

02

Исследование устойчивости дисперсий сильнолегированных бором наноалмазов

© К.М. Кондрина,^{1,2} Е.К. Уродкова,³ И.Н. Сенчихин,³ С.Г. Ляпин,¹ Ю.В. Григорьев,⁴ Е.А. Екимов¹

¹Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,
108840 Троицк, Московская обл., Россия

²Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет),
141701 Долгопрудный, Московская обл., Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Россия

⁴Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатковского комплекса
кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“,
119333 Москва, Россия
e-mail: kondrina.km@phystech.edu

Поступило в Редакцию 9 октября 2024 г.

В окончательной редакции 9 октября 2024 г.

Принято к публикации 9 октября 2024 г.

Изучение свойств водных дисперсий легированных бором наноалмазов показывает их высокую устойчивость к агрегации и выпадению в осадок по сравнению с детонационными наноалмазами. Легированные бором наноалмазы получены пиролизом 9-борабицикло[3.3.1]нонан димера $C_{16}H_{30}B_2$ под давлением 8–9 ГПа и температурах 1250 °С–1300 °С. Оцененная из спектров комбинационного рассеяния света концентрация бора синтезированных наноалмазов составила 10^{21} cm^{-3} , что соответствует сильному легированию. Исследования методом спектроскопии инфракрасного поглощения наноалмазов двух типов позволили выявить дополнительные линии в спектрах легированных наноалмазов, характерные для В–О-групп. Присутствием бора на поверхности легированных бором наноалмазов, объяснена уникально высокая устойчивость коллоидного раствора синтезированных нами наноалмазов сразу после кислотной очистки без дополнительной функционализации. Улучшенная благодаря наличию примеси устойчивость наноалмазов с бором в водных растворах с рН 2.5–8 может стать решающим фактором для эффективного применения наноалмазов в электрохимических и биомедицинских технологиях, для „засева“ центров кристаллизации при получении CVD-проводящих пленок без нарушения электрического контакта с подложкой и в качестве наполнителя проводящих чернил для технологий трафаретной печати.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, высокие давления, кислород, инфракрасный, динамическое рассеяние света, электрокинетический потенциал.

DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59854.286-24

Введение

Введение примеси бора в алмаз значительно изменяет его электрофизические свойства. Чистый алмаз является полупроводником с широкой непрямой запрещенной зоной 5.5 eV, слабое легирование бором приводит к появлению дырочной проводимости с энергией активации примеси 0.37 eV. Более сильное легирование обуславливает появление металлической проводимости при обычных температурах и сверхпроводимости при температурах жидкого гелия. Электро-транспортные свойства легированных бором алмазов позволяют значительно расширить диапазон практических применений алмаза, например, в электрохимии для изготовления электродов и сенсоров. Легированные бором алмазные электроды обладают высокой коррозионной стойкостью, стабильностью свойств, широким потенциальным окном (диапазоном малых

фоновых токов) в растворе индифферентного электролита, важными для электрохимических применений [1,2].

Благодаря низкой токсичности и химической устойчивости алмазы находят применение в медицине. Наноалмазы с примесью-вакансионными комплексами могут быть использованы в качестве люминесцирующих биомаркеров при доставке лекарственных препаратов, датчиков для измерения локальной температуры и магнитных полей. Сообщается о возможности применения легированных бором наноалмазов (BND) в термотерапии раковых заболеваний [3,4], благодаря эффективному нагреву при облучении в области прозрачности кожного покрова и мышечной ткани. Устойчивость к агрегации наночастиц алмазов в широком диапазоне рН и температур является критически важным фактором для применения наноалмазов в биомедицине и других практических сферах.



Рис. 1. *a* — камера высокого давления со снаряженным контейнером и термопарой, на вставке — структурная формула исходного вещества 9-борабицикло[3.3.1]нонан димера; *b* — коллоидный раствор легированных бором наноалмазов.

Коллоидные растворы легированных бором наноалмазов могут быть использованы для нанесения затравок при осаждении проводящих алмазных покрытий методом CVD без нарушения электрического контакта с подложкой [5], для создания жидкостных суперконденсаторов [6], а с добавлением органических связующих — для screen-printing-технологий получения проводящих дорожек и электродов [7].

Из более богатого опыта получения коллоидных растворов на основе детонационных наноалмазов (DND) следует, что после очистки от неалмазных фаз наноалмазы обладают недостаточной стабильностью, частицы суспензии не способны противостоять агрегации в течение длительного периода времени. Установлено, что для получения стабильной суспензии требуется уменьшение размера частиц (< 100 nm) и модифицирование поверхности для увеличения силы отталкивания между наночастицами [8–10]. Функционализация поверхности обработкой в кислородсодержащей атмосфере позволяет улучшить устойчивость дисперсии наночастиц алмазов благодаря образованию кислородных групп на поверхности с отрицательным зарядом на кислороде. Однако неоднородность покрытия поверхности детонационных наноалмазов функциональными группами приводит к их недостаточной стабильности в практически значимых растворах [9].

В отличие от DND легированные бором наноалмазы, синтезируемые методом НРНТ, сразу после кислотной очистки, без дополнительной обработки образуют устойчивые коллоиды [4]. Причины образования устойчивых коллоидов BND остались невыясненными, а влияние таких важных факторов как pH, температуры и времени существования на коллоидные свойства растворов — не изученными.

Целью настоящей работы являлось изучение свойств водных дисперсий BND и выяснение природы устойчивости наночастиц. Свойства легированных бором наноалмазов изучены в сравнении со свойствами детонационных наноалмазов, очищенными от неалмазных фаз после синтеза в одинаковых условиях. Изучено влияние температуры на размер частиц, зависимость ζ -потенциала от pH, получена временная зависимость размера частиц в коллоидном растворе.

