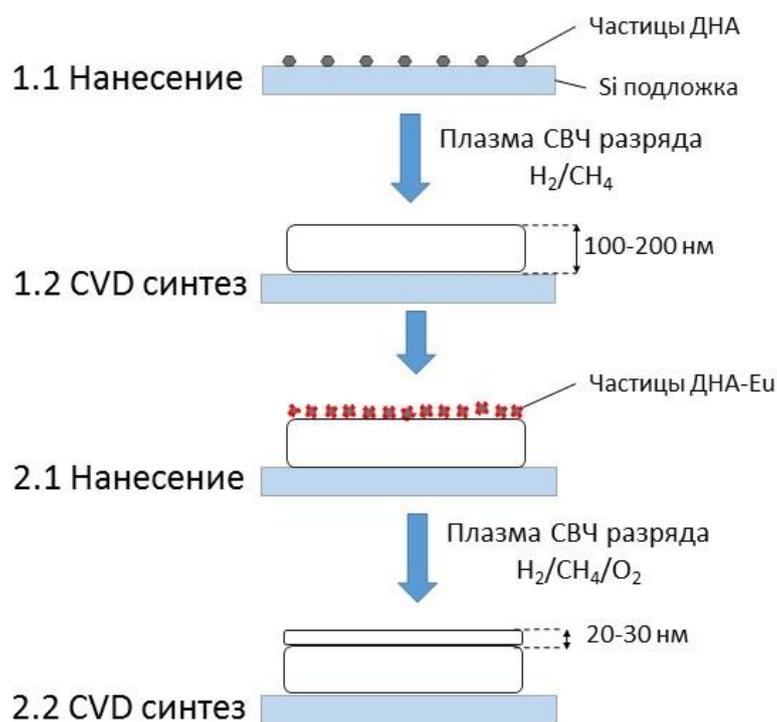


Рисунок 2.1 Схема CVD синтеза НКА пленки, легированной ионами  $Eu^{3+}$

1) Первая стадия: нанесение частиц ДНА на подложку. Гидрозолю ДНА **1** обрабатывался в ультразвуковой ванне в течение двух часов. Кремниевая подложка, предварительно очищенная ацетоном, помещалась в гидрозоль **1** и озвучивалась в течение двух часов.

2) Первая стадия роста. Подложка с нанесенными частицами ДНА помещалась в CVD реактор. Частицы ДНА выступали в качестве центров зародышеобразования при росте поликристаллической алмазной пленки. Длительность процесса роста алмазной пленки составила один час. В результате роста толщина пленки составила  $\sim 150$  нм.

3) Вторая стадия: нанесение частиц ДНА- $\{Eu\}$  на алмазную пленку. Кремниевая подложка, содержащая первый алмазный слой, помещалась в гидрозоль **3d\_1** и озвучивалась в ультразвуковой ванне в течение двух часов.

4) Вторая стадия роста. Частицы ДНА- $\{Eu\}$  являлись центрами кристаллизации второго слоя алмазной пленки. Длительность процесса 10 мин, толщина выращенной Eu-содержащей пленки  $\sim 50$  нм. В газовую смесь добавлен кислород,  $O_2/H_2 = 0.5\%$ .

## **2.3 Оборудование и методы исследования**

### **2.3.1 Динамическое рассеяние света**

Метод динамического рассеяния света (ДРС) использовался при измерении гидродинамических размеров дисперсных частиц ДНА.

Как известно, этот метод основан на анализе интенсивности лазерного излучения, рассеянного на дисперсных частицах [107] и, строго говоря, применим только в случае частиц одного размера. Однако этот метод в последние годы традиционно применяется для определения размеров наночастиц в суспензиях, в т.ч. для определения размеров частиц ДНА [108].

Измерения размеров частиц проводились на анализаторе Zetasizer Nano ZS (модель ZEN3600, Malvern Instruments).

Образец объемом около 1 мл с помощью медицинского шприца помещался в кювету и термостатировался при 25 °С. Итоговый результат представлен как среднеарифметическое значение из 3-5 измерений. При измерениях электрофоретической подвижности частиц напряжение на электродах составляло ~ 140 В.

### **2.3.2 Кислотно-основное потенциометрическое титрование**

Как известно, метод кислотно-основного потенциометрического титрования обычно применяется для определения концентраций растворов кислот и оснований [109]. Этот метод состоит в определении рН на основе измерения электродвижущей силы в гальваническом элементе, содержащем стандартный электрод и исследуемый раствор, при последовательном добавлении титранта.

В работе [110] экспериментально продемонстрировано возможности этого метода для изучения адсорбции противоионов на поверхности дисперсных частиц. В проведенном диссертационном исследовании использован этот подход.

Измерения рН гидрозолей проводили с использованием иономера И-160 (Гомельский завод измерительных приборов, Белоруссия), стеклянного электрода

ЭСЛ-43-07 (Измерительная техника, Россия) и стандартного электрода ЭВЛ-1М3.1 (Гомельский ЗИП, Беларусь)<sup>3</sup>. Исследуемый гидрозоль объемом 20 мл и объемной долей  $p = 0.0005$  помещался в измерительную ячейку, и при постоянном перемешивании в гидрозоль вносился 1 М раствор фонового электролита (KCl) до установления концентрации соли 0.001 М. Титранты – 0.02 М растворы HCl и KOH – добавлялись в гидрозоль с помощью предварительно откалиброванных механических дозаторов. Титрование производилось при постоянном перемешивании гидрозоля, время между добавлением титранта и измерением значения pH составляло 2 мин.

### **2.3.3 Кондуктометрическое титрование и измерения электрофоретической подвижности частиц наноалмаза с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов**

Количество ионов  $Ln^{3+}$ , прореагировавших с карбоксильными группами ДНА, оценивалось методом кондуктометрического титрования гидрозоля ДНА растворами  $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $Ln(OOCCH_3)_3 \cdot 4H_2O$  ( $Ln = Eu, Gd$ ) с параллельным измерением электрофоретической подвижности дисперсных частиц.

Как известно, метод кондуктометрического титрования заключается в измерении электрической проводимости раствора электролита при последовательном добавлении стандартного раствора [111]. Участие ионов в электропроводности определяется их концентрацией и подвижностью. Изменение электропроводности раствора при титровании обусловлено реакцией обмена между ионами, обладающих различными величинами электропроводности. Подчеркнем, что в точке эквивалентности скорость изменения электропроводности раствора изменяется, на титриметрической кривой отмечается экстремум или изгиб, свидетельствующих об окончании реакции. Эта

---

<sup>3</sup> Кислотно-основное потенциометрическое титрование и расчеты выполнены Швидченко А.В. (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе).

особенность была использована нами при определении числа ионов, присоединенных к наноалмазной частице.

Измерение электрофоретической подвижности  $\mu$  проводилось методом доплеровского электрофореза [107]. Метод заключается в определении доплеровского сдвига частоты излучения, рассеянного частицами в приложенном электрическом поле. Определение  $\mu$  при титровании дисперсных систем растворами многозарядных электролитов позволяет определить изоэлектрическую точку ( $\mu = 0$ ) [62]. При  $\mu = 0$  заряд поверхности дисперсных частиц компенсируется зарядом противоионов.

Для проведения кондуктометрического титрования и измерений электрофоретической подвижности гидрозолей **1** разбавлялся до концентрации 0.034 вес.%.

Содержание кристаллизационной воды в нитратах и ацетатах Ln (Ln = Eu и Gd) уточнялось методом термогравиметрического анализа (ТГА)<sup>4</sup>. Термогравиметрические измерения в потоке аргона (содержание Ar > 99.998%, O<sub>2</sub> < 0.0002%, N<sub>2</sub> < 0.001%, водяного пара < 0.0003%, CH<sub>4</sub> < 0.0001%, 20 см<sup>3</sup>/мин), проводили на приборе NETZSCH TG 209 F1 (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия), скорость нагревания 10°/мин.

Для приготовления растворов Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и Ln(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (Ln = Eu, Gd) концентрацией 0.01 М навеска соли помещалась в коническую колбу и растворялась в воде. Раствор перемешивался с помощью магнитной мешалки.

Измерения удельной электропроводности и электрофоретической подвижности выполнялись на анализаторе Zetasizer Nano ZS. В исследуемый гидрозоль объемом 20 мл при постоянном перемешивании добавлялся титрант (0.01 М раствор Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O или Ln(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, где Ln = Eu, Gd) механическим дозатором. С помощью шприца отбиралась проба объемом 1 мл и помещалась в измерительную ячейку анализатора. При измерении удельной электропроводности на электроды подавалось переменное напряжение с

---

<sup>4</sup> ТГА выполнен в Институте общей и неорганической химии (Москва, Россия) под руководством И.Г. Фоминой.

амплитудой 5 В, при измерениях электрофоретической подвижности – 140 В. После измерения проба возвращалась обратно в реакционную смесь гидрозоля ДНА и раствора соли лантаноида. Время между внесением титранта и отбором пробы составляло одну минуту.

### 2.3.4 Рентгеновская дифракция

Анализ дифракционной картины разных фракций ДНА позволил установить фазовый состав и средние размеры алмазных кристаллитов в каждой фракции<sup>5</sup>.

Как хорошо известно, рентгеновская дифракция на кристалле возникает вследствие рассеяния рентгеновского излучения на электронах в узлах кристаллической решетки [112]. Условием дифракционного отражения рентгеновских волн от кристаллографических плоскостей является кратность разности хода рассеянных волн длине волны  $\lambda$ . Это условие приводится в виде уравнения Брэгга:  $2d\sin\theta = \lambda$ , где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол скольжения. Каждая дифракционная линия (рефлекс) отвечает параметру  $d$ , значения которого зависят от значений кристаллографических индексов отдельной плоскости ( $hkl$ ). При этом совокупность линий отражает кристаллическую ячейку в целом, ее тип и размер.

Фазовый анализ проводится путем сопоставления найденных  $d$  и отвечающих им интенсивностей со стандартными величинами, приведенными в базах дифракционных данных. В этой работе для определения состава фаз использовалась база данных ICSD PDF2.

Из исследования структуры рефлексов найдены размеры алмазных зерен. Средний размер алмазного зерна определялся по формуле Шеррера. Построение базовой линии, аппроксимация дифракционных пиков и определение уширения пиков выполнялись в программном комплексе SmartLab.

---

<sup>5</sup> Исследование выполнено на оборудовании Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Измерения выполнялись на дифрактометре Rigaku SmartLab III, оснащенным рентгеновской трубкой с излучением  $\text{Co}_{K\alpha}$ . Для измерений образцы тонко измельчались при помощи агатовой ступки и помещались на металлическую кювету. Исследования порошков на дифрактометре проводились при следующих условиях: ускоряющее напряжение 40 кВ, сила тока 30 мА, щели Соллера  $2.5^\circ$ . Съемка велась в диапазоне углов  $2\theta = 30^\circ\text{--}120^\circ$ , шаг съемки  $0.01^\circ$ , скорость  $1^\circ/\text{мин}$ .

### **2.3.5 Анализ зольности**

Для установления содержания  $\text{Ln}$  в порошках ДНА- $\{\text{Ln}\}$  выполнялся анализ зольности. Анализ проводился в соответствии с ГОСТ 22692-77. Две навески образца по 500 мг, взвешенные на аналитических весах, помещались в керамические тигли. Использовались предварительно прокаленные тигли, хранившиеся в эксикаторе под влагопоглотителем. Тигли с навесками ставились в муфельную печь и прокаливались в течение 6 часов при  $900^\circ\text{C}$ . Затем тигли с несгораемым остатком перемещались в эксикатор, и после остывания взвешивались.

### **2.3.6 Сканирующая электронная микроскопия и микроанализ**

При получении изображения методом сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) регистрируется поток электронов, образуемых в результате взаимодействия первичного пучка электронов с веществом [113]. Регистрируются обратно рассеянные электроны и вторичные электроны. В первом случае электроны первичного пучка проникают в слой вещества, многократно упруго рассеиваются на атомах и покидают вещество в обратном направлении. Во втором случае, энергии падающих электронов достаточно, чтобы удалить электроны из нижних электронных оболочек атомов. СЭМ позволяет определить характерные размеры структурных элементов по контрасту изображения.

Рентгеновское излучение, образуемое при электронных переходах, является характеристическим и определяет элементный состав вещества.

Рентгеновский микроанализ проводился на сканирующем электронном микроскопе Tescan SBH3, оборудованном приставкой для энергодисперсионного рентгеновского анализа (Oxford Instruments)<sup>6</sup>.

Пробоподготовка заключалась в следующем. Микрочастички порошка плотно прижимались к углеродному скотчу, нанесенному на алюминиевый столик, и продувались в потоке азота. Несколько столиков с образцами помещались в камеру, в которой производилась откачка до давления порядка  $10^{-7}$  Торр. Проводился анализ от 3 до 5 участков площадью  $\sim 1 \text{ мм}^2$  каждого образца, время сканирования – 5-10 мин. Ускоряющее напряжение электронного пучка составляло 30 кВ (что соответствует глубине проникновения электронов примерно на 1 мкм).

Анализ поликристаллической алмазной пленки, нанесенной на кремневую подложку, выполнялся в тех же условиях измерения. Подложка крепилась к алюминиевому столику. Пучок электронов был направлен по нормали к алмазной пленке.

### **2.3.7 Инфракрасная спектроскопия**

Качественный анализ химического состава поверхности частиц ДНА проводился методом ИК спектроскопии.

При исследовании мелкодисперсных твердых веществ методика пробоподготовки предполагает смешивание вещества исследуемого образца с инертным материалом, прозрачным в ИК диапазоне. К таким веществам относятся галогениды щелочных металлов, среди которых наиболее часто используется бромид калия.

---

<sup>6</sup> Измерения выполнены в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) Д.П. Даниловичем.

Регистрация ИК спектра образца заключается в обратном фурье-преобразовании интерферограммы, представляющую зависимость сигнала от разности хода световых потоков, пришедших от источника и образца [114].

Для исследования порошков наноалмазных частиц применимы методики регистрации спектров пропускания и спектров диффузного отражения.

Для получения спектров пропускания образец измельчается вместе с инертным материалом и прессуется в тонкие таблетки в условиях откачки воздуха. Для регистрации спектров диффузного отражения достаточно измельчить образец с инертным материалом. Поскольку ИК спектры, получаемые при использовании двух методик, существенно не отличаются, выбрана методика регистрации спектров диффузного отражения.

Особенностью диффузного отражения является многократное отражение падающего потока излучения от поверхности частичек образца в объеме пробы. Излучение, таким образом, рассеивается на неровностях и оптически неоднородных участках пробы. Отраженное и рассеянное на образце излучение фокусируется на анализаторе с помощью эллипсоидного зеркала.

ИК спектроскопия образцов проводилась на спектрометре ИнфраЛюм ФТ-08, оснащенным приставкой диффузного отражения.

Образцы смешивались с порошком KBr (Merck, для спектроскопии) в весовом соотношении 1:100 и перетирались в агатовой ступке. Каждое измерение состояло из 100 сканирований с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ . В качестве фонового спектра использовался спектр воздуха. ИК-спектр каждого образца представляет собой кривую, полученную в результате усреднения трех измерений.

### **2.3.8 Пиролитическая масс-спектрометрия**

Масс-спектрометрия наноалмазов проводилась с помощью разработанного в ФТИ малогабаритного время-пролётного масс-спектрометра ФТ-2 [115]<sup>7</sup>.

---

<sup>7</sup> Измерения масс-спектров выполнены П.А. Романовым под руководством Н.Н. Аруева в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе.

Масс-спектрометр ФТ-2 при длине масс-анализатора порядка 0.5 метра обладает разрешающей способностью  $\sim 250-300$  на полувысоте массовой линии в области масс 20-50 а.е.м. Прибор имеет линейную траекторию движения ионов, то есть ионный источник, отражатель и детектор расположены на одной прямой. В приборе использовался источник с электронным ударом, энергия вылетающих ионов составляет  $\sim 1200$  эВ, что определяется амплитудой «выталкивающих» импульсов, следующих с частотой 10 кГц.

Исследуемая проба весом 1-2 мг помещалась в кварцевый тигель, представляющий собой пробирку с внутренним диаметром  $\leq 1$  мм и высотой  $\sim 10$  мм, которая помещалась в миниатюрный нагреватель, размещённый под камерой ионизации источника ионов. Выделяющиеся при нагреве образца газы попадали непосредственно в зону ионизации и ионизировались электронным пучком с энергией 100 эВ. Образующиеся при этом ионы анализировались в масс-анализаторе. Ионный источник с тиглем для образца нагревались до температуры  $800$  °С, которая измерялась с помощью хромель – алюмелевой термопары.

Цикл исследования образца состоял в следующей последовательности: измерение фонового сигнала, когда пустой тигель без пробы нагревался от комнатной температуры до  $800$  °С с интервалом  $100$  °С, а также рабочих измерений при последовательном нагреве тигля с образцом до  $800$  °С с теми же температурными интервалами. Таким образом, измерения проводились при выдержке образца в изотермических условиях. После каждого увеличения тока нагревателя происходило увеличение давления в камере масс-спектрометра, через 2-3 минуты давление достигало максимума, и только тогда начиналась регистрация масс-спектра и архивирование полученных данных. Во время измерений производилось вычисление площадей под пиками масс-спектра через каждые две секунды. Таким образом, построены зависимости площадей пиков от времени эксперимента.

### 2.3.9 Измерения ядерной магнитной релаксации $^1\text{H}$

Явление ядерной магнитной релаксации возникает при резонансном поглощении ядрами микроволнового излучения в присутствии внешнего магнитного поля [39,101].

Различают времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. Механизм спин-решеточной релаксации основан на передаче энергии от ядерных спинов в тепловую энергию колебаний решетки. В нашем случае речь идет о ядерной магнитной релаксации протонов воды, на которые влияют ядерные магнитные моменты внесенного вещества. Спин-спиновая релаксация заключается в перераспределении энергии между ядерными спинами вещества, в результате чего нарушается когерентность в прецессии ядер.

При определении времени спин-решеточной ( $T_1$ ) и времени спин-спиновой релаксации ( $T_2$ ) на опыте измеряют временную зависимость продольной и поперечной намагниченности вещества.

Измерения  $^1\text{H}$  ЯМР гидрозолей ДНА-{Gd} проводились на импульсном твердотельном ЯМР спектрометре Testmag<sup>8</sup>, оборудованного сверхпроводящим магнитом Oxford, при температуре 310.1 К (37 °С) во внешнем магнитном поле  $B_0 = 8.0$  Т.

### 2.3.10 Люминесцентная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света применялась для определения совершенства кристаллической структуры CVD алмазных пленок.

Как известно, в спектрах комбинационного рассеяния алмазных монокристаллов имеется один резкий максимум при волновом числе  $1332\text{ см}^{-1}$  [116] что соответствует участие в процессе КР фонона с энергией 0.165 эВ. При уменьшении размера алмазного кристалла наблюдается уширение максимума и

---

<sup>8</sup> Измерения гидрозолей ДНА-{Gd} и обработка результатов выполнялись в Университете им. Давида Бен-Гуриона (Безр-Шеева, Израиль) А.М. Паничем и А.М. Шамесом.

его сдвиг в сторону меньших энергий вследствие эффекта т.н. «фононного конфайнмента» [117,118]. Нарушение кристаллической структуры алмаза и появление фазы  $sp^{2+x}$  и/или  $sp^{3-x}$  гибридного углерода проявляется в виде размытой полосы в области  $1550-1560\text{ см}^{-1}$  [16]. В алмазных пленках с размерами кристаллических зерен в десятки и сотни нанометров смещение положения максимум в сторону меньших энергий не наблюдается, но, как правило, присутствует размытый максимум, связанный с разупорядоченной  $sp^{2+x} / sp^{3-x}$  фазой [119]. Указанные особенности были использованы нами при интерпретации полученных данных.

Метод фотолюминесцентной спектроскопии применялся для обнаружения люминесцентных центров, связанных с ионами  $\text{Eu}^{3+}$  в CVD алмазной пленке, полученной с использованием частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами европия(III).

Как известно, в ионе  $\text{Eu}^{3+}$  возможны излучательные переходы с участием электронов  $4f$  орбиталей. В спектрах ФЛ в оптической области проявляются линии, соответствующие переходам с уровня  ${}^5D_0$  на уровни  ${}^7F_J$  ( $J = 0 \div 4$ ) (Рисунок 2.1) [120].

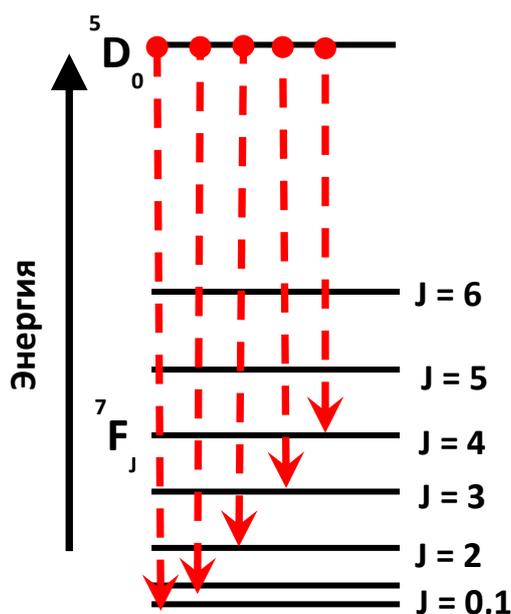


Рисунок 2.1 – Схема электронных переходов в ионе  $\text{Eu}^{3+}$

ФЛ анализ и спектроскопия КР света CVD алмазных пленок выполнены с использованием спектрометра LABRAM-300 (Horiba-Jovin-Yvon, Франция)<sup>9</sup>.

Спектры ФЛ различных участков алмазной пленки получены при возбуждении на длинах волн 532 и 639 нм. Спектры КР зарегистрированы в диапазоне 100 – 3500 см<sup>-1</sup> с разрешением 1 см<sup>-1</sup> при длине волны 632.8 нм. Во избежание нагрева образца использовалась малая мощность излучения ~1 мВт.

## 2.4 Методики численного расчета

### 2.4.1 Удельный поверхностный заряд

Удельный поверхностный заряд частиц в гидрозолях определялся методом потенциометрического титрования [110], выполненного согласно методике, описанной в разделе 2.3.2. Метод основан на построении кривых потенциометрического титрования раствора фонового электролита и гидрозоля в среде фонового электролита. Разница между объемами титранта ( $\Delta V$ ), необходимого для достижения одинакового значения pH, определяет количество поглощенной кислоты ( $H^+$ ) или щелочи ( $OH^-$ ) единичной массой дисперсных частиц. При известной удельной поверхности  $s_0$  вычислена адсорбция кислоты ( $\Gamma_{H^+}$ ) и щелочи ( $\Gamma_{OH^-}$ ):

$$\Gamma_{H^+,OH^-} = \frac{c\Delta V}{ms_0}, \quad (2.1)$$

где  $c$  – молярная концентрация добавляемого к образцу раствора кислоты или щелочи,  $m$  – масса навески порошка ДНА.

Для расчета удельной поверхности использовалась оценка среднего размера кристаллитов  $D$  согласно формуле:

$$s_0 = \frac{6}{D\rho}, \quad (2.2)$$

где  $\rho$  – плотность алмаза (3.5 г/см<sup>3</sup>).

---

<sup>9</sup> Регистрация и обработка спектров ФЛ и КР выполнены С.С. Букаловым и Л.А. Лейтес в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва, Россия)

Средний размер кристаллитов оценен из данных рентгеновской дифракции по уравнению Шеррера, в котором безразмерный коэффициент принимался равным 0.94.

Используя данные адсорбции ионов рассчитан удельный поверхностный заряд ( $\sigma_0$ ) частиц по формуле:

$$\sigma_0 = F\Gamma_{\text{H}^+, \text{OH}^-} \quad (2.3)$$

### 2.4.2 Поверхностный потенциал

Связь удельного поверхностного заряда  $\sigma_0$  с поверхностным потенциалом ( $\psi_0$ ) описывается выражением вида [121]:

$$\sigma_0 = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0kRT}{F} \text{sh} \left( \frac{F\psi_0}{2RT} \right) \times \left[ 1 + \frac{1}{\kappa a} \cdot \frac{2}{\text{ch}^2 \left( \frac{F\psi_0}{2RT} \right)} + \frac{1}{(\kappa a)^2} \cdot \frac{8 \ln \left\{ \text{ch} \left( \frac{F\psi_0}{4RT} \right) \right\}}{\text{sh}^2 \left( \frac{F\psi_0}{2RT} \right)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.4)$$

где  $\kappa$  – обратная длина Дебая, рассчитанная по формуле (1.3),  $a$  – радиус частицы, вычисленный по данным рентгеновской дифракции (см. раздел 3.2.1).

Используя полученные значения  $\sigma_0$ , произведен расчет  $\psi_0$ .

### 2.4.3 Электрокинетический потенциал и электрокинетический заряд

Для расчета электрокинетического потенциала частиц  $\zeta$  использовалось выражение, полученное в работе [122]:

$$U_E = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{3\eta} \zeta \left[ f_1 - \left( \frac{F\zeta}{RT} \right)^2 \left( f_2 + \frac{m_+ + m_-}{2} f_3 \right) \right], \quad (2.5)$$

где  $f_1$  – коэффициент Генри, принимаемый за единицу,  $m_+$  и  $m_-$  – безразмерные подвижности ионов, принимаемые равными 0.176 и 0.169, соответственно для  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

$$f_2 = \frac{\kappa a (\kappa a + 1.3e^{-0.18\kappa a} + 2.5)}{2(\kappa a + 1.2e^{-7.4\kappa a} + 4.8)^3} \quad (2.6)$$

$$f_3 = \frac{9\kappa a(\kappa a + 5.2e^{-3.9\kappa a} + 5.6)}{8(\kappa a + 1.55e^{-0.32\kappa a} + 6.02)^3} \quad (2.7)$$

На основе измеренных значений  $u_e$  были найдены решения уравнения (2.5).

Для расчета электрокинетического заряда,  $\sigma_\zeta$ , использовалась формула (2.4), в которую вместо  $\psi_0$  подставлялись найденные значения  $\zeta$ .

#### 2.4.4 Условия расчета количества ионов $\text{Ln}^{3+}$ на поверхности частицы наноалмаза

При расчете количества ионов лантаноидов на поверхности частицы ( $N_{\text{Ln}}$ ) молекулярный вес частицы принимался равным 96000 а.е.м., что соответствует 8000 атомов углерода ( $N_{\text{C}}$ ), округленное до тысяч. Это значение следует из легко выводимого соотношения:

$$N_{\text{C}} = \frac{4\pi r a^3 N_{\text{A}}}{3M_{\text{C}}}, \quad (2.8)$$

где радиус частицы ДНА  $a = 2.25$  нм (как установлено из данных рентгеновской дифракции, см. раздел 2.1),  $N_{\text{A}}$  – число Авогадро,  $M_{\text{C}}$  – молекулярная масса атома углерода.

### 2.5 Выводы к главе 2

Во второй главе приводятся основные характеристики используемых материалов, излагаются методики исследования.

Все синтезированные в работе образцы были получены из гидрозоля дезагрегированных частиц ДНА: гидрозоли частиц ДНА, различающиеся размерами дисперсной фазы; твердые образцы ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Ln (ДНА-{Ln}); гидрозоли частиц ДНА-{Eu} и ДНА-{Gd}; поликристаллическая алмазная пленка, полученная в результате CVD роста частиц ДНА-{Eu}.

Использованные методы исследования позволили проанализировать элементный состав всех полученных образцов, установить химический состав

поверхности частиц ДНА и проанализировать свойства дисперсных частиц ДНА, ДНА-{Gd} и алмазной пленки.

Таким образом, достоверность сформулированных в работе выводов подтверждалась применением нескольких взаимодополняющих методов анализа.

### **Глава 3. Химический состав и электрические свойства поверхности дезагрегированных частиц наноалмаза**

В этой главе излагаются результаты исследования дезагрегированных частиц ДНА в порошках и гидрозолях, которые используются в последующих экспериментах [123,124].

#### **3.1 Функциональные группы на поверхности частиц наноалмаза, полученных термообработкой в воздушной среде**

В этом параграфе приводятся результаты исследования твердого образца дезагрегированного ДНА методом пиролитической масс-спектрометрии [123]. Основным результатом изложенных здесь экспериментов является вывод о том, что дезагрегация путем отжига на воздухе приводит к образованию карбоксильных группы и ангидридов карбоновых кислот на поверхности частиц.

##### **3.1.1 Результаты пиролитической масс-спектрометрии**

Пробоподготовка образца и описание эксперимента отражены в разделе 2.3.8.

Масс-спектры образца **1** отличаются значительной интенсивностью пиков при  $m/z$  12,16,28,44. При этом интенсивности указанных масс четко коррелируют друг с другом, следовательно, в составе фрагментов с  $m/z$  28 и 44 присутствуют только кислород и углерод. Отсюда можно заключить, что основными продуктами термической деструкции поверхности являются  $\text{CO}^+$  и  $\text{CO}_2^+$ . Рассмотрим, каким соединениям отвечают эти осколочные ионы, выделяющиеся по мере ступенчатого возрастания температуры пиролиза.

Как видно на термограммах, представленных на Рисунке 3.1, интенсивность (или скорость выделения) 28 и 44 масс заметно увеличивается, начиная с 500 °С. При этой температуре происходит разложение ангидридов карбоновых кислот. Профили кривых свидетельствуют о медленном процессе, поскольку при изотермической выдержке интенсивность ионного тока остается постоянной.

Дальнейшее увеличение температуры до 600 °С приводит к ускорению процесса разложения ангидридов. При достижении 700 °С количество продуктов термодеструкции с массой 28 превысило максимальный предел обнаружения детектора. Измерения продолжились после того, как давление в ионизационной камере уменьшилось до необходимого уровня. Очевидно, пик с массой 28 можно отнести к разложению карбониллов, которые присутствуют исходно на поверхности и образовались в результате деструкции ангидридов. Появление 44 массы при 700 °С обусловлено разложением лактонов. При этом выделение  $\text{CO}_2$  при 800 °С нетипично для углеродных материалов, как показал анализ литературы, и может быть связано с деструкцией поверхности в области очень узких пор. Не исключается также влияние графитизации, в процессе которой могли образоваться кислородсодержащие группы с высокими температурами разложения, например, пироны и их производные [52,54,125].

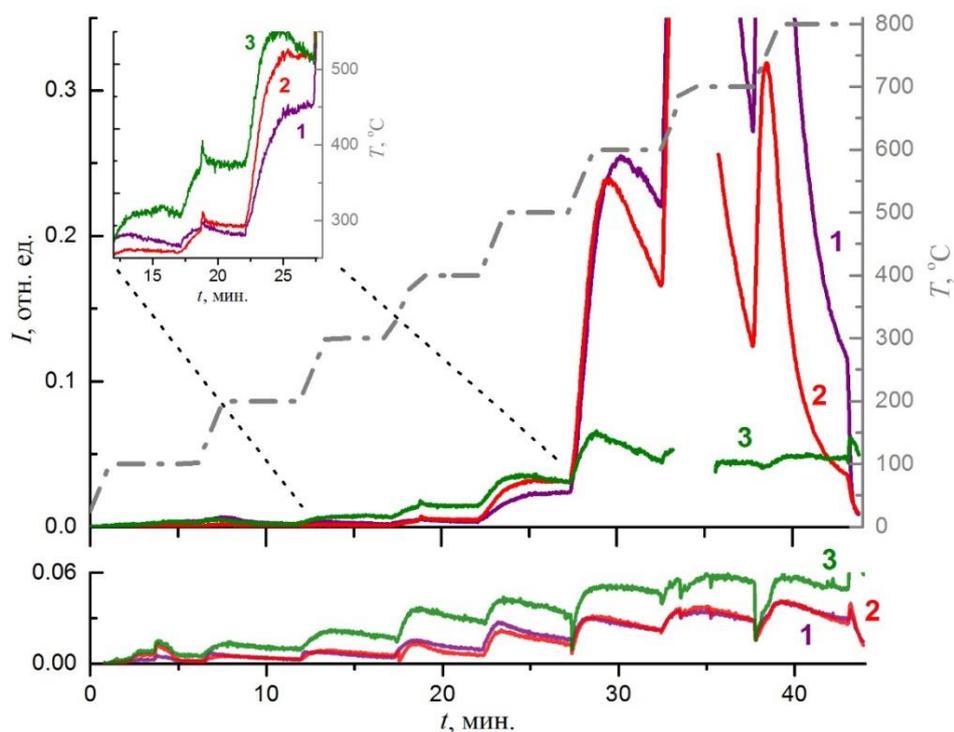


Рисунок 3.1 – Термограммы кислородсодержащих фрагментов, выделяющихся при пиролизе частиц ДНА (сверху) и принадлежащие атмосфере проведения пиролиза (фон – снизу): 1 –  $m/z$  28 ( $\text{CO}^+$ ), 2 –  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2^+$ ), 3 –  $m/z$  18 ( $\text{H}_2\text{O}^+$ )

Другим продуктом пиролитической деструкции поверхности ДНА является вода. Обращает на себя внимание термограмма 18 массы при 300 и 400 °С. При

этих температурах вода является основным продуктом и выделяется с постоянной скоростью в течение изотермической выдержки. Такое поведение не характерно для сигнала, связанного с «фоновой» воды, и, следовательно, обусловлено разложением поверхностных групп.

Так, процесс выделения воды предшествует выделению  $\text{CO}_2$ . Эти две стадии представляют собой реакцию разложения карбоксильных групп. Такое заключение сделано на основе литературных данных [53,54], в соответствии с которыми промежуточным продуктом является ангидриды карбоновых кислот. Предполагаемый механизм разложения карбоксильной группы на поверхности частиц ДНА (на плоскости (111)) представлен на Рисунке 3.2.

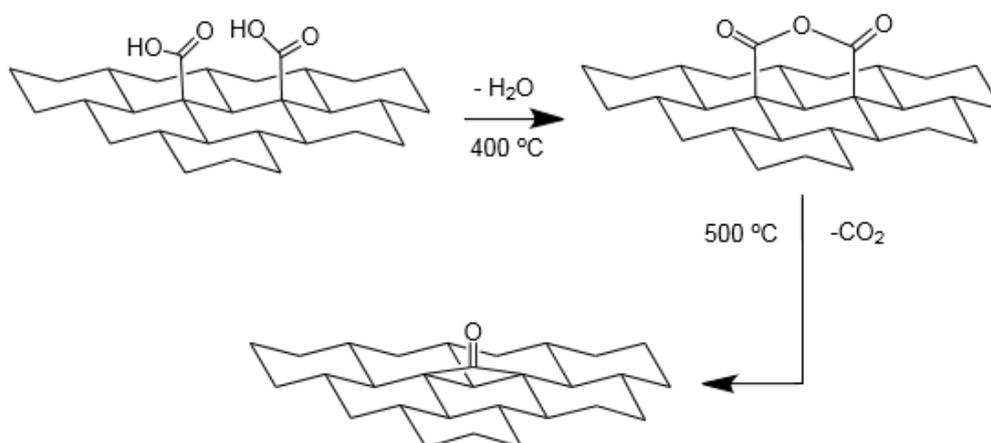


Рисунок 3.2 – Термическая деструкция карбоксильных групп на поверхности частиц ДНА

Чтобы установить, присутствуют ли ангидриды на поверхности частиц ДНА, либо являются результатом пиролиза, проанализирован ИК спектр твердого образца ДНА.

### 3.1.2 Результаты ИК спектроскопии

На Рисунке 3.3 представлен ИК спектр твердого образца ДНА, **1**. Область  $900 - 1500 \text{ см}^{-1}$  характерна для валентных колебаний С-О-С в сложноэфирных группах. Полоса при  $1790 \text{ см}^{-1}$  является суперпозицией нескольких полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями С=О. Для корректного отнесения этой полосы произведена ее деконволюция, которая позволила

определить три составляющих полосы. Две полосы в высокочастотной области при 1831 и 1796  $\text{см}^{-1}$  характерны для колебаний  $\text{C}=\text{O}$  в ангидридах, полоса при 1760  $\text{см}^{-1}$  относится к колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  в карбоксильной группе. Присутствие последних подтверждено масс-спектрометрией.