1. Экспериментальная часть

1.1. Метод синтеза и объекты исследования

Легированные бором наноалмазы были получены из органического прекурсора, 9-борабицикло[3.3.1]нонан димера, $C_{16}H_{30}B_2$ (Sigma Aldrich, 98%), при давлении 8–9 GPa и температуре 1250 °C в соответствии с ранее разработанной технологией синтеза [11]. Предполагается, что мостиковая структура sp^3 -гибридизированного углеродного каркаса и присутствие бора в углеродном цикле стимулируют зарождение и рост легированных бором наноалмазов в процессе пиролиза молекулярного прекурсора. Для создания высоких давлений и температур использовали камеру высокого давления тороид-15 (рис. 1). Исходное кристаллическое вещество прессовали в таблетки диаметром и высотой 4 mm, таблетки помещали в графитовую капсулу-нагреватель. Снаряженную капсулу размещали в контейнере из литографского камня (основа $CaCO_3$). Нагрев осуществляли пропусканием переменного тока через графитовые капсулу-нагреватель и токовводы. Графитовые токовводы изолировали от наковальни из твердого сплава (WC+Co) с помощью молибденовых дисков. Контроль температуры обеспечивали с помощью хромель-алюмелевой термо-

пары, размещенной на внешней стороне нагревателя на середине его высоты. Характерное время выдержки при высоких давлениях и температурах составляло 2 min. В отдельных экспериментах температуру синтеза варьировали в интервале от 1250 °C до 1400 °C, а время синтеза — от 0.5 до 5 min. Полученные образцы очищали от неалмазных фаз кипячением в течение около 6 h в смеси кислот H₂SO₄ и HNO₃ (3:1 по объему). Кислоту удаляли многократным промыванием дистиллированной водой, до тех пор, пока алмазы не переставали выпадать в осадок; pH-раствора составлял ≈ 2.5 (рис. 1, b). Образующийся раствор имеет интенсивно синий цвет, появление которого объясняется поглощением света, вызванного примесью бора в алмазной решетке [5]. В качестве эталона сравнения в сравнительном изучении синтезированных нами наноалмазов был выбран детонационный наноалмаз, примесь бора в котором не обнаруживается, а размер кристаллов составляет 4–5 nm. Поскольку предыстория детонационного наноалмаза оказывает существенное влияние на химическое состояние его поверхности [8], очистку шихты с детонационным наноалмазом осуществляли самостоятельно по унифицированной технологии. Шихта была получена детонацией смеси тротила и гексогена в соотношении 60/40 (РФЯЦ-ВНИИТФ, г. Снежинск). Концентрация наноалмазов в водных растворах составляла около 1 mg/ml.

Ультразвуковая обработка раствора проводилась на приборе Sonoplus ultrasonic homogenizer HD 2070.2 с наконечником MS 73 3 mm в диаметре. Длительность обработки составляла 5 min, удельная мощность 224 W/cm³.

1.2. Методы исследования

Средний размер наночастиц в растворе определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания), длина волны лазера 633 nm. Данные ДРС, полученные после предварительного термостатирования образцов при 25 °C, усредняли по пяти последовательным циклам измерений, каждый из которых, в свою очередь, был результатом автоматической обработки 10–20 „прогонов“. Обработку результатов и расчет среднего диаметра частиц проводили с помощью программного обеспечения прибора (Zetasizer Software 6.20).

Электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) определяли при 25 °C с помощью того же прибора, используя метод фазового анализа рассеянного света M3-PALS. Обработку результатов проводили в программе Zetasizer Software 6.20. Значение потенциала получали усреднением результатов в 5 последовательных циклов измерений, каждый из которых, в свою очередь, является результатом автоматической обработки 100 „прогонов“.

Дифрактограммы синтезированных образцов (без отмывки в кислотах) были получены в режиме „на просвет“ с использованием излучения CuK_{α1} на майларовом держателе образца (Imaging-plate Guinier camera G670) (Huber).

Эксперименты с ПЭМ проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения FEI Tecnai Osiris с полевой эмиссионной пушкой, работающей на ускоряющем напряжении 200 kV.

Для измерения спектров инфракрасного (ИК) поглощения, капля коллоидного раствора наноалмазов наносилась на подложку из ZnSe. ИК спектры измеряли с помощью ИК фурье-спектрометра (FTIR) Bruker Vertex 70, оснащенного ИК микроскопом Hyperion 2000, в спектральном диапазоне 4000–600 cm⁻¹, со спектральным разрешением 2 cm⁻¹.

Спектры комбинационного рассеяния (КРС) получали на очищенных образцах наноалмазов при комнатной температуре, для возбуждения спектров использовалась линия 488 nm Ar⁺-лазера. Для измерения спектров в геометрии „обратного рассеяния“ использовался спектрометр TriVista 555, оснащенный кремниевой ПЗС матрицей, охлаждаемой до температуры жидкого азота. Объектив 50x (NA = 0.50) микроскопа Olympus BX51 использовался для лазерной фокусировки и сбора сигнала. Спектральная ширина щели составляла менее 3 cm⁻¹. Во избежание перегрева образцов мощность лазера составляла меньше 0.5 mW.

2. Результаты исследований

2.1. Характеризация образцов методами РФА и ПЭМ

Характерная дифрактограмма синтезированных при 1250 °C образцов представлена на рис. 2, a. В синтезированном образце присутствуют примесные фазы разупорядоченного графита и нанокристаллического карбида бора. Средний размер кристаллов наноалмаза, оцененный по формуле Шеррера по алмазному пику (111), составляет значение 4.7 nm. Размер частиц, определенный по данным РФА, вполне соответствует толщине нанокристаллов, наблюдаемых на изображениях ПЭМ (рис. 2, b).

2.2. ИК спектроскопия

ИК спектры поглощения были получены на наноалмазах после очистки от примесных фаз в смеси кислот. Как для DND, так и для BND (рис. 3) ИК спектры показывают присутствие линий, характерных для алмазов с окисленной поверхностью.

Общими для двух спектров являются следующие особенности — широкий пик на 1000–1500 cm⁻¹, который может соответствовать валентному колебанию C–O–C, или деформационному колебанию O–H [12]. Природу пика около 1630 cm⁻¹ связывают с деформационной модой O–H, а природу пика на 1750 cm⁻¹ — с валентным колебанием C = O-группы [13]. Особенность на 2200 cm⁻¹ относится не к образцу, а к атмосферному CO₂, а в районе 3000 cm⁻¹ также связана либо с фоном

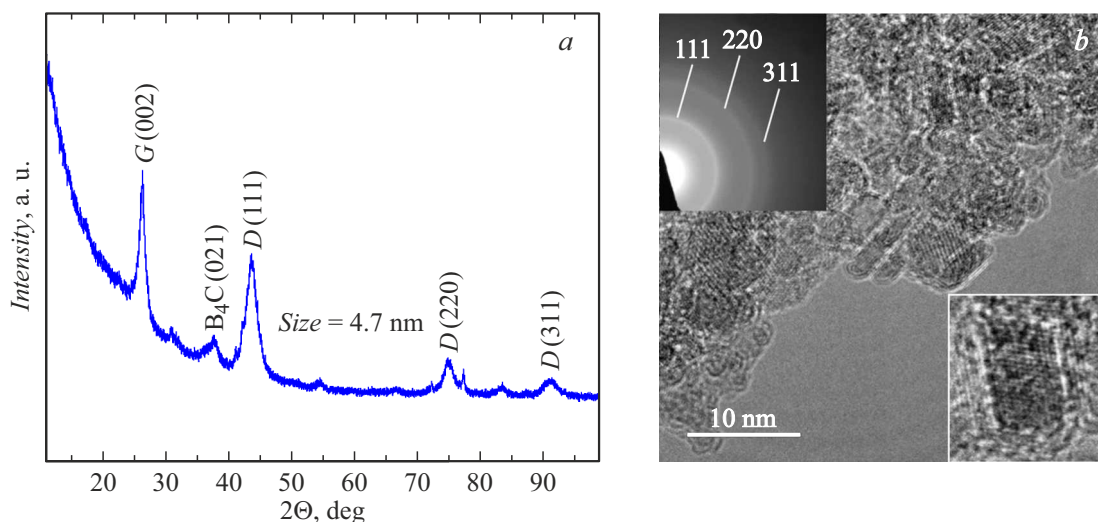


Рис. 2. *a* — характерная рентгеновская дифрактограмма синтезированных образцов; *b* — изображение образца, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии, на вставке представлена картина дифракции электронов.

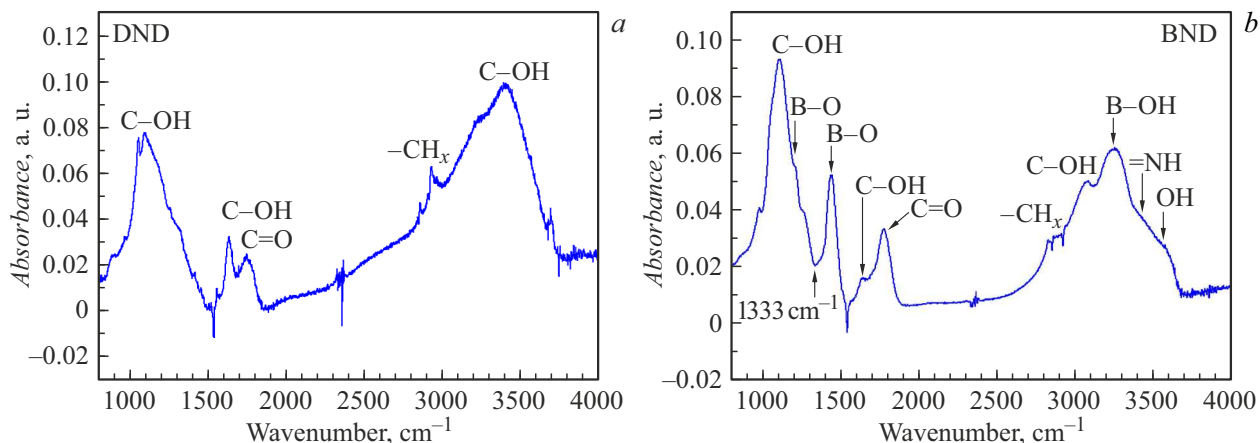


Рис. 3. Спектры ИК поглощения для: *a* — DND, *b* — BND.

от ZnSe, либо с валентными колебаниями $-\text{CH}_x$ [12]. Последний широкий пик на $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ относится к валентным $-\text{OH}$ -колебаниям [12,14].

Для BND обнаруживаются особенности, связанные с бором: ковалентная связь $\text{B}-\text{O}$ дает пики поглощения 3200 cm^{-1} (валентные колебания $\text{B}-\text{OH}$), 1195 , 1440 cm^{-1} [15,16].

Провал в ИК-спектре BND на частотах около 1333 cm^{-1} предположительно может быть связан с фанорезонансом рамановской моды алмаза с континуумом проводящих поверхностных состояний [17]. Также фанорезонанс наблюдался в ИК спектрах легированных бором алмазов, полученных методом CVD [18].

2.3. КРС спектроскопия

КРС спектр кристаллов после очистки в кислотах (рис. 4) убедительно показывает вхождение бора в решетку: на спектрах присутствуют пики 500 , 1000 ,

1220 , 1300 cm^{-1} , характерные для сильно легированных бором алмазов [19,20]. В отличие от спектров наноалмазов, синтезированных из галогенированных углеводородов под давлением [21], в спектрах не обнаруживаются пики, связанные с колебаниями связей $\text{C}-\text{H}$. Отсутствуют пики sp^2 углерода D и G , характерные для детонационных наноалмазов [14]. Смещение и уширение пика фона в центре зоны Бриллюэна 1330 cm^{-1} позволяет оценить концентрацию бора на уровне $3 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ [22,23].