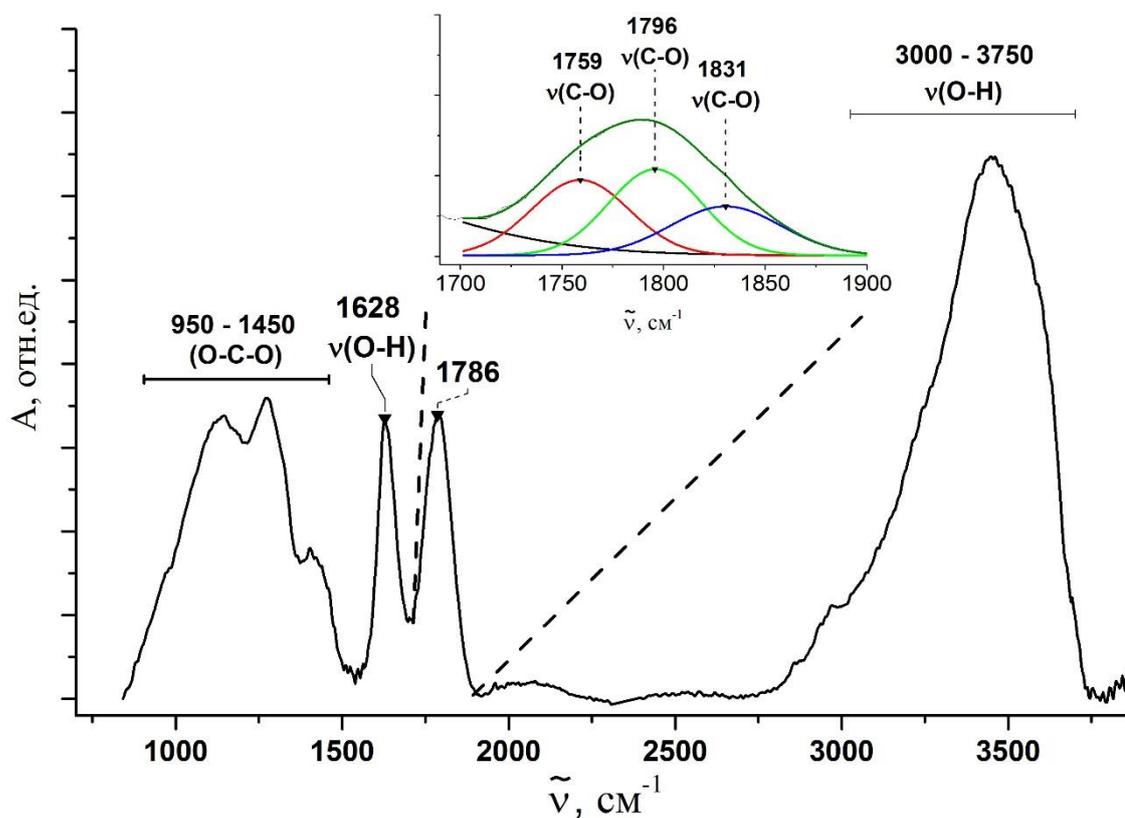


Рисунок 3.3 – ИК спектр поглощения частиц ДНА (образец 1)

Таким образом, показано, что на поверхности ДНА присутствуют как карбоксильные группы, так и ангидриды карбоновых кислот.

### 3.2 Электрические свойства поверхности дисперсных частиц наноалмаза

В этом параграфе излагаются результаты исследования влияния размеров частиц на потенциал поверхности и плотность отрицательного заряда [124]. Установлено, что с уменьшением размеров частиц плотность электрокинетического заряда и электрокинетический потенциал увеличиваются по абсолютной величине, при этом плотность поверхностного заряда не значительно увеличивается, и поверхностный потенциал не изменяется.

Исследуются три образца, полученные из гидрозоля **1**, согласно методике, описанной в разделе 2.2.1.

### 3.2.1 Оценка размеров области когерентного рассеяния частиц наноалмаза

Для установления размеров частиц в образцах использовался метод рентгеновской дифракции. Дифрактограммы, приведенные на Рисунке 3.4, демонстрируют три пика, соответствующие рефлексам от плоскостей (111), (220) и (311) монокристалла наноалмаза.

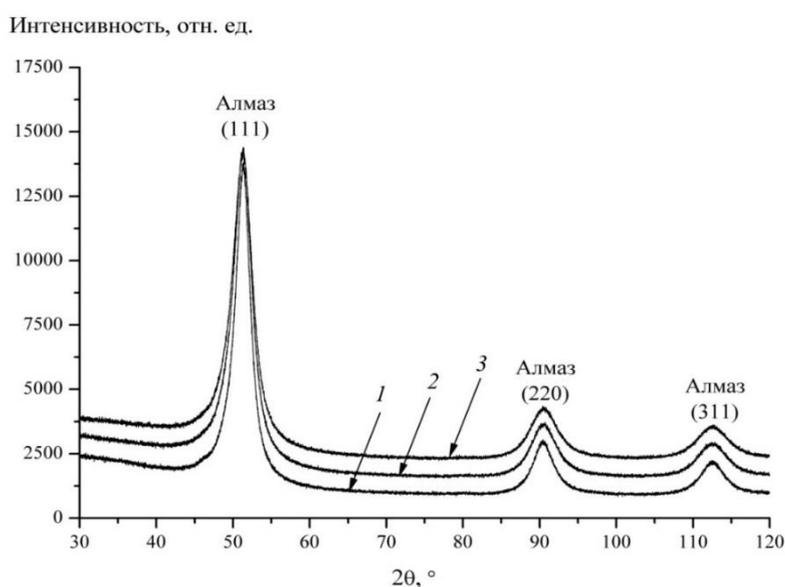


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы образцов ДНА **1a** (1), **1b** (2), **1c** (3)

Анализ основных параметров пиков позволил оценить размеры исследуемых кристаллитов. Полученные данные приведены в таблице 3.1. Используя формулу (2.2), была вычислена удельная поверхность  $s_0$  образцов, значения которой также представлены в таблице. Следует отметить, что экспериментальные значения  $s_0$  для частиц размером 4-5 нм соответствуют  $\sim 300$ - $400$  м<sup>2</sup>/г (модель БЭТ) [126].

Таблица 3.1 – Размеры частиц ( $D$ ) ДНА, полученные методами РФА, и соответствующие им значения удельной площади поверхности ( $s_0$ )

Образец	$D$ , нм	$s_0$ , м <sup>2</sup> /г
<b>1a</b>	$4.4 \pm 0.1$	$390 \pm 13$
<b>1b</b>	$3.6 \pm 0.2$	$474 \pm 20$
<b>1c</b>	$3.3 \pm 0.1$	$511 \pm 18$

### 3.2.2 Удельный поверхностный заряд и поверхностный потенциал

Кривые кислотно-основного потенциометрического титрования гидрозолей **1a-c** с объемной долей  $p = 0.0005$  приведены на Рисунке 3.5. Как видно, с уменьшением размеров дисперсных частиц увеличивается объем титранта КОН ( $\Delta V$ ), необходимого для достижения одних и тех же значений pH.

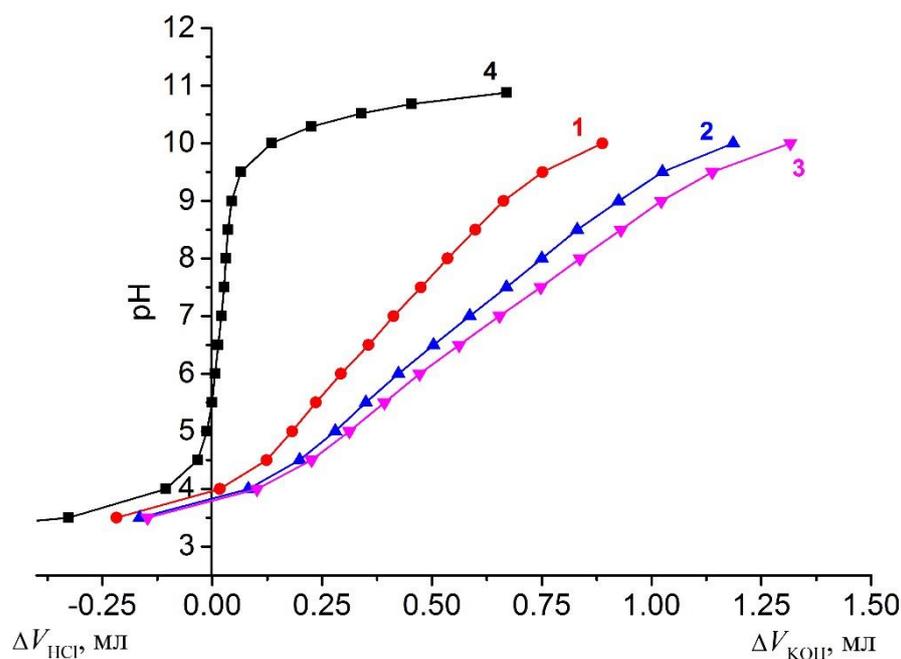


Рисунок 3.5 – Кривые кислотно-основного потенциометрического титрования образцов **1a** (1), **1b** (2), **1c** (3) и фонового электролита (4)

С использованием данных кислотно-основного титрования построены зависимости удельного поверхностного заряда  $\sigma_0$  от pH, представленные на рисунке 3.6.A. Для образцов **1a-c** наблюдается шестикратное увеличение по абсолютной величине  $\sigma_0$  вследствие ионизации карбоксильных групп. Полученные кривые свидетельствуют о том, что размер дисперсных частиц в некоторой мере сказывается на  $\sigma_0$ . С уменьшением размеров  $\sigma_0$  увеличивается до 20 %.

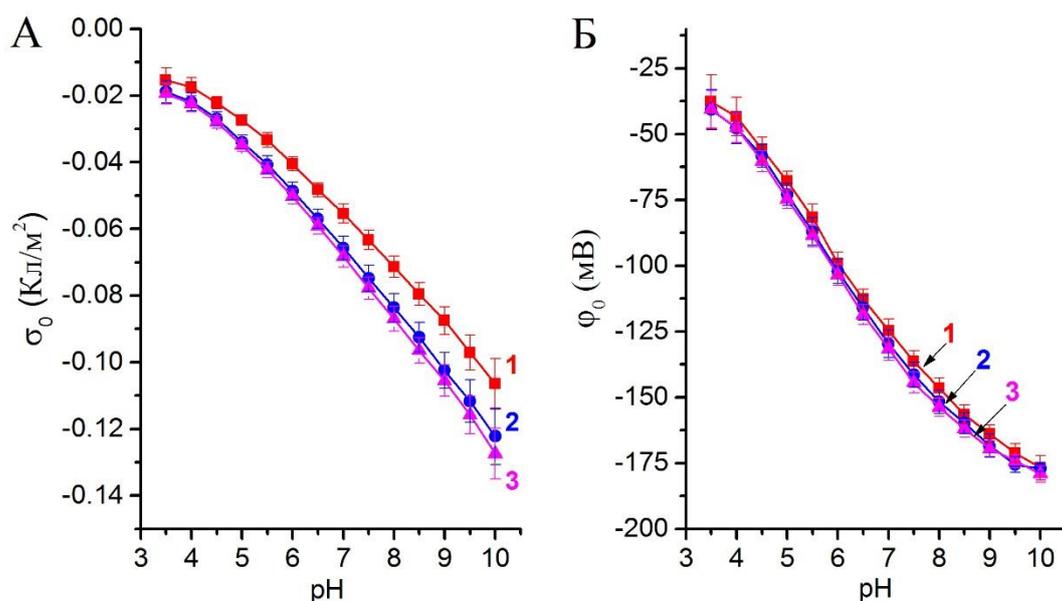


Рисунок 3.6 – А) Удельный заряд и Б) потенциал поверхности частиц ДНА в образцах **1a** (1), **1b** (2), **1c** (3)

При этом значения поверхностного потенциала  $\psi_0$  для всех трех образцов оказались близки в исследуемом диапазоне рН (Рисунок 3.6.Б). При достижении максимальных значений рН наблюдается монотонное увеличение  $\psi_0$  в пять раз.

### 3.2.3 Электрокинетический потенциал и удельный электрокинетический заряд поверхности частиц наноалмаза

Размерный эффект в большей степени проявляется при изучении электрокинетических явлений в гидрозолях. Как демонстрируют кривые, представленные на Рисунке 3.7, с уменьшением диаметра частиц существенно увеличивается электрофоретическая подвижность частиц. В особенности влияние размеров заметно в сильнощелочной области, где разница между подвижностями образца **1a** и образца **1c** достигает 70 %.

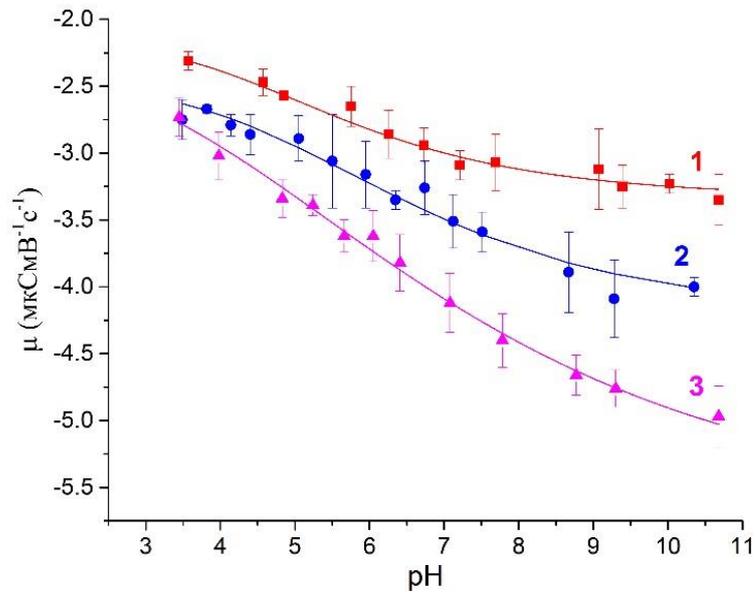


Рисунок 3.7 – Электрофоретическая подвижность частиц ДНА в образцах **1a** (1), **1b** (2), **1c** (3)

На основе данных об электрофоретической подвижности произведен расчет параметров плоскости скольжения – плотности электрокинетического заряда  $\sigma_\zeta$  и  $\zeta$ -потенциала частиц (Рисунки 3.8.А и Б). Анализ полученных зависимостей выявил, что с ростом степени ионизации поверхностных групп  $\sigma_\zeta$  и  $\zeta$ -потенциал существенно не изменяются по сравнению с электрическими свойствами поверхности. Для образцов **1a** и **1b**  $\sigma_\zeta$  и  $\zeta$ -потенциал увеличиваются не более чем в 1.8 раза, тогда как для образца **1c** – в 2.2 раза. Иными словами, с уменьшением размеров частиц значения  $\sigma_\zeta$  и  $\zeta$ -потенциал стремятся к  $\sigma_0$  и  $\psi_0$ , соответственно.

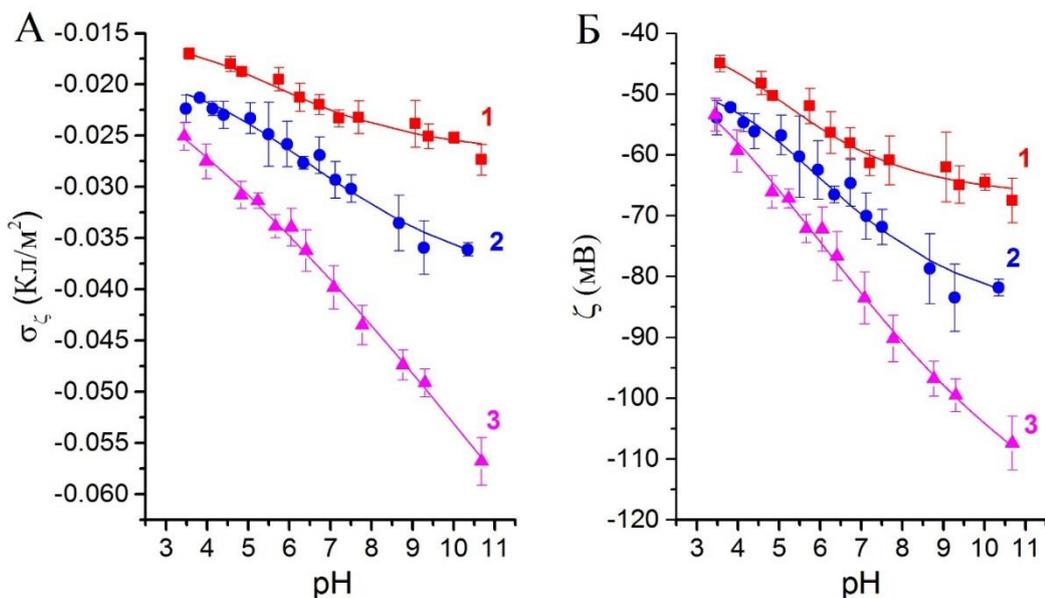


Рисунок 3.8 – А) Электрокинетический заряд и Б) электрокинетический потенциал частиц ДНА в образцах **1a** (1), **1b** (2), **1c** (3)

### 3.2.4 Явление противоионной конденсации в гидрозолях наноалмаза

Проведено сопоставление результатов, описанных в разделах 3.2.2 и 3.2.3. В результате увеличения рН происходит ионизация карбоксильных групп на поверхности частиц ДНА. Для всех образцов наблюдается существенное увеличение удельного заряда и потенциала поверхности с ростом рН. При этом электрокинетический заряд и  $\zeta$ -потенциал меняются незначительно. Такое поведение можно объяснить экранированием заряда поверхности частиц противоионами, или противоионной конденсацией (см. раздел. 1.1.3).

С уменьшением размеров частиц степень экранирования заряда поверхности значительно ослабевает. Отношение числа сконденсированных противоионов  $n$  к числу ионизированных групп  $Z$  (формула (1.3)) для образца **1c** достигает значения 0.55, и для образца **1a** – 0.75 при рН = 10. Такой эффект может быть связан с уменьшением общего числа ионизированных групп вследствие уменьшения площади поверхности.

## 3.3 Выводы к главе 3

Экспериментально подтверждено наличие карбоксильных групп и ангидридов карбоновых кислот на поверхности дезагрегированных частиц ДНА. Карбоксильные группы обуславливают появление отрицательного заряда на поверхности частиц в гидрозоле.

Электроповерхностные свойства частиц в гидрозолях зависят от их размеров. С уменьшением размеров частиц удельный отрицательный заряд поверхности незначительно увеличивается по абсолютной величине, при этом наблюдается существенное увеличение электрокинетического заряда. Такое поведение свидетельствует об ослаблении интенсивности противоионной конденсации с уменьшением размеров частиц.