2.4. Измерения ДРС

На рис. 5, *a* представлен спектр ДРС для BND, после отмывки кислотами и обработки ультразвуком, в сравнении с DND, обработанным таким же способом, при концентрации частиц 1 mg/ml . Приводятся данные распределения числа частиц, а также распределение интенсивности, которое пропорционально числу частиц

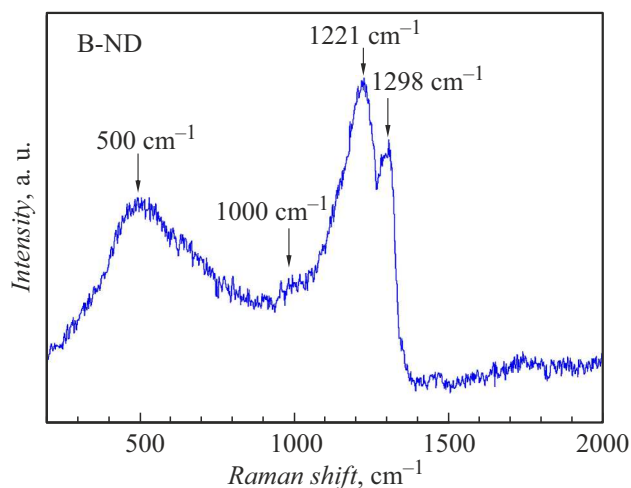


Рис. 4. КРС спектр легированных бором наноалмазов после очистки в кислотах, в котором присутствуют пики, характерные для примеси бора.

и размеру частиц в 6 степени, и поэтому может дать информацию о наличии фракции крупных частиц. Для сравнения размеров частиц на графиках указан параметр среднего гидродинамического размера частиц (обозначенный как *Z-average size*). Для наноалмазов со средним размером кристаллов 4 nm, оцененным из рентгенодифракционных данных, средний размер частиц BND по данным ДРС составляет 29 nm. Определение большего размера частиц в ДРС может быть связано с агрегацией частиц, с наличием сольватной оболочки, или с поликристалличностью частиц. Распределение размера по интенсивности не мономодальное — присутствуют фракции крупных агрегированных частиц больше 100 nm. Для DND средний размер, определяемый в ДРС, намного больше, при этом частицы быстро выпадают в осадок. В отличие от BND обработка кислотами DND в процессе очистки от неалмазных фаз не приводит к получению устойчивых коллоидных растворов. Измерения pH для всех образцов показывают присутствие остатков кислот, которые не удается полностью удалить очисткой в дистиллированной воде, большое значение проводимости порядка 10^{-3} S/cm, по-видимому, связано с присутствием остатков кислоты.

Электрокинетический потенциал позволяет количественно определять устойчивость коллоида — раствор считается устойчивым при условии, что ζ -потенциал больше 30 mV по абсолютному значению [24,25].

Таким образом, потенциал -40 mV свидетельствует об устойчивости раствора BND, при этом такая же обработка кислотами не позволила получить устойчивый раствор детонационного наноалмаза.

На рис. 5, *b* представлена зависимость устойчивости коллоидных растворов BND сразу после получения, спустя два месяца после получения, также сразу после обработки ультразвуком, и через месяц после обработки. Обработка ультразвуком позволяет увеличить электро-

кинетический потенциал, но удается лишь частично разбить агрегированные частицы — сохраняется пик больше 100 nm. При этом средний размер после ультразвуковой обработки увеличился. Через один месяц электрокинетический потенциал уменьшился на 5 mV по абсолютному значению, но он все еще больше 30 mV; увеличился пик крупных частиц больше 100 nm, но выпадение осадка не происходит. Таким образом, данные эксперимента свидетельствуют в пользу устойчивости коллоидной системы во времени.

На рис. 6, *a* представлено изменение электрокинетического потенциала и размера частиц при варьировании pH. Наблюдается стабильность системы в области pH 2.5–8, которая необходима для медицинских применений.

На рис. 6, *b* показано влияние температуры в интервале 25°C – 40°C . На графиках мы видим, что рост температуры приводит к уменьшению *Z*-среднего размера, определенного по интенсивности, но средний размер, определенный по числу частиц, растет при температурах 25°C – 35°C . Все изменения размеров частиц колеблются в пределах 10%, мы не видим резкого роста их гидродинамического диаметра, также выпадения осадка не происходит. Таким образом, метод ДРС не показывает агрегации частиц при увеличении температуры в исследуемом интервале, свидетельствуя о температурной устойчивости коллоидной системы на основе BND в важном для биологического применения интервале температур.

Распространенным недостатком, ограничивающим медицинское применение коллоидных наноалмазов, является агрегация наночастиц. Действительно, во всех экспериментах ДРС мы видим фракцию крупных частиц более 100 nm. При этом ультразвуковая обработка не приводит к исчезновению этой фракции. В [26] был предложен метод разделения частиц с помощью центрифугирования. В настоящей работе обработка коллоидных растворов на основе BND на центрифуге проводилась в течение 3 h на при ускорении 27530 g. На рис. 6, *c* приведены спектры ДРС до и после центрифугирования, из которых следует, что после такой обработки не удается полностью убрать крупные частицы, хотя соотношение размеров изменилось, при этом распределение интенсивности для самого интенсивного пика сместилось в область меньших размеров.

Кроме метода центрифугирования существуют и другие методы контроля размера частиц, например отжиг в кислородной атмосфере [27]. В случае НРНТ синтеза из 9BBN размер кристаллов может быть контролируемым изменением параметров синтеза, а именно температуры времени синтеза. Таким образом, данный метод позволяет сравнить устойчивость коллоидов для разных размеров кристаллов наноалмазов.

Чтобы получить кристаллы разных размеров, изменялись следующие параметры синтеза — температура и время выдержки. Образцы с размерами нанокристаллов 3.2, 4.0 и 4.7 nm были получены при температу-

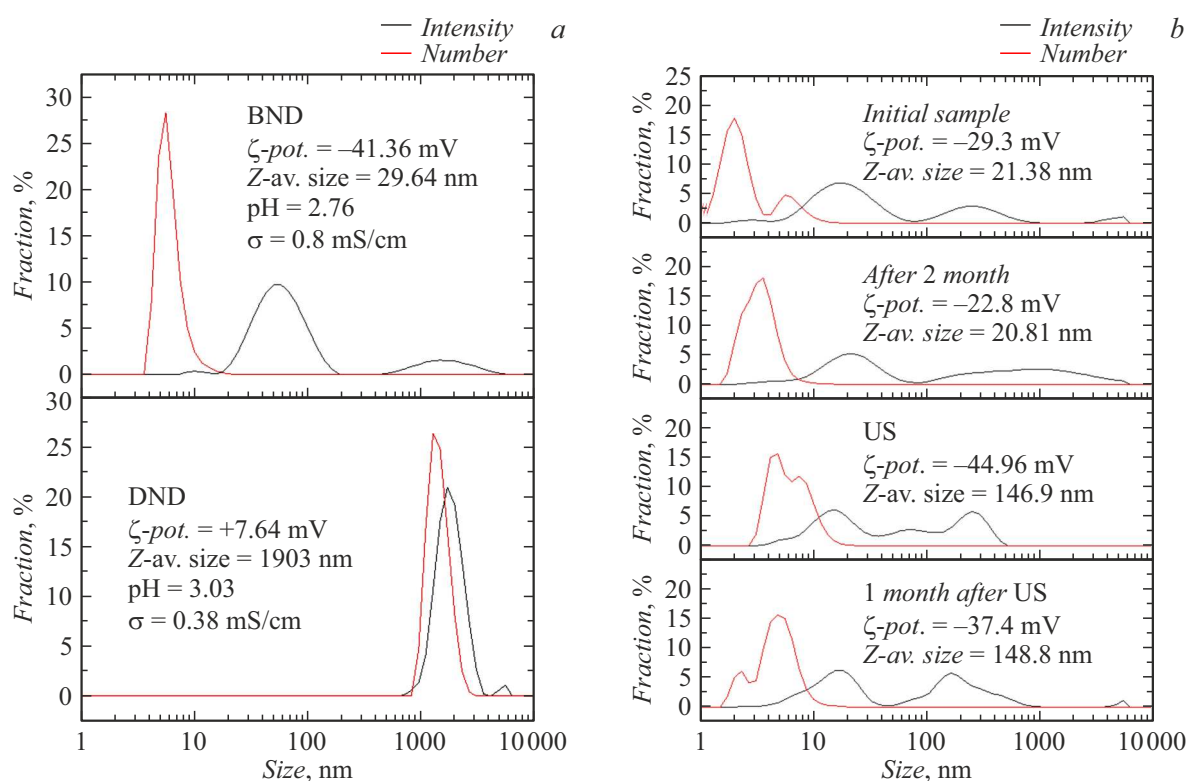


Рис. 5. Распределения ДПС BND: *a* — сравнение с DND, *b* — временная зависимость и обработка ультразвуком.

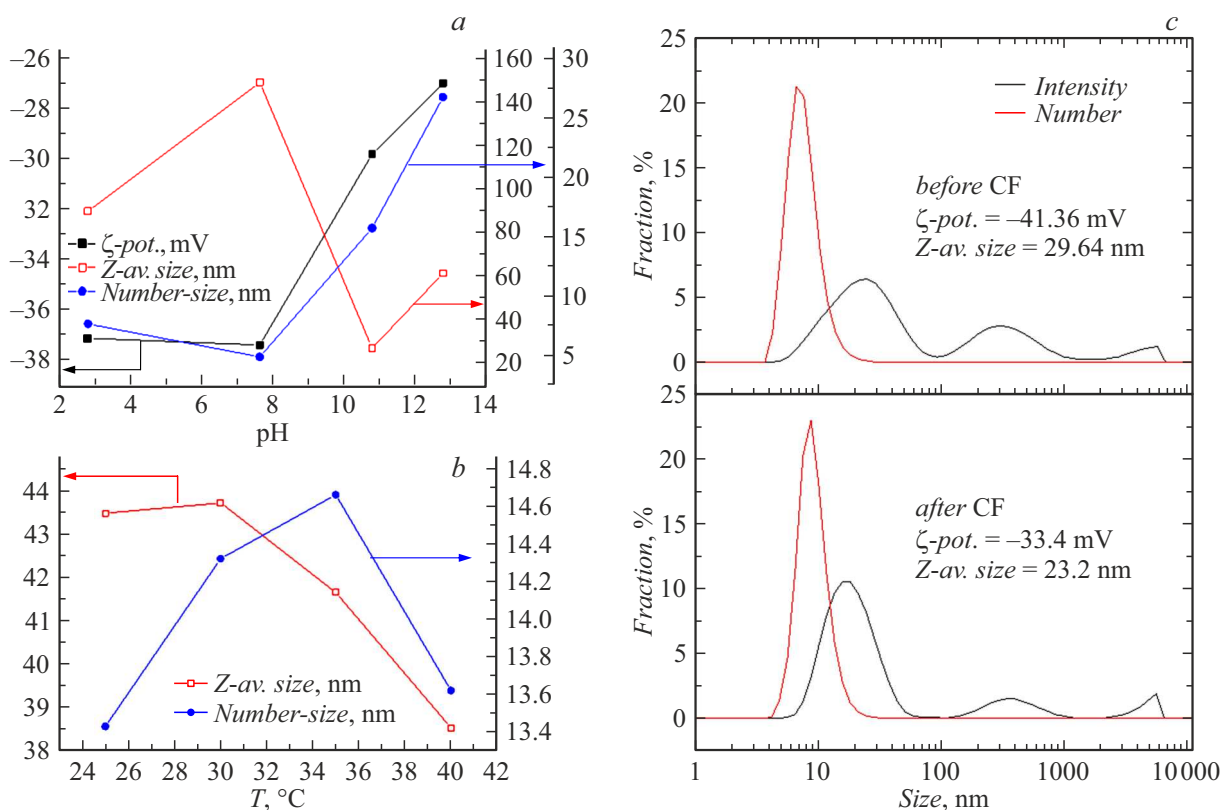


Рис. 6. *a* — зависимость размера и электрокинетического потенциала BND от pH, *b* — зависимость размера частиц от температуры, *c* — сравнение ДПС образца до и после обработки на центрифуге.