## **Глава 4. Гидрозоли карбоксилированных наноалмазов с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов: получение и состав**

В данной главе приводятся результаты исследований порошков и гидрозолей частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов.

### **4.1 Влияние прекурсора на содержание ионов лантаноидов, связанных с поверхностью частиц наноалмаза**

В этом параграфе приводятся результаты количественного анализа твердых образцов ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов (ДНА- $\{Ln\}$ ) [127].

Модификация поверхности ДНА осуществлялась добавлением растворов солей лантаноидов в гидрозоли дезагрегированных частиц ДНА, параметры которых приведены в предыдущей главе. Методика синтеза описана в разделе 2.2.2. Для приготовления водных растворов солей использовались ацетаты и нитраты следующих лантаноидов:  $Ln = Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho$ . Приготовленные водные смеси различались значением рН: в случае использования растворов ацетатов значение рН смеси составляло 5.5, при использовании растворов нитратов – 3.5. Водные смеси промывались и высушивались для получения твердого продукта ДНА- $\{Ln\}$ .

Содержание металла в ДНА- $\{Ln\}$  определялось методом гравиметрического анализа (раздел 2.3.5), результаты которого приведены в Таблице 4.1. Как видно из таблицы, количество ионов лантаноидов на одну частицу ДНА составляет  $\sim 14$  и  $\sim 9$  для серии образцов, синтезированной из ацетатов и нитратов, соответственно.

Таблица 4.1 – Результаты гравиметрического анализа ДНА-{Ln}, полученных с использованием ацетатов (2) и нитратов (3), и рассчитанное количество ионов лантаноидов на одну частицу ДНА ( $N_{Ln}$ )

ДНА-{Ln} (2)			ДНА-{Ln} (3)		
	Ln, вес.%	$N_{Ln}$		Ln, вес.%	$N_{Ln}$
Pr (a)	1.98	14	Pr (a)	1.38	9
Sm (b)	2.19	14	Sm (b)	1.48	9
Eu (c)	2.26	14	Eu (c)	1.49	9
Gd (d)	2.52	15	Gd (d)	1.54	9
Dy (e)	2.40	14	Dy (e)	1.58	9
Ho (f)	2.41	14	Ho (f)	1.58	9

Результаты гравиметрического анализа подтверждаются методом энергодисперсионного рентгеновского (EDX – energy dispersive x-ray analysis) анализа, выполненного для образцов ДНА, модифицированных ионами европия и гадолиния. В материалах **2c** (Eu), **2d** (Gd), **3c** (Eu) и **3d** (Gd) содержание ионов  $Ln^{3+}$  составило 2.08, 2.22, 1.25, 1.10 вес.%, соответственно.

Анализ полученных данных показал, что содержание ионов лантаноидов зависит от аниона используемой соли и не зависит от природы катиона. Подобный эффект может быть связан с различием в рН соответствующих смесей. При повышенном рН, как в случае использования растворов ацетатов, степень ионизации карбоксильных групп выше, чем при использовании растворов нитратов. Увеличение по абсолютной величине удельного отрицательного заряда поверхности ДНА с ростом рН продемонстрировано в предыдущей главе, а также в работе [61].

## 4.2 Взаимодействие дисперсных частиц наноалмаза с ионами лантаноидов

В этом параграфе излагаются результаты исследования процесса модификации поверхности ДНА ионами лантаноидов [127].

Взаимодействие гидрозоля наноалмазов ДНА с водными растворами  $\text{Ln}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ , исследовано методом кондуктометрического титрования в сочетании с одновременным измерением электрофоретической подвижности частиц наноалмаза в реакционной смеси.

#### 4.2.1 Кондуктометрическое титрование

Важным достоинством кондуктометрического метода анализа является высокая чувствительность при титровании слабых оснований слабыми кислотами [111].

На Рисунке 4.1 приведены зависимости удельной электропроводности  $K$  от объема титранта  $V_{\text{Ln}}$ , полученные при кондуктометрическом титровании гидрозоля ДНА водными растворами  $\text{Ln}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ . На рисунке также приведено рассчитанное из экспериментальных данных  $K(V_{\text{Ln}})$  содержание ионов  $\text{Ln}^{3+}$  на одну частицу ДНА ( $N_{\text{Ln}}$ ) в точке эквивалентности.

Последовательное добавление растворов  $\text{Ln}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ , в гидрозоль ДНА-СООН в каждом случае приводит к росту удельной электропроводности  $K$  смеси (Рисунок 4.1). При добавлении растворов  $\text{Ln}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в гидрозоль ДНА до достижения точки эквивалентности наблюдается линейное увеличение удельной электропроводности  $K$  реакционной смеси. Характер зависимости хорошо воспроизводится при замене иона лантаноида, как в случае ацетатов, так и в случае нитратов.

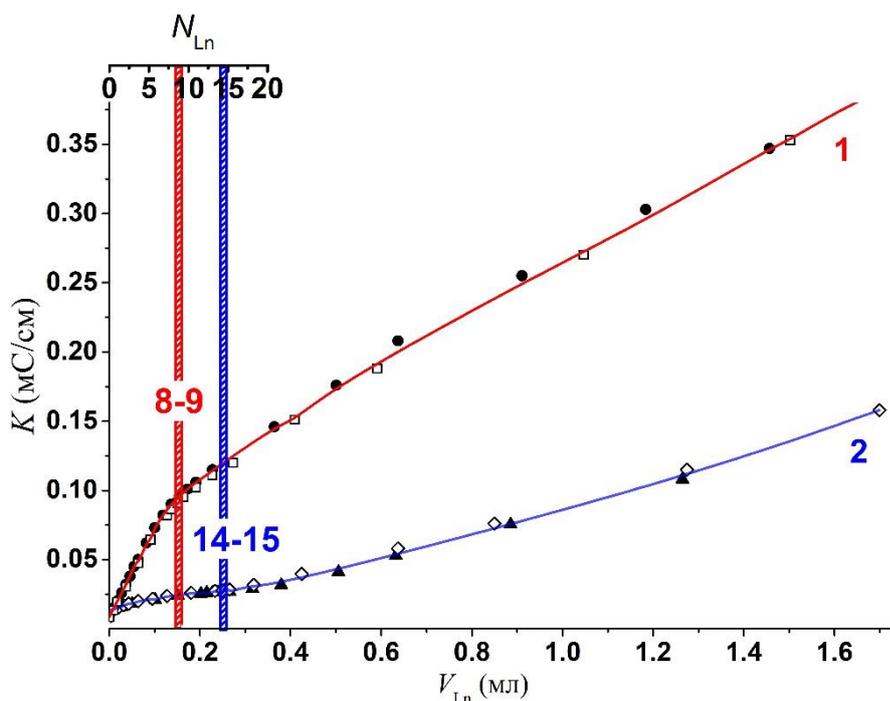


Рисунок 4.1 – Кривые кондуктометрического титрования гидрозоля наноалмазов ДНА водными растворами  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (кривая 1) и  $\text{Ln}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (кривая 2), где  $\text{Ln} = \text{Eu}$  ( $\bullet$ ),  $\text{Gd}$  ( $\square$ ). Сверху приведено рассчитанное из полученных экспериментальных данных  $K(V_{\text{Ln}})$  содержание ионов  $\text{Ln}^{3+}$  на одну частицу ДНА ( $N_{\text{Ln}}$ ) в точке эквивалентности

Как известно, протоны характеризуются максимальной молярной электропроводностью, и можно утверждать, что рост удельной электропроводности  $K$  в начале титрования обусловлен увеличением концентрации протонов. Источником протонов в условиях эксперимента может являться обменная реакция между протонами карбоксильных групп частиц ДНА и ионами  $\text{Ln}^{3+}$ , входящими в состав титрантов. После достижения точки эквивалентности концентрация протонов в смеси остается постоянной, при этом на кривых кондуктометрического титрования наблюдаются восходящие ветви, угол подъема которых определяется удельной электропроводностью титранта.

Точка эквивалентности характеризуется замещением максимально возможного количества протонов карбоксильных групп ДНА ионами  $\text{Ln}^{3+}$ . Это означает, что с карбоксильными группами частиц ДНА прореагировало максимально возможное количество ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . Содержание ионов  $\text{Ln}^{3+}$  на одну частицу ДНА- $\{\text{Ln}\}$  (Рисунок 4.1), отличается, и оказывается равным  $\sim 14$  и  $\sim 9$ , в

случаях использования растворов  $\text{Ln}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , соответственно. Точка эквивалентности соответствует связыванию иона  $\text{Ln}^{3+}$  с тремя карбоксильными анионами, которые могут принадлежать одной, одной и двум, или трем разным частицам ДНА.

#### 4.2.2 Электрокинетический потенциал частиц наноалмаза с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов

На основе измерений электрофоретической подвижности частиц ДНА- $\{\text{Ln}\}$  в реакционных смесях рассчитан электрокинетический потенциал поверхности наноалмазных частиц. Как известно и продемонстрировано в разделе 3.2.3, электрокинетический потенциал  $\zeta$  является важнейшей характеристикой дисперсной системы:  $\zeta$ -потенциал соответствует положению плоскости скольжения и весьма чувствителен к изменениям в двойном электрическом слое.

На Рисунке 4.2 приведены зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц ДНА- $\{\text{Ln}\}$  от объема титранта  $V$ , полученные при титровании гидрозоля ДНА водными растворами  $\text{Ln}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ .

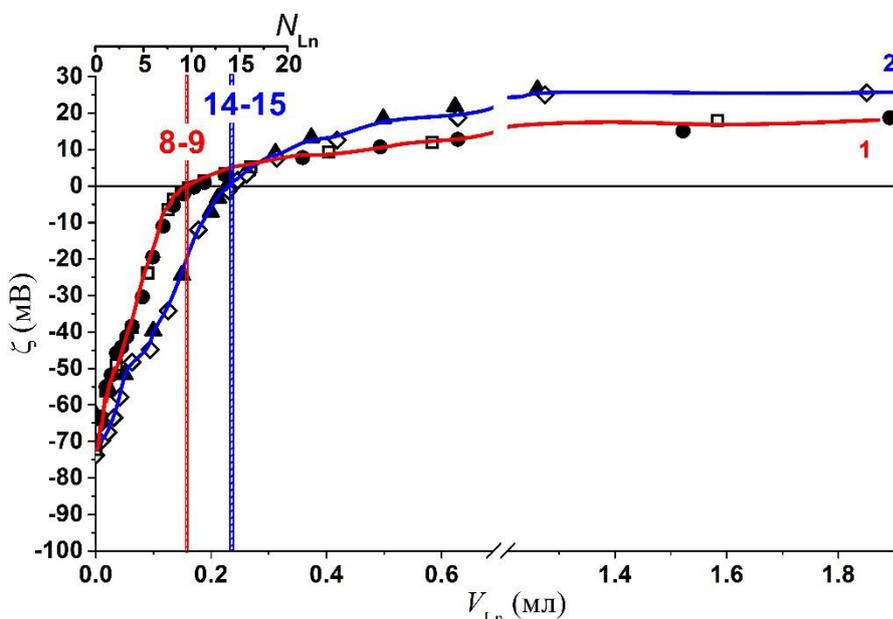


Рисунок 4.2 – Зависимость  $\zeta$ -потенциала частиц ДНА- $\{\text{Ln}\}$  от объема титранта  $V_{\text{Ln}}$ , полученная при титровании гидрозоля ДНА водными растворами  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (кривая 1)  $\text{Ln}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (кривая 2), где  $\text{Ln} = \text{Eu}$  ( $\bullet$ ),  $\text{Gd}$  ( $\square$ )

Из рисунка видно, что зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц ДНА- $\{Ln\}$  от объемов добавленных растворов  $Ln(OOCCH_3)_3 \cdot 4H_2O$  и  $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , где  $Ln = Eu, Gd$ , имеют подобный характер изменения кривых и хорошо воспроизводятся при замене иона металла, как в случае ацетатов, так и в случае нитратов лантаноидов. При добавлении к исходному гидрозоль ДНА водных растворов  $Ln(OOCCH_3)_3 \cdot 4H_2O$  и  $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала резко возрастает, достигая точки нулевого заряда.

Такое поведение  $\zeta$ -потенциала свидетельствует о сужении двойного электрического слоя частиц наноалмаза, вызванного взаимодействием ионов  $Ln^{3+}$  с поверхностными карбоксильными группами ДНА, и, возможно, об одинаковых способах взаимодействия ионов  $Ln^{3+}$  с карбоксильными группами ДНА. Вместе с этим, нулевое значение  $\zeta$ -потенциала, соответствующее суммарному поверхностному заряду частиц, означает, что отрицательный заряд ДНА, обусловленный наличием ионизированных карбоксильных групп, полностью скомпенсирован положительным зарядом ионов  $Ln^{3+}$ , которые максимально приближены к поверхности наноалмазной частицы, т.е. лежат в пределах границы скольжения [128,129].

Таким образом, в интервале  $-70 \text{ мВ} < \zeta < 0 \text{ мВ}$  наблюдается взаимодействие ионов  $Ln^{3+}$  с карбоксильными группами ДНА. Имеет место обменная реакция между протонами карбоксильных групп и ионами  $Ln^{3+}$ .

В изоэлектрической точке содержание ионов  $Ln^{3+}$  на одну частицу ДНА- $\{Ln\}$  ( $N_{Ln}$ ), отличается, и оказывается равным  $\sim 14$  и  $\sim 9$ , в случаях использования растворов  $Ln(OOCCH_3)_3 \cdot 4H_2O$  и  $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , соответственно. Эти данные соответствуют результатам кондуктометрического титрования.

### **4.3 Условия устойчивости гидрозолей наноалмаза с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов**

В разделе 4.2.2 продемонстрировано, что при относительно малом добавлении ионов  $Ln^{3+}$  (до 5-6 ионов  $Ln^{3+}$  на частицу ДНА) в гидрозоль ДНА  $\zeta$ -

потенциал превышает  $\sim 30$  мВ, что соответствует области устойчивости дисперсных систем. Иными словами, при введении ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в недостатке гидрозоля сохраняет устойчивость. Основываясь на данном предположении были синтезированы гидрозоли ДНА- $\{\text{Ln}\}$  с использованием нитратов лантаноидов согласно методикам, описанным в разделе 2.2.3.

Полученные гидрозоли исследованы методами динамического рассеяния света и доплеровского электрофореза (Рисунки 4.3 и 4.4).

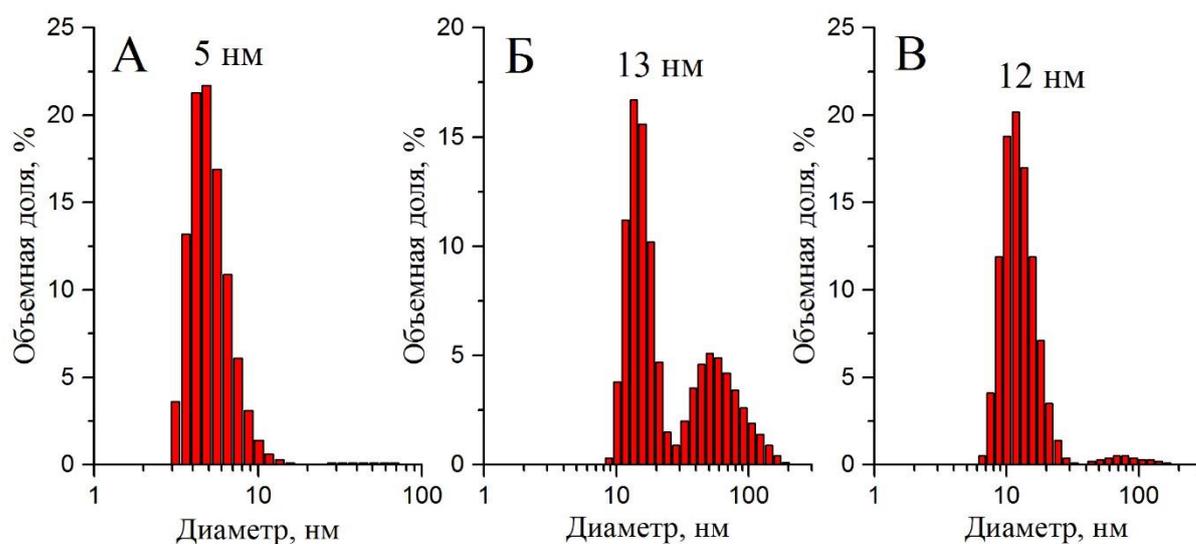


Рисунок 4.3 – Распределение частиц по размерам относительно объема в А) образце **3d-I**, Б) образце **3d-II**, В) образце **3d-III**

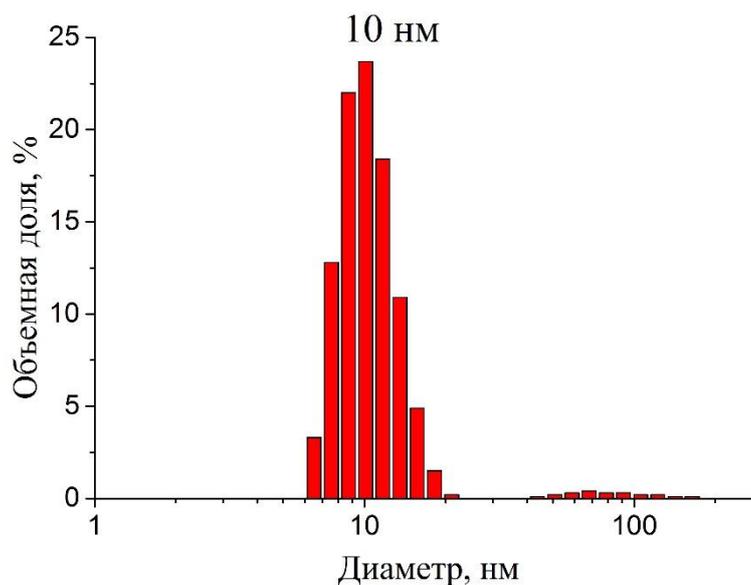


Рисунок 4.4 – Распределение частиц по размерам относительно объема в образце **3c-I**

Как видно из рисунков, гидрозолы состоят из одиночных частиц (образец **3d-I**) и агломератов (образцы **3d-II**, **3d-III** и **3c-I**). Размер агломератов ДНА- $\{Ln\}$  не превышает 20 нм. Зависимость между гидродинамическим диаметром агломератов и содержанием ионов  $Ln^{3+}$  на поверхности частиц ДНА в явном виде не выявлена. Отмечается также полидисперсность в образцах. Ионы  $Ln^{3+}$  могут взаимодействовать с карбоксильными группами одной частицы и разных частиц. В последнем случае образуются мостиковые связи между частицами через ион  $Ln^{3+}$ , и в результате формируются агломераты из частиц.

Тем не менее, гидрозолы устойчивы к седиментации из-за высоких значений  $\zeta$ -потенциала, лежащих в диапазоне 30 – 40 мВ по абсолютной величине. Отрицательный заряд поверхности сохраняется, и это означает, что карбоксильные группы, не прореагировавшие с ионами  $Ln^{3+}$ , отвечают за образование двойного электрического слоя.

#### 4.4 Выводы к главе 4

В данной главе показано, что результаты гравиметрического и EDX анализов порошков ДНА коррелируют с результатами титриметрических методов анализа гидрозолей.

Показано, что при использовании нитратов лантаноидов предельное количество лантаноидов составляет 8-9, и при использовании ацетатов – 14-15 ионов на частицу ДНА.

Таким образом, показано, что параллельное применение методов кондуктометрического титрования и электрофоретической подвижности позволяет определить содержание ионов  $Ln^{3+}$  на поверхности частиц ДНА.

## **Глава 5. Частицы нанодиамаза с поверхностью, модифицированной ионами $\text{Ln}^{3+}$ , для контрастных агентов в МРТ и CVD технологии алмазных пленок**

В данной главе рассмотрены применения частиц ДНА с поверхностью, модифицированной  $\text{Gd(III)}$  [130-132] и  $\text{Eu(III)}$  [133].

### **5.1 Частицы нанодиамаза с поверхностью, модифицированной ионами $\text{Gd}^{3+}$ , для контрастирования при МРТ диагностике**

#### **5.1.1 Стабилизация частиц нанодиамаза и нанодиамаза с поверхностью, модифицированной ионами $\text{Gd}^{3+}$ , в водно-солевых средах**

Как указывалось в разделе 1.1.4, в качестве стабилизатора гидрозолей ДНА в водно-солевых средах был выбран поливинилпирролидон (ПВП).

Раствор ПВП добавлялся в гидрозоль ДНА **1**, и полученная смесь перемешивалась. В результате получен коллоидный раствор, содержащий комплексы ДНА-ПВП. Затем добавлялся раствор  $\text{NaCl}$  до установления конечной концентрации в смеси 0.9 вес%. Эксперименты проведены с несколькими растворами ДНА-ПВП в соляной среде, которые отличаются весовым соотношением компонентов  $\theta = \omega_{\text{ПВП}}/\omega_{\text{ДНА}}$ .

Как демонстрируют измерения ДРС, в гидрозоле **1** и соляных растворах ДНА-ПВП (Рисунок 5.1) размер дисперсной фазы увеличивается от 5 нм ( $\theta = 0$ ) до 30 – 35 нм ( $\theta = 0.45 \div 0.93$ ).

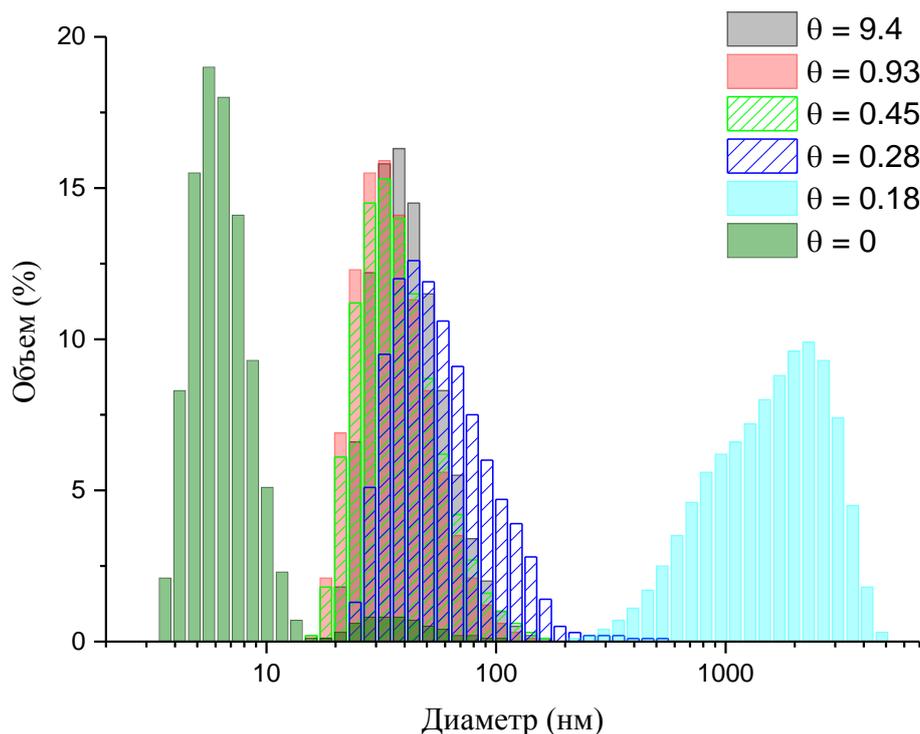


Рисунок 5.1 – Распределение частиц ДНА в гидрозоле **1** ( $\theta=0$ ) и комплексов ДНА-ПВП в соляном растворе при разном весовом соотношении  $\theta = \omega_{\text{ПВП}}/\omega_{\text{ДНА}}$

Следует отметить, что фракция частиц ДНА с размерами 30 – 35 нм в сравнительно малом количестве регистрируется также в исходном гидрозоле ( $\theta = 0$ ). Эта фракция, возможно, представляет собой отдельные частицы, которые, когерентно рассеивая свет, образуют цепи, звенья или иные пространственные структуры. Присутствие таких структур в гидрозолях ДНА обсуждается в работах [134-136].

При добавлении ПВП и раствора соли регистрируется сигнал только от фракции 30 – 35 нм. Это свидетельствует о формировании сложных структур, или комплексов, состоящих из нескольких частиц ДНА, окруженных слоем полимера. Иными словами, образуется т.н. адсорбционно-сольватный слой, который препятствует сжатию ДЭС и агрегации частиц в соляной среде.

С уменьшением весового соотношения до  $\theta = 0.28$  максимум распределения смещается в сторону увеличения размеров. Дальнейшее снижение этого соотношения ( $\theta = 0.18$ ) приводит к образованию микронных агрегатов и

наблюдается расслоение системы. Характерное время для возникновения такого расслоения достигает нескольких часов.

Кроме того, исследование микроскопической картины агрегации комплексов ДНА-ПВП в соляных растворах показали, что растворы с  $\theta > 0.28$  остаются прозрачными, как минимум, три месяца с момента приготовления. Растворы с  $\theta = 0.27$  после приготовления прозрачны, но постепенно мутнеют и расслаиваются. Характерное время для начала расслоения один месяц.

Существенно другие границы устойчивости обнаружены в растворах ДНА- $\{Gd\}$ , стабилизированных ПВП в соляной среде. На Рисунке 5.2 для примера приведены результаты измерений образцов из серий **3d\_IVs** и **3d\_Vs** методом ДРС.

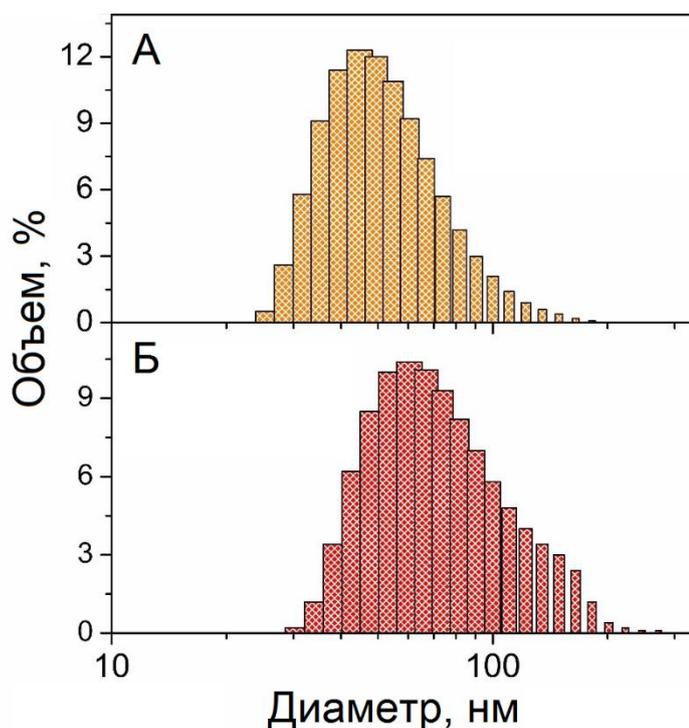


Рисунок 5.2 – Распределение комплексов ДНА-Gd-ПВП по размерам в образцах **3d-IVs** и **3d-Vs**

Устойчивость суспензий ПВП-Gd-ДНА снижается с увеличением числа атомов Gd на частицу ДНА. Однако все приготовленные суспензии демонстрировали устойчивость в течение, по крайней мере, одного месяца. С увеличением ионов  $Gd^{3+}$  требуется большее количество ПВП для стабилизации в

соляной среде. Для образцов **3d\_IVs** и **3d\_Vs** весовые соотношения соответствуют ПВП/ДНА  $\theta \approx 0.8$  и 4.

### 5.1.2 Магнитная релаксация ядер $^1\text{H}$ в гидрозолях наноалмаза с поверхностью, модифицированной ионами $\text{Gd}^{3+}$

В параграфе приводятся и обсуждаются результаты измерений времен спин-решеточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксаций протонов воды в гидрозолях ДНА с поверхностью, модифицированной ионами  $\text{Gd}^{3+}$ , методом ЯМР [130,131].

В Таблице 5.1 приведены результаты измерения времен релаксаций растворителя, гидрозолей ДНА **1** с различными концентрациями наноалмазных частиц и гидрозолей ДНА- $\{\text{Gd}\}$  с различным содержанием ионов  $\text{Gd}^{3+}$ .

Таблица 5.1 – Результаты измерений времен спин-решеточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксаций в образцах

Образец	$c_{\text{ДНА}}$ , мМ	$c_{\text{Gd}}$ , мМ	$T_1$ , мс	$T_2$ , мс
$\text{H}_2\text{O}$	0	0	3884	2421
<b>1</b>	0.0754	0	1730	473
<b>1</b>	0.1939	0	1450	298
<b>1</b>	0.4431	0	805	131
<b>3d-I</b>	0.04	0.0802	343.5	38.2
<b>3d-II</b>	0.04	0.1604	173.4	17.8
<b>3d-III</b>	0.04	0.2005	143.0	15.1

Примечательно, что времена  $T_1$  и  $T_2$  изменяются в зависимости от концентрации частиц ДНА. Как известно, у наноалмазных частиц имеются собственные парамагнитные дефекты [137,138]. К ним относятся: во-первых, азотные парамагнитные центры, Р1 типа, находящиеся в узлах кристаллической решетке; и во-вторых, неспаренные электронные спины, принадлежащие оборванным связям атомов углерода на поверхности. Общая плотность парамагнитных дефектов, определенная методом электронного парамагнитного резонанса, составляет  $\sim 6 \cdot 10^{19}$  спин/г.

Соотношения (5.1) позволили оценить влияние парамагнитных центров частиц ДНА на скорости спин-решеточной ( $R_1^{\text{ДНА}}$ ) и спин-спиновой ( $R_2^{\text{ДНА}}$ ) релаксаций протонов воды.

$$\begin{aligned} R_1^{\text{ДНА}} &= \frac{1}{T_1^{\text{ДНА}}} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1^{\text{H}_2\text{O}}} = r_1^{\text{ДНА}} c_{\text{ДНА}} \\ R_2^{\text{ДНА}} &= \frac{1}{T_2^{\text{ДНА}}} = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_2^{\text{H}_2\text{O}}} = r_2^{\text{ДНА}} c_{\text{ДНА}}, \end{aligned} \quad (5.1)$$

где  $T_1^{\text{ДНА}}$  и  $T_2^{\text{ДНА}}$  – времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций  $^1\text{H}$ , вызванных парамагнитными центрами частиц ДНА;  $T_1^{\text{H}_2\text{O}}$  и  $T_2^{\text{H}_2\text{O}}$  – времена релаксации протонов  $^1\text{H}$  в воде в отсутствие частиц ДНА и ионов  $\text{Gd}^{3+}$ ;  $c_{\text{ДНА}}$  – молярная концентрация гидрозоля. Коэффициенты спин-решеточной и спин-спиновой релаксационной эффективности  $r_1^{\text{ДНА}}$  и  $r_2^{\text{ДНА}}$  определены как тангенсы угла наклона прямых, построенных в координатах  $R - c_{\text{ДНА}}$  (Рисунок 5.1).

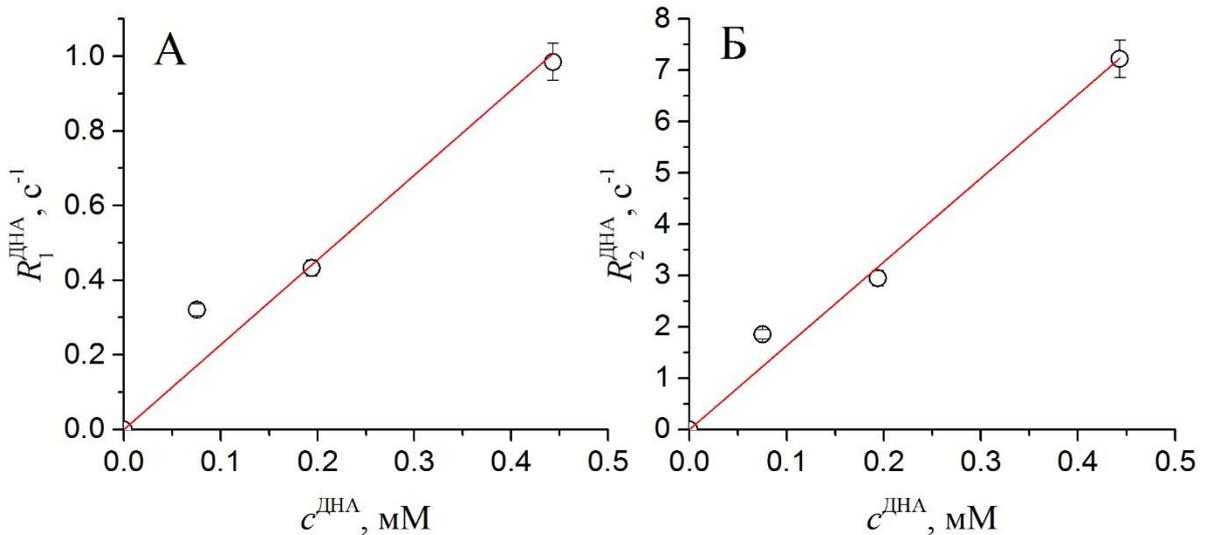


Рисунок 5.1 – А) Скорости спин-решеточной ( $R_1$ ) и Б) спин-спиновой релаксаций ( $R_2$ ) ядер  $^1\text{H}$  гидрозолей ДНА **1** в зависимости от молярной концентрации гидрозолей

Найденные значения составляют  $r_1^{\text{ДНА}} = 2.1 \pm 0.3$  и  $r_2^{\text{ДНА}} = 15.8 \pm 1 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Таким образом, показано, что парамагнитные центры наноалмазных частиц увеличивают скорость релаксации протонов воды.

Как видно из Рисунка 5.2, гораздо значительное увеличение скоростей релаксации наблюдается в присутствии ионов  $\text{Gd}^{3+}$ , связанных с поверхностью

частиц ДНА. При определении скоростей релаксации  $R_1^{Gd}$  и  $R_2^{Gd}$  учитывался вклад от частиц ДНА:

$$\begin{aligned} R_1^{Gd} &= \frac{1}{T_1^{Gd}} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1^{ДНА}} - \frac{1}{T_1^{H_2O}} = r_1^{Gd} c_{Gd} \\ R_2^{Gd} &= \frac{1}{T_2^{Gd}} = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_2^{ДНА}} - \frac{1}{T_2^{H_2O}} = r_2^{Gd} c_{Gd}, \end{aligned} \quad (5.2)$$

где  $c_{Gd}$  – молярная концентрация ионов  $Gd^{3+}$  в гидрозолях ДНА- $\{Gd\}$ .