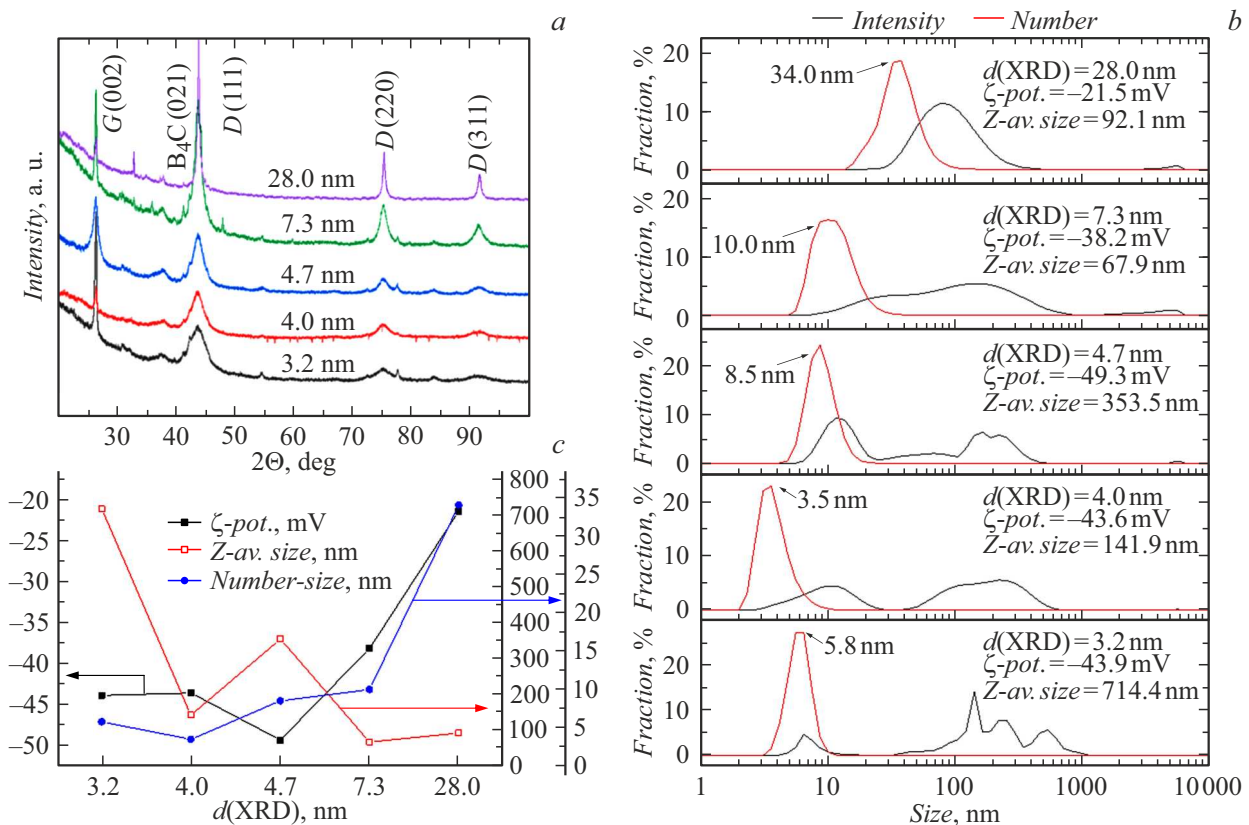


Рис. 7. *a* — данные РФА образцов BND разного размера, *b* — ДРС, *c* — сравнение свойств для разных размеров наночастиц.

ре 1250 °C, за время выдержки соответственно 0,5, 2 и 5 min. Образец с размером кристаллов 7,3 nm был получен при 1300 °C за время синтеза 2 min. Образец с размером кристаллов 28 nm был получен при 1400 °C, время синтеза составляло 2 min. Размер кристаллов был оценен с по формуле Шеррера по уширению рентгеновского дифракционного пика (111) алмаза, данные РФА представлены на рис. 7, *a*.

На рис. 7, *b* представлены данные ДРС для коллоидных растворов, полученных с использованием наноалмазов с разным размером кристаллов. На графиках также отмечен максимум распределения числа частиц, который позволяет отследить изменение размера фракции мелких частиц.

На рис. 7, *c* представлены данные по устойчивости коллоидных дисперсий с разным размером наночастиц. Проведено сравнение устойчивости в зависимости от размера, при этом значение ζ-потенциала больше 30 mV по абсолютному значению для наночастиц с размерами в интервале 3,2–7,3 nm, что соответствует коллоидной устойчивости. Увеличение размера до 28 nm дает неустойчивый раствор.

3. Обсуждение устойчивости системы

Из предыдущего опыта получения коллоидных растворов на основе DND следует, что их устойчивость зави-

сит от ряда факторов, основным из которых является функционализация алмазной поверхности. Окисленная поверхность является гидрофильной, и может образовывать коллоид благодаря наличию частичного отрицательного заряда на кислороде. При этом на устойчивость также влияет способ окисления поверхности, так как в зависимости от обработки могут образоваться разные кислородосодержащие группы [8,28]. Поверхность наноалмаза также часто содержит sp^2 -углеродные цепочки, именно с ними связано другое объяснение проводимости гидrogenизированных наноалмазов, которые также могут образовывать коллоиды [17,29].

В нашей работе электрокинетический потенциал частиц BND отрицателен, в первую очередь это может быть связано с образованием $-COOH$ -, $-OH$ -, $=O$ -групп на поверхности алмаза при отмывке кислотой [8].

Однако данный метод обработки поверхности не привел к образованию устойчивого коллоида для детонационного наноалмаза, его электрокинетический потенциал положителен и равен +7,64 mV. Этот результат согласуется с результатами, опубликованными в работе [28], где проведено сравнение разных способов отмывки DND, и использование смеси $H_2SO_4:HNO_3$ давало низкую устойчивость. ИК спектры DND не показывают наличие $-CH$ -групп, поэтому положительный ζ-потенциал DND может быть связан с наличием на поверхности ненасы-

ценных групп — хинонов, пиринов, или сопряженных sp^2 -углеродных цепочек [8].

Таким образом, сравнение с детонационным алмазом, обработанным таким же способом, обнаруживает влияние примесей бора на дзета-потенциал. В теоретических работах было показано, что примесям бора более выгодно находиться у поверхности [30,31], также они обладают зарядом, положительным или отрицательным в зависимости от их расположения — на заряд влияет близость к поверхности и ее кристаллографическая ориентация. В наших образцах содержание бора было определено на уровне $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что соответствует примерно каждому 50-му атому.

Находящийся на поверхности бор может взаимодействовать с молекулами воды, может происходить адсорбирование воды на примесь бора по донорно-акцепторному механизму с образованием связи В–О, видимой в ИК спектрах (рис. 3, *b*). Показано, что образование такой группы будет усиливать взаимодействие с молекулами воды с помощью водородных связей, таким образом поверхность станет более гидрофильной [32]. Влияние примесей бора на поверхность было экспериментально обнаружено для наночастиц кремния — показано изменение проводимости частиц в результате адсорбции большого количества молекул воды на связь В–О [33].

Интересно, что взаимодействие алмазной поверхности с водой также приводит к изгибу зон кристалла. При наличии кислорода на поверхности он создаст поверхностный уровень, который является донором [34]. Этот уровень отстоит от края валентной зоны на 1.7 eV, при этом в объеме кристалла расстояние до уровня Ферми составляет 0.9 eV — эта разница приводит к изгибу зон вверх, и под поверхностью образуется слой с избытком электронов. При этом разница в энергиях дополнительно увеличивается для наноалмаза [14]. Для легированного бором окисленного алмаза также может наблюдаться изгиб зон вверх, который приводит к появлению обедненного слоя дырок, что также усиливает гидрофильный характер поверхности [35]. Однако в настоящей работе мы не можем оценить, насколько сильно данный эффект будет влиять на устойчивость коллоида.

Таким образом, появление высокой устойчивости наночастиц BND к агрегации в водном растворе не может быть объяснено только лишь обработкой кислотами. Большое количество бора на поверхности усиливает гидрофильные свойства.

Интересным продолжением настоящей работы может быть исследование влияния наводороживания поверхности легированных бором наноалмазов. Было бы интересно проверить, возможно ли в этом случае образование устойчивого коллоидного раствора наноалмаза, легированного бором, или же перечисленные эффекты приведут к невозможности стабилизировать гидрогенизированные частицы.

Заключение

Показана возможность получения коллоидного раствора легированных бором наноалмазов, отличающегося высокой агрегативной устойчивостью, определенной с помощью измерений электрокинетического потенциала. Высокую устойчивость мы объясняем не только наличием на поверхности $-\text{COOH}$ -, $-\text{OH}$ -, $=\text{O}$ -групп вследствие кислотной обработки, но также и присутствием примеси бора, концентрация которого была определена по спектрам КРС и составляла $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Примесь бора также находится на поверхности, что проявляется в образовании связи В–О, обнаруженной в спектрах ИК поглощения. В соответствии с данными литературы наличие такой группы приводит к усилению гидрофильности поверхности и повышению устойчивости раствора. Наши эксперименты по исследованию свойств данной системы показывают, что она остается стабильной при изменении pH в интервале 2.5–8, при этом изменение температуры в интервале 25°C – 40°C не влияет на размер частиц и не вызывает процесса их агрегации. Проведено сравнение устойчивости систем с разным размером частиц, показана устойчивость частиц с размерами в интервале 3.2–7.3 nm.

Благодарности

Эксперименты по измерению ДРС спектров выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ № 24-12-00037, <https://rscf.ru/en/project/24-12-00037/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Muzyka, J. Sun, T.H. Fereja, Y. Lan, W. Zhang, G. Xu. *Anal. Methods*, **11** (4), 397 (2019). DOI: 10.1039/C8AY02197J
- [2] Z. Liu, S. Baluchová, B. Brocken, E. Ahmed, P. Pobedinskas, K. Haenen, J.G. Buijnsters. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15** (33), 39915 (2023). DOI: 10.1021/acsmi.3c04824
- [3] J.X. Qin, X.G. Yang, C.F. Lv, Y.Z. Li, K.K. Liu, J.H. Zang, X. Yang, L. Dong, C.X. Shan. *Mater. Des.*, **210**, 110091 (2021). DOI: 10.1016/j.matdes.2021.110091
- [4] A.M. Verval, S.A. Burikov, A.M. Scherbakov, O.S. Kudryavtsev, N.A. Kalyagina, I.I. Vlasov, E.A. Ekimov, T.A. Dolenko. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **6** (8), 4446 (2020). DOI: 10.1021/acsbiomaterials.0c00505