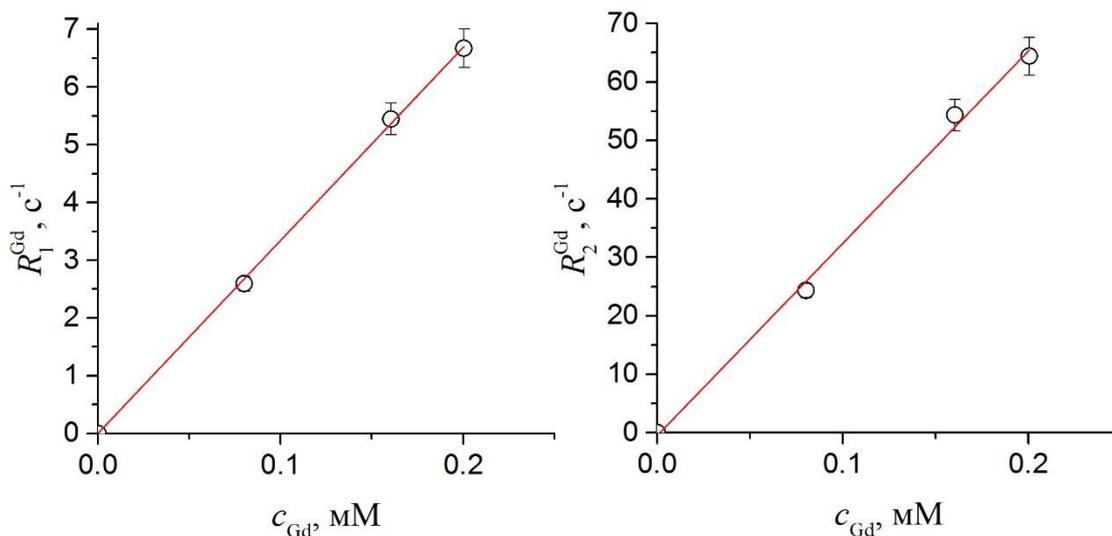


Рисунок 5.2 – А) Скорости спин-решеточной ( $R_1$ ) и Б) спин-спиновой релаксаций ( $R_2$ ) ядер  $^1H$  гидрозолей ДНА- $\{Gd\}$  в зависимости от концентрации ионов  $Gd^{3+}$

Зависимость скоростей релаксации  $R_1^{Gd}$  и  $R_2^{Gd}$  от  $c_{Gd}$  подчиняется линейному закону в соответствии с теорией [139]. Из наклона прямых определены коэффициенты релаксационной эффективности:  $r_1 = 33.4 \pm 0.6$  и  $r_2 = 332 \pm 13$   $mM^{-1}s^{-1}$ . Полученные значения  $r_1$  и  $r_2$  сопоставимы с известными из литературы  $r_1$  и  $r_2$  образцов на основе наноалмазных частиц. К ним относятся наноалмазы с поверхностью, модифицированной Gd-содержащими органическими соединениями (Таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Коэффициенты релаксационной эффективности протонов воды в растворах Gd-содержащих соединений

Соединение	$r_1, mM^{-1}s^{-1}$	$r_2, mM^{-1}s^{-1}$	Условия измерений	Литература
Gd-ВОРТА, $C_{22}H_{28}GdN_3O_{11}$	4.8	5.7	$B_0 = 8 T,$ $T = 37 \text{ }^\circ C$	-

Соединение	$r_1$ , ммоль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$r_2$ , ммоль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	Условия измерений	Литература
ДНА	2.3	16.3	$B_0 = 8 \text{ Т}$ , $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$	-
ДНА-Gd	33.4	332	$B_0 = 8 \text{ Т}$ , $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$	-
ДНА-Gd-ПВП	15.9	262	$B_0 = 8 \text{ Т}$ , $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$	-
НА-PG-Gd(III)	19.4 / 8.2	-	$B_0 = 1.5 \text{ Т} / 7.0 \text{ Т}$	[19]
НА-C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> GdN <sub>5</sub> O <sub>6</sub>	58.8	-	$B_0 = 1.5 \text{ Т}$ , $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$	[20]

Примечания: НА – наноалмаз, PG - полиглицерол

Очевидно, что наблюдаемые скорости релаксации ядер  $^1\text{H}$  в гидрозолях ДНА-{Gd} связаны с интенсивностью взаимодействия  $^1\text{H}$  с локальными полями, создаваемыми парамагнитными ионами  $\text{Gd}^{3+}$ . Это взаимодействие определяется химическим строением комплексов ДНА-{Gd}. Как было установлено в разделе 4.2, ион  $\text{Ln}^{3+}$  связывается с поверхностью частиц ДНА через карбоксильные группы, которые выступают в качестве лигандов. Анионные лиганды, как правило, составляют внешнюю координационную сферу. При этом внутренняя сфера заполняется молекулами воды и гидроксил-ионами. Как известно, время релаксации ограничена временем диффузии  $^1\text{H}$ -содержащих молекул из внутренней сферы в объем растворителя [101].

В соответствии с теорией ДЭС ионы  $\text{Gd}^{3+}$  являются потенциалопределяющими, как это было продемонстрировано при исследовании  $\zeta$ -потенциала в процессе добавления соли  $\text{Ln}^{3+}$  (см. раздел 4.2.2). Следовательно, ионы  $\text{Gd}^{3+}$  локализованы в непосредственной близости от поверхности частицы ДНА, т.е. в слое Штерна. Напомним, что при описании ДЭС обязательно учитывается гидратация противоионов, находящихся в слое Штерна [62]. Тогда можно предположить, что такая гидратная оболочка вокруг частиц ДНА способствует, во-первых, увеличению гидратного числа ионов  $\text{Gd}^{3+}$ ; и во-вторых,

уменьшению времени диффузии молекул воды из внутренней координационной сфере ионов  $Gd^{3+}$  в поверхностный слой частицы ДНА.

### 5.1.3 Магнитная релаксация ядер $^1H$ в гидрозолях наноалмаза с поверхностью, модифицированной $Gd^{3+}$ , и стабилизированных ПВП в соляных средах

Измерен вклад парамагнитных ионов гадолиния, связанных с поверхностью ДНА, в спин-решеточную и спин-спиновые времена релаксации протонов воды в водно-соляных суспензиях ПВП-Gd-ДНА [131,132] (Рисунок 5.3).

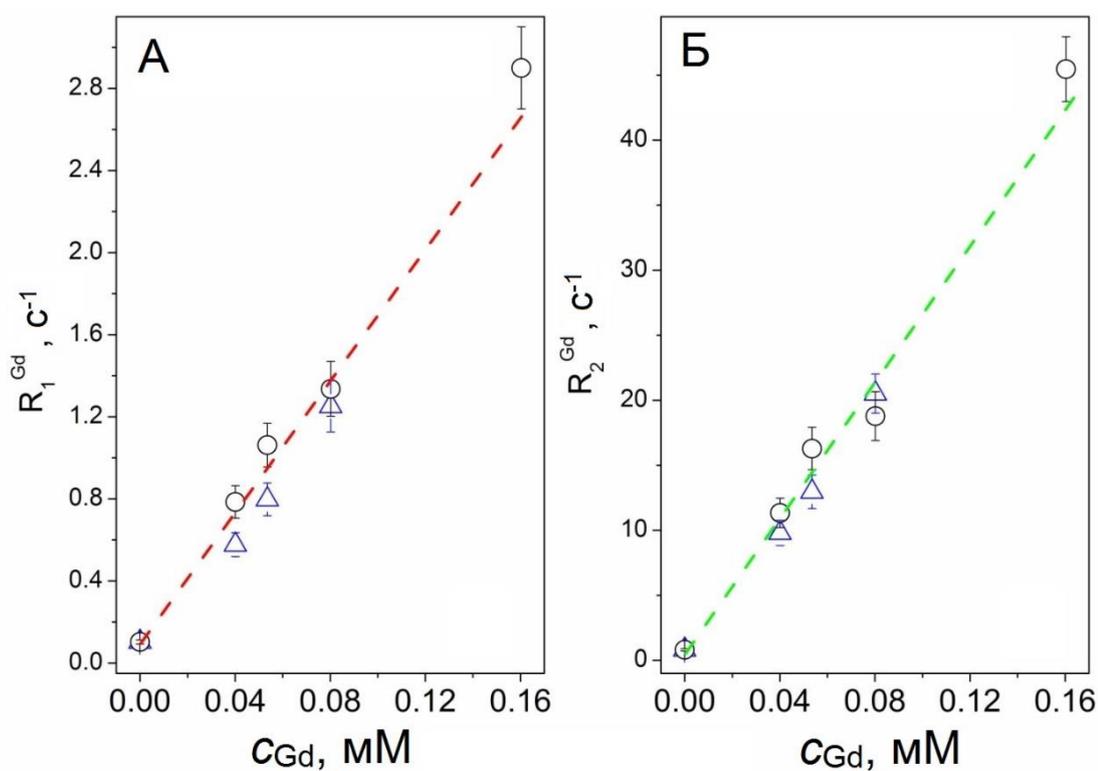


Рисунок 5.3 – А) Скорости спин-решеточной ( $R_1$ ) и Б) спин-спиновой релаксаций ( $R_2$ ) ядер  $^1H$  гидрозолей ДНА- $\{Gd\}$ -ПВП в зависимости от молярной концентрации ионов  $Gd^{3+}$

Определены коэффициенты релаксационной эффективности  $r_1 = 15.9 \pm 0.8$   $s^{-1}mM^{-1}$  и  $r_2 = 262 \pm 15$   $s^{-1}mM^{-1}$ , соответственно, которые оказались несколько ниже, чем в случае ДНА- $\{Gd\}$  в воде ( $r_1 = 33.4 \pm 0.6$   $s^{-1}mM^{-1}$  и  $r_2 = 332 \pm 13$   $s^{-1}mM^{-1}$ ). Причина может заключаться в том, что молекулы ПВП покрывают частицы ДНА- $\{Gd\}$ , тем самым ограничивают доступ молекул воды к ионам  $Gd^{3+}$ .

Полученные значения  $r_1$  и  $r_2$ , тем не менее, остаются выше параметров, о которых сообщаются в различных публикациях.

Для сравнения в тех же условиях проведено исследование одного из линейных Gd-содержащих МРТ контрастных агентов, широко используемых в медицинской практике, – гадобеновой кислоты (MultiHance<sup>®</sup>, Gd-ВОРТА) в соляном растворе (Таблица 5.2).

Таким образом, проведен анализ ключевого параметра МРТ контрастных веществ, как коэффициенты спин-решеточной и спин-спиновой релаксационной эффективности  $r_1$  и  $r_2$  в гидрозолях ДНА и гидрозолях ДНА-{Gd}. Установлено, что в магнитная релаксация ядер <sup>1</sup>H увеличивается в присутствии частиц ДНА. Десятикратное возрастание  $r_1$  и  $r_2$  достигается в гидрозолях ДНА-{Gd}. Найденные значения существенно превосходят параметры Gd-содержащих медицинских препаратов.

## **5.2 Структура и фотолюминесценция CVD алмазной пленки, выращенной с использованием частиц наноалмаза с поверхностью, модифицированной Eu<sup>3+</sup>**

В этом параграфе приводятся результаты исследований, нацеленных на формирование люминесцентных центров европия в алмазных пленках [133]. Показано, что создание таких центров может быть достигнуто путем использования частиц ДНА-{Eu}, в процессе CVD роста в качестве центров зародышеобразования.

Синтез нанокристаллической алмазной пленки, содержащей ионы Eu<sup>3+</sup> (НКА-Eu), осуществлялся согласно методике, описанной в разделе 2.2.4. Рост НКА-Eu пленки происходил в два этапа. На первом этапе выращивался алмазный слой из частиц ДНА, нанесенных на кремниевую подложку из гидрозоля (образец 1). На втором этапе на полученном алмазном слое выращивался второй, европий-содержащий, алмазный слой. В качестве зародышей второго слоя использовались нанесенные из гидрозоля частицы ДНА-{Eu} (образец 3с-1).

СЭМ изображение пленки НКА-Eu представлено на Рисунке 5.4. Продолжительность синтеза алмазной пленки первого слоя составляла один час, второго — 15 мин. На изображении видны как крупные сросшиеся кристаллы размером 200-300 нм, так и малые размером примерно 20 нм. Крупные кристаллы, очевидно, принадлежат первому слою. Тогда как малые кристаллы получены в результате CVD роста частиц ДНА-{Eu}, нанесенных на первый слой. Как видно из рисунка, второй слой представляет собой как отдельные, так и сросшиеся в небольшие островки кристаллиты, находящиеся на гранях алмазных кристаллов первого слоя.

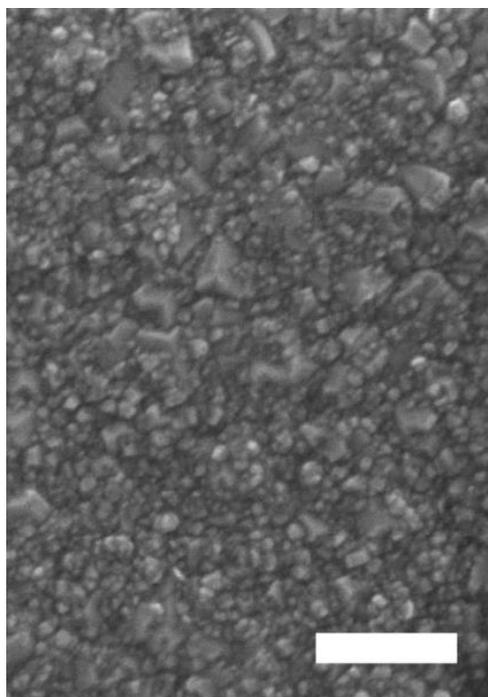


Рисунок 5.4 – Электронная микрофотография поверхности пленки CVD-Eu.  
Шкала соответствует 0.5 мкм

На Рисунке 5.5 приведены спектры комбинационного рассеяния света (КР) различных участков пленки НКА-Eu. Контуры КР спектров отличаются, и это указывает на химическую неоднородность поверхности пленки. При этом все спектры демонстрируют линию при  $1332\text{ см}^{-1}$ , соответствующую колебаниям алмазной решетки. Параметры этой КР линии характерны для типичной НКА пленки, выращенной на кремниевой подложке. Ширина на полувысоте (FWHM) КР линии при  $1332\text{ см}^{-1}$  соответствует  $8\text{ см}^{-1}$ . Считается, что величина FWHM является показателем качества кристаллической решетки алмаза. Например, для

монокристаллического алмаза значение FWHM равно  $3.3 \text{ см}^{-1}$  [140]. Уширение линии может быть вызвано рассеянием фононов на примесях и дефектах в алмазе [141]. На КР спектрах CVD алмазов уширение линии объясняется различием в параметрах решетки алмаза и монокристаллического кремния, используемого в качестве подложки.

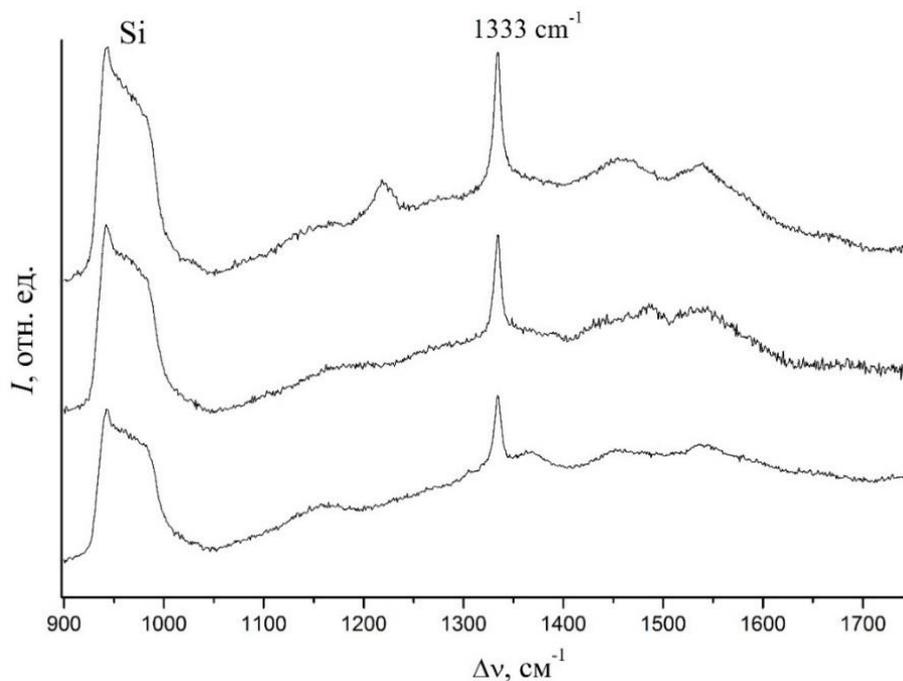


Рисунок 5.5 – Спектры КР различных участков пленки CVD-Eu

Фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия позволила качественно определить присутствие ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в пленки НКА-Eu (Рисунок 5.6.А). ФЛ спектры демонстрируют несколько линий, относящихся к электронным переходам иона  $\text{Eu}^{3+}$ :  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  ( $\sim 580 \text{ нм}$ ),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $\sim 625 \text{ нм}$ ),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  ( $\sim 690 \text{ нм}$ ).

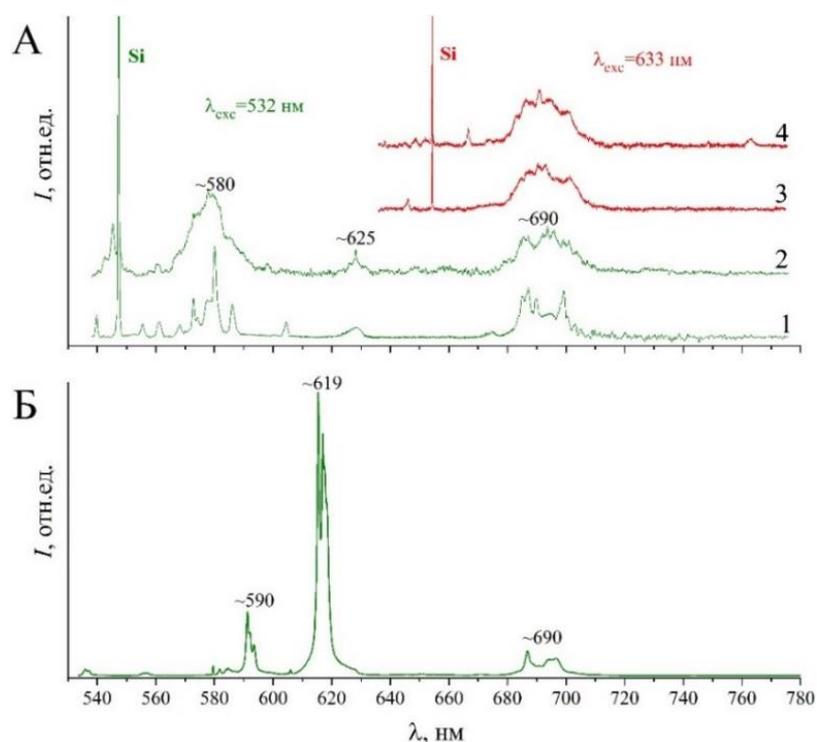


Рисунок 5.6 – А) Спектры ФЛ НКА пленки, выращенной с использованием частиц ДНА- $\{Eu\}$ . Номерами 1- 4 обозначены различные участки на поверхности НКА пленки. Б) Спектр кристаллов  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

Как видно из рисунка, люминесцентные центры распределены по всей поверхности пленки НКА-Eu. Спектры от различных анализируемых участков поверхности пленки отличаются интенсивностью составляющих линий. Обращает на себя внимание низкая относительная интенсивность ФЛ полосы при 625 нм. Как известно, на сверхчувствительный переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  влияет лигандное окружение иона  $Eu^{3+}$ , и комплексные соединения  $Eu^{3+}$ , как правило, отличаются высокой интенсивностью полосы в области 615-630 нм. В качестве примера приведен ФЛ спектр порошка  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (рисунок 5.6.Б), который использовался для приготовления гидрозоля ДНА- $\{Eu\}$ .

При сравнении спектров на Рисунке 5.6.А и 5.6.Б отмечается увеличение интенсивности полосы при 580 нм на спектрах НКА-Eu. Эта полоса отвечает низкосимметричному состоянию иона  $Eu^{3+}$  [142]. Для ФЛ спектров солей и оксидов европия эта полоса всегда узкая, с FWHM равной около  $2 \text{ см}^{-1}$ . Считается, что уширение полосы вызвано различием в структуре центров (разные углы и длины связей примесного центра с окружающими атомами). Например, в стеклах,

легированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , FWHM полосы при 580 нм варьируется от 100 до 150  $\text{см}^{-1}$ . Для пленки НКА-Eu эта величина составляет 314  $\text{см}^{-1}$ , что может свидетельствовать о сильном искажении кристаллической решетки вблизи центров. Следует также отметить, что в работе [32] в спектрах CVD алмазной пленки, которая содержит примесные центры иона  $\text{Eu}^{3+}$ , обнаруживается появление полосы при 582 нм.

Таким образом, спектр, представленный на Рисунке 5.6.А, отличается набором и интенсивностью полос, характерных для соединений европия. Вероятно, изменение в ФЛ спектре произошло в результате изменения координационного окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в результате формирования поликристаллов из первичных частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  могут вытесняться к границам алмазных зерен, где атомы углерода менее упорядочены.

Это предположение имеет подтверждение в работе [143], в которой выполнены расчеты энергий различных конфигураций ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , внедренных в алмазную решетку. Показано, что положение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в позиции замещения энергетически невыгодно. При этом положение  $\text{Eu}^{3+}$  на границах алмазных зерен, в координационном окружении  $sp^2$  атомов углерода, является предпочтительным. Кроме того, в другой работе [144] утверждается о влиянии границ алмазных зерен на увеличение интенсивности ФЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , имплантированных в НКА пленку. Авторами приводится сравнение с монокристаллической алмазной пленкой, которая в тех же условиях подвергалась ионной имплантации.

Подытоживая вышеизложенное, можно прийти к выводу о том, что спектры ФЛ служат свидетельством образования центров люминесценции в алмазной пленке, выращенной с использованием частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами  $\text{Eu}^{3+}$ .

### 5.3 Выводы к главе 5

На основе гидрозолей ДНА с поверхностью, модифицированной ионами  $Gd^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , могут быть получены материалы для решения прикладных задач.

Относительно высокие коэффициенты релаксационной эффективности частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами  $Gd^{3+}$ , дают основание для применения в качестве контрастных веществ при МРТ.

Гидрозоли ДНА с поверхностью, модифицированной ионами  $Eu^{3+}$ , могут быть использованы в технологии CVD роста алмазных пленок с введенными ионами  $Eu^{3+}$ . Кроме того, разработанная технология может применяться для получения CVD алмазных пленок, в структуру которых введены иные металлы.

## Заключение

В результате проведенных исследований дезагрегированных алмазных наночастиц методом пиролитической масс-спектрометрии было экспериментально установлено, что на поверхности алмазных наночастиц, синтезированных методом детонации из углерода энергетических веществ (частиц ДНА), присутствуют карбоксильные группы.

Присутствие карбоксильных групп на поверхности алмазных наночастиц позволяет осуществить модификацию поверхности ионов лантаноидов путем реакции ионного обмена между протонами карбоксильных групп и ионами лантаноидов в водном растворе.

На содержание ионов лантаноидов, связанных с карбоксильными группами, влияет природа аниона используемой соли лантаноида. Метод титриметрии совместно с методом микроанализа позволяют определить количество ионов лантаноидов, прореагировавших с карбоксильными группами ДНА в гидрозоле. При использовании нитратов и ацетатов лантаноидов предельное количество лантаноидов составляет 7-8 и 14-15 ионов на частицу ДНА, соответственно.

При содержании ионов лантаноидов меньше предельного количества гидрозоли, содержащие частицы ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов, являются устойчивыми. Гидрозоли характеризуются электрокинетическим потенциалом около  $-30$  мВ. Размер агломератов в таких гидрозолях не превышает 20 нм.

В гидрозолях, содержащих частицы ДНА с поверхностью, модифицированной ионами  $Gd^{3+}$ , обнаружено уменьшение времен магнитной релаксации протонов воды. Найденные коэффициенты релаксационной эффективности составили  $r_1 = 33.4 \pm 0.6$  ммоль $^{-1}$ с $^{-1}$  и  $r_2 = 332 \pm 13$  ммоль $^{-1}$ с $^{-1}$ . Высокие показатели  $r_1$  и  $r_2$  относительно гадолиний-содержащих медицинских препаратов и возможность стабилизации частиц в водно-солевых средах дают основания применять полученные гидрозоли в МРТ диагностике.

Гидрозоли ДНА с поверхностью, модифицированной ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , могут применяться при CVD росте алмазных пленок. Их использование в качестве центров зародышеобразования позволяет вводить ионы европия в структуру алмазной пленки, как установлено методом фотолюминесцентного анализа.

**Список литературы**

1. Decarli, P.S. Formation of Diamond by Explosive Shock / P.S. Decarli, J.C. Jamieson // *Science*. – 1961. – V. 133. – P. 1821-1822.
2. Лямкин, А.И. Получение алмазов из взрывчатых веществ / А. И. Лямкин, Е. А. Петров, А. П. Ершов [и др.] // *Доклады академии наук*. – 1988. – Т. 302, № 3. – С. 611-613.
3. Greiner, N.R. Diamonds in detonation soot / N.R. Greiner, D.S. Phillips, J.D. Johnson [et al.] // *Nature*. – 1988. – V. 333. – P. 440-442.
4. Detonation nanodiamonds and related materials, Bibliography index, / Ed. Vul' A.Ya., Dolmatov V.Yu., Gruen D.M., Shenderova O. - 2<sup>nd</sup> ed. – Saint-Petersburg : Ioffe Physico-Technical Institute, 2006. - ISBN 5-93694-021-X
5. Даниленко, В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом / В.В. Даниленко — Москва : Энергоатомиздат, 2003. — 272 с.
6. Долматов, В.Ю. Детонационные наноалмазы: получение, свойства, применение / В.Ю. Долматов ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ФГУП "СКТБ "Технолог". - Санкт-Петербург : НПО "Профессионал", 2011. - 534 с.
7. Ultrananocrystalline Diamond: Syntheses, Properties, and Applications / Ed. by O. Shenderova, D.M. Gruen, A.Ya. Vul'. – 1<sup>st</sup> edition. – Dordrecht : Springer, 2005. – 410 p. – ISBN 978-1-4020-3322-3.
8. Долматов, В.Ю. Детонационные Наноалмазы: Синтез, Строение, Свойства и Применение / В.Ю. Долматов // *Успехи Химии*. – 2007. – Т. 76, № 4. – С. 375–397.
9. Baidakova, M. New prospects and frontiers of nanodiamond clusters / M. Baidakova, A. Vul' // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 40., no. 20. – P. 6300–6311.

10. Долматов, В.Ю. Детонационные Наноалмазы: Синтез, Строение, Свойства и Применение / В.Ю. Долматов // Успехи Химии. – 2007. – Т. 76., № 4. – С. 375–397.
11. 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.
12. Aleksenskii, A.E. The structure of diamond nanoclusters / A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova, A. Ya. Vul', V.I. Siklitskii // Phys. Solid State. – 1999. – V. 41. – P. 668-671.
13. Kuznetsov, V.L. Study of ultradispersed diamond powders obtained using explosion energy / V.L. Kuznetsov, M.N Aleksandrov, I.V Zagoruiko [et al.] // Carbon. – 1991. – V. 29, no. 4-5. – P. 665-668.
14. Байдакова, М.В. Фрактальная структура кластеров ультрадисперсного алмаза / М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий [и др.] // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 4. – С. 776-780.
15. Сиклицкий, В.И. Структура алмазного нанокластера / Сиклицкий В.И., А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова [и др.] // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 4. – С. 740-773.
16. Алексенский, А.Е. Фазовый переход алмаз-графит в кластерах ультрадисперсного алмаза / А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль [и др.] // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39, № 6. – С. 1135
17. Turner, S. Aberration-corrected microscopy and spectroscopy analysis of pristine, nitrogen containing detonation nanodiamond / S. Turner, O.A. Shenderova, F. Da Pieve [et al.] // Phys. Status Solidi A – 2013. – V. 210, no. 10. – P. 1976-1984.
18. Kruger, A. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration / A. Kruger, E. Osawa, A.Ya. Vul' [et al.] // Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 1722-1730.
19. Baidakova, M.V. Ultradisperse-Diamond Nanoclusters. Fractal Structure and Diamond–Graphite Phase Transition / M.V. Baidakova, V.I. Siklitsky, A.Y. Vul // Chaos, Solitons & Fractals. – 1999. – V.10., no. 12. – P. 2153–2163.

20. Алексенский, А.Е. Исследование агрегации кластеров ультрадисперсного алмаза методом атомно-силовой микроскопии / А.Е. Алексенский, В.Ю. Осипов, А.Т. Дидейкин [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, № 18. – С. 28-35.
21. Ōsawa, E. Preparation and behavior of brownish, clear nanodiamond colloids / E. Ōsawa, M. Ozawa, M. Inaguma [et al.] // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 1201-1206.
22. Williams, O.A. Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles / O.A. Williams, J. Hees, C. Dieker [et al.] // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – P. 4824-4830.
23. Aleksenskiy, A.E. Deagglomeration of detonation nanodiamonds / A.E. Aleksenskiy, E.D. Eydelman, A.Y. Vul // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* – 2011. – V. 3, no. 1. – P. 68–74.
24. Farias, B. V. Nanodiamond-stabilized Pickering emulsions: Microstructure and rheology / B.V. Farias, D. Brown, A. Hearn [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2020. – V. 580. – P. 180–191.
25. Popov, V.A. Influence of Reinforcing Nonagglomerated Nanodiamond Particles on Metal Matrix Nanocomposite Structure Stability in the Course of Heating / V.A. Popov, E. V. Shelekhov, E. V. Vershinina // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 2016., no. 13–14. – P. 2122–2124.
26. Dolmatov, V. Yu. Electrochemical Chromium–Diamond Coating / V. Yu. Dolmatov, G.K. Burkat, V. V. Myllymäki, A. Vehanen // *Journal of Superhard Materials.* – 2015. – Vol. 37, no. 2. – P.82-100.
27. Nanodiamond. Nanoscience and Nanotechnology series / ed. by O.A. Williams. – Cambridge : RSC, 2014. – 521 p. – ISBN 978-1-84973-761-6.
28. Gruen, D.M. Electronic properties and applications of ultrananocrystalline diamond / D.M. Gruen, O.A. Williams, T. Zimmerman [et al.] // *Ultrananocrystalline Diamond: Syntheses, Properties, and Applications* / Ed. by O. Shenderova, D.M. Gruen, A.Ya. Vul`. – 1<sup>st</sup> edition. – Dordrecht : Springer, 2005. – p. 381-390.

29. Williams, O.A. Electrostatic self-assembly of diamond nanoparticles / O.A. Williams, A. Kriele, J. Hees // *Chem Phys Let.* – 2011. – V. 509. – p. 12-15.
30. Williams, O.A. Growth, electronic properties and applications of nanodiamonds / O.A. Williams, M. Nesladek, E. Osawa [et al.] // *Diamond and Related Materials.* – 2008. – V. 17. – p. 1080-1088.
31. Грудинкин, С.А. Начальные стадии роста алмазной пленки при использовании наноалмазов в качестве центров зародышеобразования / С.А. Грудинкин, А.Я. Вуль, В.Г. Голубев [и др.] // *Письма в ЖТФ.* – 2002. – Т. 28, № 18. – с. 77-83.
32. Magyar, A. Synthesis of luminescent europium defects in diamond / A. Magyar, I. Aharonovich, W. Hu [et al.] // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 1–6.
33. Aleksenskiĭ, A.E. Intercalation of ultrafine-dispersed diamond in aqueous suspensions / A.E. Aleksenskiĭ, M.A. Yagovkina, A.Y. Vul' // *Phys. Solid State.* – 2004. – V. 46, no 4. – P. 685–686.
34. Shames, A.I. Structure and magnetic properties of detonation nanodiamond chemically modified by copper / A. I. Shames, A. M. Panich, V. Yu. Osipov [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107, no 1. – P. 1-10.
35. Ristein, J. Surface science of diamond: Familiar and amazing / J. Ristein // *Surface Science.* – 2006. – V. 600, no. 18. – p. 3677-3689.
36. Krueger, A. Functionality is Key: Recent Progress in the Surface Modification of Nanodiamond / A. Krueger, D. Lang // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V. 22. – P. 890-906.
37. Shenderova, O.A. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications / O.A. Shenderova, A.M. Schrand, S.A. Ciftan Hens // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* – 2009. – V. 34, no. 1. – P. 18-74.
38. Кулакова, И.И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства / И.И. Кулакова // *Рос. Хим. Ж.* – 2004. – Т. 48, №5. – С. 97-106.

39. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл ; пер. с англ. Н.М. Сергеева, Б.Н. Тарасевича. – Москва : БИНОМ. Лаб. знаний, 2011. – 557 с.
40. Kuznetsov, V. Properties of individual fractions of detonation nanodiamonds / V. Kuznetsov, I. Larionova, O. Shenderova [et al.] // *Diam. Rel. Mater.* – 2006. – V. 15. – P. 1804-1808.
41. Gibson, N. Colloidal stability of modified nanodiamond particles / N. Gibson, O. Shenderova, T.J.M. Luo [et al.] // *Diam. Rel. Mater.* – 2009. – V. 18. – p. 620-626.
42. Kruger, A. Surface functionalisation of detonation diamond suitable for biological applications / A. Kruger, Y. Liang, G. Jarre [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 2322-2328.
43. Navrotsky, A. Thermochemistry of nanodiamond terminated by oxygen containing functional groups / A. Navrotsky, O. Shenderova, G. C.C. Costa [et al.] // *Carbon.* – 2014. – V. 80. – P. 544-550.
44. Yakovlev, R.Yu. An approach to unification of the physicochemical properties of commercial detonation nanodiamonds / R.Yu. Yakovlev, A.S. Osipova, A.S. Solomatin // *Russ. J. Gen. Chem.* - 2015. - V. 85, no. 6. - P. 1565–1574.
45. Кощев, А.П. Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов / А.П. Кощев // *Российский Химический Журнал.* – 2008. – т. 52, № 5. – С. 88-96.
46. Schmidlin, L. Identification, quantification and modification of detonation nanodiamond functional groups / L. Schmidlin, V. Pichot, M. Comet [et al.] // *Diamond and related materials.* – 2012. – V. 22. – P.113-117.
47. Stehlik S. Water interaction with hydrogenated and oxidized detonation nanodiamonds - Microscopic and spectroscopic analyses / S. Stehlik, T. Glatzel, V. Pichot [et al.] // *Diam. Relat. Mater.* – 2016. – V. 63. – P. 97–102.
48. Osswald, S. Control of  $sp^2/sp^3$  Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air / S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, no. 35. – P. 11635–11642.

49. Kroto, H.W. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, R.E. Smalley [et al.] // *Nature*. – 1985. – V. 385. – P. 162-163.
50. Ott, U. History of trace gases in presolar diamonds inferred from ion-implantation experiments / U. Ott, A.P. Koscheev, M.D. Gromov [et al.] // *Nature*. – 2001. – V. 412. – P. 615-617.
51. Figueiredo, J.L. Identification of the surface chemistry of activated carbons / J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas [et al.] // *Carbon*. – 1998. – V.37. – P. 1379-1389.
52. Muhler, M. Thermal stability and reducibility of oxygen-containing functional groups on multiwalled carbon nanotube surfaces: a quantitative high-resolution XPS and TPD/TPR study / M. Muhler, S. Kundu, Y. Wang [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – V.112. – P. 16869-16878.
53. Ma, X. Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry / X. Ma, N. Li, Q. Zha [et al.] // *Carbon*. – 2011. – V.49. – P. 5002-5013.
54. Papirer, E. Surface groups on nitric acid oxidized carbon black samples determined by chemical and thermodesorption analyses / E. Papirer, J. Dentzer, S. Li [et al.] // *Carbon*. – 1991. – V.29, no.1. – P. 69-72.
55. Gadiou, R. Characterization of carbon surface chemistry by combined temperature programmed desorption with in situ X-ray photoelectron spectrometry and temperature programmed desorption with mass spectrometry analysis / R. Gadiou, P. Brender, J.-C. Rietsch [et al.] // *Anal. Chem*. – 2012. – V. 84, no. 5. – P. 2147–2153.
56. Heumann, S. Non-linear thermogravimetric mass spectrometry of carbon materials providing direct speciation separation of oxygen functional groups / S. Heumann, P. Düngen, R. Schlögl // *Carbon*. – 2018. – V. 130. – P. 614–622.
57. Ando, T. Vapour-phase oxidation of diamond surfaces in O<sub>2</sub> studied by diffuse reflectance Fourier-transform infrared and temperature-programmed desorption

- spectroscopy / T. Ando, M. Ishii, M. Kamo [et al.] // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1993. – V. 89, no. 19. – P. 3635–3640.
58. Shenderova, O. Interpretation of electrokinetic measurements of nanodiamond particles / O. Shenderova, N. Petrova, A. Zhukov [et al.] // *Diam. Relat. Mater.* – 2012. – V. 30. – P. 62–69.
59. Arnault, J.-Ch. Surface graphitization of ozonetreated detonation nanodiamonds / J.-Ch. Arnault, T. Petit, H. A. Girard [et al.] // *Phys. Status Solidi A.* – 2014. – V. 211, no. 12. – P. 2739–2743.
60. Shenderova, O. Surface chemistry and properties of ozone-purified detonation nanodiamonds / O. Shenderova, A. Koscheev, N. Zaripov [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115, no. 20. – P. 9827–9837.
61. Швидченко, А.В. Электрические свойства поверхности монокристаллических частиц детонационного наноалмаза, полученных отжигом агломератов в атмосфере воздуха / А.В. Швидченко, А.Н. Жуков, А.Т. Дидейкин [и др.] // *Коллоидный Журнал.* – 2016. – Т. 78. № 2. – С. 218–224.
62. Духин, С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем / С.С. Духин. – Киев : Наукова Думка. – 1975. – 248 с.
63. Derjaguin, B.V. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes / B.V. Derjaguin, L.D. Landau // *Acta Physicochim. URSS.* – 1941. – V.14. – P. 633.
64. Verwey, E.J.W. Theory of the stability of lyophobic colloids / E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek. – Amsterdam : Elsevier, 1948. – 216 p.
65. Pierre, A.C. Introduction to sol-gel processing / A.C. Pierre. – New-York : Springer, 1998. – 394 p. – ISBN 978-0-7923-8121-1.
66. Manning, G.S. Counterion condensation on charged spheres, cylinders, and planes / G.S. Manning // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V.111, no. 29. – P. 8554-8559.
67. Levin, Y. Liquid-state theory of charged colloids / Y. Levin, M. C. Barbosa, M. N. Tamashiro // *Europhysics Letters.* – 1998. – V.41, no. 2. – P. 123-127.