- [5] S. Heyer, W. Janssen, S. Turner, Y.G. Lu, W.S. Yeap, J. Verbeeck, K. Haenen, A. Krueger. *ACS Nano*, **8** (6), 5757 (2014). DOI: 10.1021/nn500573x
- [6] T. Kondo, T. Kato, K. Miyashita, T. Aikawa, T. Tojo, M. Yuasa. *J. Electrochem. Soc.*, **166** (8), A1425, (2019). DOI: 10.1149/2.0381908jes
- [7] T. Kondo. *Chem. Lett.*, **50** (4), 733 (2021). DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100891
- [8] N. Gibson, O. Shenderova, T.J.M. Luo, S. Moseenkov, V. Bondar, A. Puzyr, K. Purtov, Z. Fitzgerald, D.W. Brenner. *Diamond Relat. Mater.*, **18** (4), 620 (2009). DOI: 10.1016/j.diamond.2008.10.049
- [9] C. Bradac, I.D. Rastogi, N.M. Cordina, A. Garcia-Bennett, L. Brown. *J. Diamond Relat. Mater.*, **83**, 38 (2018). DOI: 10.1016/j.diamond.2018.01.022
- [10] A.T. Dideikin, A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova, P.N. Brunkov, M. Brzhezinskaya, V.Y. Davydov, V.S. Levitskii, S.V. Kidalov, Yu.A. Kukushkina, D.A. Kirilenko, V.V. Shnitov, A.V. Shvidchenko, B.V. Senkovskiy, M.S. Shestakov, A.Y. Vul. *Carbon*, **122**, 737 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.07.013
- [11] E.A. Ekimov, O.S. Kudryavtsev, S. Turner, S. Korneychuk, V.P. Sirotinkin, T.A. Dolenko, A.M. Vervalde, I.I. Vlasov. *Phys. Status Solidi (A)*, **213** (10), 2582 (2016). DOI: 10.1002/pssa.201600181
- [12] S. Stehlik, T. Glatzel, V. Pichot, R. Pawlak, E. Meyer, D. Spitzer, B. Rezek. *Diamond Relat. Mater.*, **63**, 97 (2016). DOI: 10.1016/j.diamond.2015.08.016
- [13] O. Shenderova, A.M. Panich, S. Moseenkov, S.C. Hens, V. Kuznetsov, H.M. Vieth. *J. Phys. Chem. C*, **115** (39), 19005 (2011). DOI: 10.1021/jp205389m
- [14] D. Miliarieva, A.S. Djoumessi, J. Čermák, K. Kolářová, M. Schaal, F. Otto, E. Shagieva, O. Romanyuk, J. Jirí Pangrác, J. Kulček, V. Nádaždy, S. Stehlík, A. Kromka, H. Hoppe, B. Rezek. *Nanoscale Adv.*, **5** (17), 4402 (2023). DOI: 10.1039/D3NA00205E
- [15] Y. Andriani, J. Song, P.C. Lim, D.H.L. Seng, D.M.Y. Lai, S.L. Teo, J. Kong, X. Wang, X. Zhang, S. Liu. *Ceram. Int.*, **45** (4), 4909 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.11.190
- [16] M.N. Mirzayev. *Int. J. Mod. Phys. B*, **34** (18), 2050160 (2020). DOI: 10.1142/S021797922050160X
- [17] E. Ekimov, A.A. Shiryayev, Y. Grigoriev, A. Averin, E. Shagieva, S. Stehlik, M. Kondrin. *Nanomater.*, **12** (3), 351 (2022). DOI: 10.3390/nano12030351
- [18] J.W. Ager III, W. Walukiewicz, M. McCluskey, M.A. Plano, M.I. Landstrass. *Appl. Phys. Lett.*, **66** (5), 616 (1995). DOI: 10.1063/1.114031
- [19] F. Pruvost, E. Bustarret, A. Deneuve. *Diamond Relat. Mater.*, **9** (3-6), 295 (2000). DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00241-1
- [20] V. Mortet, A. Taylor, Z.V. Živcová, D. Machon, O. Frank, P. Hubík, D. Tremouilles, L. Kavan. *Diamond Relat. Mater.*, **88**, 163 (2018). DOI: 10.1016/j.diamond.2018.07.013
- [21] E.A. Ekimov, S.G. Lyapin, Y.V. Grigoriev, I.P. Zibrov, K.M. Kondrina. *Carbon*, **150**, 436 (2019). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.05.047
- [22] V. Mortet, Z.V. Živcová, A. Taylor, M. Davydová, O. Frank, P. Hubík, J. Lorincik, M. Aleshin. *Diamond Relat. Mater.*, **93**, 54 (2019). DOI: 10.1016/j.diamond.2019.01.028
- [23] *Raman Analysis Tool*. <https://ramantool.pythonanywhere.com/>
- [24] T.M. Riddick. *Zeta-Meter Operating Manual zm-75* (Zeta-Meter, Inc., NY, 1968)
- [25] J.D. Clogston, A.K. Patri. *Zeta Potential Measurement*. In: *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery. Methods in Molecular Biology*, ed. by E. Scott, McNeil (New Jersey, Humana Press, 2011), v. 697, p. 63–70. DOI: 10.1007/978-1-60327-198-1_6
- [26] S. Stehlik, M. Varga, M. Ledinsky, V. Jirasek, A. Artemenko, H. Kozak, L. Ondic, V. Skakalova, G. Argentero, T. Pennycook, J.C. Meyer, A. Fejfar, A. Kromka, B. Rezek. *J. Phys. Chem. C*, **119** (49), 27708 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05259
- [27] S. Stehlik, M. Varga, M. Ledinsky, D. Miliarieva, H. Kozak, V. Skakalova, C. Mangler, T.J. Pennycook, J.C. Meyer, A. Kromka, B. Rezek. *Sci. Rep.*, **6** (1), 38419 (2016). DOI: 10.1038/srep38419
- [28] A.П. Кошчев. *Росс. хим. журн.*, **52** (5), 88 (2008). [A.P. Koshchev. *Russ. J. General Chem.*, **79** (9), 2033 (2009). DOI: 10.1134/S1070363209090357]
- [29] T. Petit, H.A. Girard, A. Trouvé, I. Batonneau-Gener, P. Bergonzo, J.C. Arnault. *Nanoscale*, **5** (19), 8958 (2013). DOI: 10.1039/C3NR02492J
- [30] A.S. Barnard, M. Sternberg. *Diamond Relat. Mater.*, **16** (12), 2078 (2007). DOI: 10.1016/j.diamond.2007.05.011
- [31] A.S. Barnard, M. Sternberg. *J. Phys. Chem. B*, **110** (39), 19307 (2006). DOI: 10.1021/jp0634252
- [32] C.A. Latorre, J.P. Ewen, D. Dini, M.C. Righi. *Carbon*, **171**, 575 (2021). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.09.044
- [33] M. Sasaki, S. Kano, H. Sugimoto, K. Imakita, M. Fujii. *J. Phys. Chem. C*, **120** (1), 195 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05604
- [34] J. Shirafuji, T. Sugino. *Diamond Relat. Mater.*, **5** (6-8), 706 (1996). DOI: 10.1016/0925-9635(95)00415-7
- [35] Z. Futera, T. Watanabe, Y. Einaga, Y. Tateyama. *J. Phys. Chem. C*, **118** (38), 22040 (2014). DOI: 10.1021/jp506046m