68. Quesada-Perez, M. An experimental test of the ion condensation theory for spherical colloidal particles / M. Quesada-Perez, J. Callejas-Fernandez, R. Hidalgo-Alvarez // *Journal of colloid and interface science.* – 2001. – V. 233. – P. 280-285.
69. Nordholm, S. Corrected Debye–Hückel analysis of surface complexation III. Spherical particle charging including ion condensation / S. Nordholm, M. Gunnarsson, Z. Abbas [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 274. – P. 563-578.
70. Abbas, Z. Surface charge and interfacial potential of titanium dioxide nanoparticles: Experimental and theoretical investigations / Z. Abbas, J.P. Holmberg, E. Ahlberg [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2013. – V. 407. – P. 168–176.
71. Jolivet, J.-P. Size tailoring of TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy / J.-P. Jolivet, A. Pottier, S. Cassaignon [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2003. – Vol. 13, no. 4. – P. 877–882.
72. Nanodiamonds. Application in biology and nanomedicine / ed. by D. Ho. – New-York : Springer, 2010. – 294 p. – ISBN 978-1-4419-0530-7.
73. Cheng, C.-L. Biophysical interaction of nanodiamond with biological entities in vivo / C.-L. Cheng, J. Mona, E. Perevedentseva // *Nanodiamond. Nanoscience and Nanotechnology series* / ed. by O.A. Williams. – Cambridge : RSC, 2014. – P. 170-220.
74. Arnault, J.-Ch. Surface modifications of nanodiamonds and current issues for their biomedical applications / J.-Ch. Arnault // *Novel Aspects of Diamond – From growth to application* / ed. by N. Yang. – Cham : Springer, 2015. – P. 85-122.
75. Paget, V. Carboxylated nanodiamonds are neither cytotoxic nor genotoxic on liver, kidney, intestine and lung human cell lines / V. Paget, J.A. Sergent, R. Grall [et al.] // *Nanotoxicology.* – 2014. – V. 8. – P. 46-56.

76. Ho, D. Biocompatibility Assessment of Detonation Nanodiamond in Non-Human Primates and Rats Using Histological, Hematologic, and Urine Analysis / D. Ho, E. K.-H. Chow, J. Xi [et al.] // ACS Nano. – 2016. – V. 10, no. 8. – P. 7385-7400.
77. Radadia, A.D. Nanostructuring of Biosensing Electrodes with Nanodiamonds for Antibody Immobilization / A.D. Radadia, W. Zhang, K. Patel [et al.] // ACS Nano. – 2014. – V. 8, no. 2. – P. 1419-1428.
78. Vlasov, I.I. Nitrogen and Luminescent Nitrogen-Vacancy Defects in Detonation Nanodiamond / I.I. Vlasov, O. Shenderova, S. Turner [et al.] // Small. – 2010. – V. 6, no. 5. – P. 687-694.
79. Chevillard, S. Impairing the radioresistance of cancer cells by hydrogenated nanodiamonds / S. Chevillard, H. Girard, L. Saad [et al.] // Biomaterials. –2015. – V. 61. – P. 290-298.
80. Mchedlov-Petrosyan, N.O. Colloidal properties and behaviors of 3 nm primary particles of detonation nanodiamonds in aqueous media / N.O. Mchedlov-Petrosyan, E.Osawa, N.N. Kamneva [et al.] / Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17, No. 24. – P. 16186-16203.
81. Overbeek, J.Th.G. Recent Developments in the Understanding of Colloid Stability / J.Th.G. Overbeek // J. Col. Inter. Sc. – 1977. – V. 58, no. 2. – P. 408-423.
82. Cigler, P. Coating nanodiamonds with biocompatible shells for applications in biology and medicine / P. Cigler, J. Neburkova, J. Vavra // Current Opinion in Solid State and Material Science. – 2017. – V.21. – P. 43-53.
83. Xiao, P. Fructose-Coated Nanodiamonds: Promising Platforms for Treatment of Human Breast Cancer / P. Xiao, M. H. Stenzel, J. Zhao [et al.] // Biomacromolecules. 2016. – V.17, no. 9. – P. 2946-2955.
84. Shirakawa, M. Monodispersed Colloidal Solutions of Surface-modified Detonation-synthesized Nanodiamonds and Their Aggregation Resistance / M. Shirakawa, S. Sotoma // Chem. Lett. – 2016. – V. 45. – P. 697-699.
85. Komatsu, N. Synthesis, characterization, and magnetic resonance evaluation of polyglycerol-functionalized detonation nanodiamond conjugated with

- gadolinium(III) complex / N. Komatsu, L. Zhao, A. Shiino [et al.] // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2015. – V. 15, no. 2. – P. 1076–1082.
86. Badea, I. Lysine-functionalized nanodiamonds: synthesis, physiochemical characterization, and nucleic acid binding studies / I. Badea, R. Kaur, J. M. Chitanda [et al.] // *International Journal of Nanomedicine.* – 2012. – V. 7. – P. 3851-3866.
87. Teodorescu, M. Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications / M. Teodorescu, M. Bercea // *Polymer plastics Technology and Engineering.* – 2015. – V. 54. – P. 923-943.
88. Koczur, K.M. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis / K.M. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu [et al.] // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – P. 17883-17905.
89. Geckeler, K.E. Poly(vinylpyrrolidone) as a tool: aqueous dispersion of nanodiamonds by wrapping in the solid state / K.E. Geckeler, S.H. Kim, D. Debnath [et al.] // *Polymer International.* – 2012. – V. 61, no. 8. – p. 1228-1233.
90. Attia, N.F. Nanodiamond–polymer nanoparticle composites and their thin film / N.F. Attia, J.P. Rao, K.E. Geckeler // *J. Nanopart. Res.* – 2014. – V. 16, no. 4. – P. 2361.
91. Чиганова, Г.А. Никельзамещенная форма наноалмазов и ее каталитическая активность в реакции разложения пероксида водорода / Г.А. Чиганова, Д.А. Чульмякова, Л.Е. Мордвинова [и др.] // *Журнал прикладной химии.* – 2012. – т. 85, вып. 2. – С. 188-193.
92. Тырышкина, Л. Е. Модифицирование поверхности детонационных наноалмазов с целью их эффективного применения в композиционных гальванических покрытиях : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Тырышкина Лариса Егоровна ; Сибирский федеральный университет. – Красноярск, 2013. – 21 с.
93. Shames, A.I. Structure and magnetic properties of detonation nanodiamond chemically modified by copper / A.I. Shames, A.M. Panich, V.Yu. Osipov [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107, no. 1. – P. 14318.

94. Gridnev, I.D. Combined experimental and DFT study of the chemical binding of copper ions on the surface of nanodiamonds / I.D. Gridnev, V.Yu. Osipov, A.E. Aleksenskii // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2014. – V. 87, no. 6. – P. 693–704
95. Dolenko, T.A. Study of adsorption properties of functionalized nanodiamonds in aqueous solutions of metal salts using optical spectroscopy / T.A. Dolenko, S.A. Burikov, K.A. Laptinskiy [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 586, no. 1. – P. 436–439.
96. Turcheniuk, K. Adsorption behavior and reduction of copper (II) acetate on the surface of detonation nanodiamond with well defined surface chemistry / K. Turcheniuk, V.N. Mochalin // *Carbon.* – 2016. – V. 109, no. 8, – P. 98–105.
97. Zhu, Y. Nanodiamonds act as Trojan horse for intracellular delivery of metal ions to trigger cytotoxicity / Y. Zhu, Yu Zhang, G. Shi [et al.] // *Part. Fibre Toxicol.* – 2015. – V. 12, no. 2. – P. 1–11.
98. Osipov, V.Y. Magnetic studies of a detonation nanodiamond with the surface modified by gadolinium ions / V.Yu. Osipov, A.E. Aleksenskiy, K. Takai [et al.] // *Phys. Solid State.* – 2015. – V. 57, no. 11. – P. 2314–2319.
99. Panich, A.M. Magnetic Resonance Study of Gadolinium-Grafted Nanodiamonds / A.M. Panich, V.Yu. Osipov, A.I. Shames [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120, no. 35, – P. 19804–19811.
100. Manus, L.M. Gd(III)-nanodiamond conjugates for MRI contrast enhancement / L.M. Manus, D.J. Mastarone, E.A. Waters [et al.] // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10, no. 2. – P. 484–489.
101. Попель, А.А. Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ / А.А. Попель. – Москва : Химия, 1978. – 224 с.
102. Ho, D. Nanodiamond-Gadolinium(III) Aggregates for Tracking Cancer Growth in Vivo at High Field / D. Ho, T.J. Meade, N. Rammohan [et al.] // *Nano Lett.* – 2016. – V. 16, no. 12. – P. 7551–7564.
103. Komatsu, N. Chromatographic Separation of Highly Soluble Diamond Nanoparticles Prepared by Polyglycerol Grafting / *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 1388-1392.

104. Komatsu, N. Polyglycerol-functionalized nanodiamond as a platform for gene delivery: Derivatization, characterization, and hybridization with DNA / N. Komatsu, L. Zhao, Y. Nakae [et al.] // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2014. – V. 10. – pp. 707–713.
105. Sedov, V.S. Diamond-EuF<sub>3</sub> nanocomposites with bright orange photoluminescence / V.S. Sedov, S.V. Kuznetsov, V.G. Ralchenko [et al.] // *Diam. Relat. Mater.* – 2017. – V. 72. – pp. 47–52.
106. Bogdanov, S.A. Study of Microwave Discharge at High Power Density Conditions in Diamond Chemical Vapor Deposition Reactor by Optical Emission Spectroscopy / S.A. Bagdanov, A.M. Gorbachev, A.L. Vikharev [et al.] // *Diam. Relat. Mater.* – 2019. – V. 97. – P. 107407
107. Berne, J. Dynamic Light scattering: with application to chemistry, biology and physics / J. Berne, R. Pecora. – New York : Dover Publ. – 2000. – P. 376.
108. Dideikin, A.T. Rehybridization of carbon on facets of detonation diamond nanocrystals and forming hydrosols of individual particles / A.T. Dideikin, A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova [et al.] // *Carbon.* – 2017. – V. 122 – P. 737-745.
109. Белюстин, А.А. Потенциометрия: физико-химические основы и применения / А.А. Белюстин. – СПб : Издательство Лань. – 2015. – 336 с. – ISBN 978-5-8114-1838-1.
110. Жуков, А.Н. Электроповерхностные явления в капиллярных и дисперсных системах: учебное пособие / А.Н. Жуков. – Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургского университета. – 2012. – 112 с.
111. Физическая химия. Кн.2 Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учеб. для вузов / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова – М.: Высш. Шк., 2001. – 319 с.
112. Дифракционный структурный анализ : учебное пособие для вузов / Э.В. Суворов. – Москва : Издательство Юрайт, 2023. – 309 с.
113. Goldshtein, J.I. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis / J.I. Goldshtein, D.E. Newbury, J.R. Michael [et al.] – New York : Shpringer, 2018. – 554 p. – ISBN 978-1-4939-6676-9.

114. Пентин, Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина. – М. : Мир ; Бинوم. Лаборатория знаний, 2013. – 398 с.
115. Mamyrin, B.A. The linear mass reflectron / B.A. Mamyrin, D.V. Shmikk // Zh. Eksp Teor. Fiz. – 1979. – V.76. – pp. 1500-1505.
116. Solin, S.A. Raman Spectrum of Diamond / S.A. Solin, A.K. Ramdas // Phys. Rev. B. – 1970. – V. 1. – P. 1687.
117. Chaigneau, M. Laser heating versus phonon confinement effect in the Raman spectra of diamond nanoparticles / M. Chaigneau, G. Picardi, H.A. Girard [et al.] // J Nanopart Res. – 2012. – V. 14. – P. 955.
118. Meilakhs, A.P. New explanation of Raman peak redshift in nanoparticles / A.P. Meilakhs, S.V. Koniakhin / Superlattices and Microstructures. – 2017. – V. 110. – P. 319-323.
119. Gracio, J.J. Diamond growth by chemical vapour deposition / J.J. Gracio, Q.H. Fan, J.C. Madaleno // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – V. 43. – p. 374017.
120. Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials / ed. by A. Bettercourt-Dias. – Chichester : Wiley. – 2014. – 387 p.
121. Ohshima, H. Accurate analytic expressions for the surface charge density/surface potential relationship and double-layer potential distribution for a spherical colloidal particle / H. Ohshima, T.W. Healy, L.R. White // Colloid Interface Sci. – 1982. – V. 90. – P. 17-26.
122. Ohshima, H. Approximate Analytic Expression for the Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle / H. Ohshima // J. Colloid Interface Sci. – 2001. – V. 239, no. 2. – P. 587–590.
123. Yudina, E.B. Pyrolysis mass-spectrometry study of detonation nanodiamonds surface chemistry / E.B. Yudina, P.A. Romanov, A.S. Chizhikova, N.N. Aruev // Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures. – 2023. – Vol. 31, no. 1. – P. 68-75.
124. Жуков, А.Н. Электроповерхностные свойства гидрозолей детонационного наноалмаза в зависимости от размера дисперсных частиц / А.Н. Жуков, А.В. Швидченко, Е.Б. Юдина // Коллоидный Журнал. – 2020. – Т. 82, № 4. – С. 416.

125. Paci, J.T. Understanding the surfaces of nanodiamonds / J.T. Paci, G.C. Schatz, D. Ho [et. al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 17256–17267.
126. Shenderova O. Nanodiamond: A high impact nanomaterial / O. Shenderova, N. Nunn, M. Torelli [et al.] // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2017. – V. 21. – P. 1-9.
127. Yudina, E.B. Interaction of Carboxyl Groups with Rare Metal Ions on the Surface of Detonation Nanodiamonds / E.B. Yudina, A.E. Aleksenskii, I.G. Fomina [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V.39-40. – P. 4345-4349.
128. Rosenholm, J.B. High ionic strength electrokinetics of anatase in the presence of multivalent inorganic ions / J.B. Rosenholm, M. Kosmulski / *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2004. – P.121-126.
129. Ersoy, B. Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono-and multivalent electrolytes / B. Ersoy, M.S. Çelik // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2002. – V. 55. – P. 305–312.
130. Panich, A.M. Gd(III)-grafted detonation nanodiamonds for MRI contrast enhancement / A.M. Panich, M. Salti, S.D. Goren, E.B. Yudina [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V. 123, no. 4. – P. 2627-2631.
131. Shames, A.I. PVP-coated Gd-grafted nanodiamonds as a novel and potentially safer contrast agent for in-vivo MRI / A.I. Shames, A.M. Panich, O. Prager, E. Yudina [et al.] // *Magn. Res. Med.* – 2021. – V. 86. – P. 935-942.
132. Kulvelis, Yu.V. Stabilization of detonation nanodiamonds hydrosol in physiological media with poly(vinylpyrrolidone) / Yu.V. Kulvelis, A.V. Shvidchenko, A.E. Aleksenskii, E.B. Yudina [et al.] // *Diam. Relat. Mater.* – 2018. – V. 87. – P. 78-89.
133. Yudina, E.B. CVD Nanocrystalline Diamond Film Doped with Eu / E.B. Yudina, A.E. Aleksenskii, S.A. Bogdanov [et al.] // *Materials.* – 2022. – Vol. 15, no. 16. – P. 5788.
134. Vul, A.Ya. Transition sol-gel in nanodiamond hydrosols / A.Ya. Vul, E.D. Eidelman, A.E. Aleksenskiy [et al.] // *Carbon.* – 2017. – V. 114. – P. 242-249.

135. Vul, A.Ya. Unique rheological behavior of detonation nanodiamond hydrosols: The nature of sol-gel transition / A.Ya. Vul, N.M. Kuznetsov, S.N. Chvalun [et al.] // *Carbon*. – 2020. – V. 161. – P. 488-494.
136. Cheng, Sh.L.Y. Dynamic self-assembly of detonation nanodiamonds in water / Sh.L.Y. Cheng, P. Reineck, D. Williams [et al.] // *Nanoscale*. – 2020. – V. 12. – P. 5363-5367.
137. Shames, A. I. Study of Detonation Nanodiamonds by Electron Paramagnetic Resonance / A.I. Shames // *Detonation Nanodiamonds: Science and Applications* / Ed. by A.Y. Vul', O.A. Shenderova. – Boca Raton : Pan Stanford. – 2014. – P. 151–179.
138. Shames, A. I. Paramagnetic Defects in Nanodiamonds / A.I. Shames, A.M. Panich // *Nanodiamonds: Advanced Material Analysis, Properties and Applications* / Ed. by J.C. Arnault. – Amsterdam : Elsevier. – 2017. – P. 131–154.
139. Abragam, A. The Principles of Nuclear Magnetism / A. Abragam. – Oxford : Clarendon Press. – 1961. – 589 p.
140. Buckley, R. G. Characterization of filament-assisted chemical vapor deposition diamond films using Raman spectroscopy / R.G. Buckley, T. D. Moustakas, L. Ye [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 66, no. 8. – P. 3595–3599.
141. Baidakova, M.V. Growth of diamond films on crystalline silicon by hot-filament chemical vapor deposition / M.V. Baidakova, A. Ya. Vul', V.G. Golubev [et al.] // *Semiconductors*. – 2002. – V. 36, № 6. – P. 615–620.
142. Binnemans, K. Interpretation of europium spectra / K. Binnemans // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – V. 295. – P. 1-45.
143. Vanpoucke D. Can Europium Atoms form Luminescent Centres in Diamond: A combined Theoretical–Experimental Study / D. Vanpoucke, S. Nicley, J. Raymakers [et al.] // *Diam. Rel. Mat.* – 2019. – V. 94. – P. 233-241.
144. Cajzl, J. Erbium Luminescence centres in single- and nano-crystalline diamond - effects of ion implantation fluence and thermal annealing / J. Cajzl, P. Nekvindová, A. Macková [et. al] // *Micromachines*. – 2018. – V. 9, no. 7. – P. 316-330.