

纳米金刚石分散方法研究进展

赵 轩¹⁾, 廖燕玲¹⁾, 黄耀杰¹⁾, 汤宏群²⁾, 伍尚华¹⁾, 张凤林¹⁾✉

1) 广东工业大学机电工程学院, 广州 510006 2) 广西大学广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 南宁 530004

✉通信作者, E-mail: zhangfl@gdut.edu.cn

摘 要 纳米金刚石具有金刚石和纳米材料的双重特性, 由于心部-表面的 sp^3/sp^2 杂化结构以及丰富的表面悬键和官能团, 使其在研磨抛光、减磨润滑、复合材料强化、药物载体、荧光吸收等领域有着广阔的应用前景。纳米金刚石多以数百纳米尺度的颗粒团聚, 需要采用各种手段和方法分散至不同的液相体系中加以应用。本文对国内外纳米金刚石分散方法进行了总结, 研究和分析了机械法、无机化学法、高能量场处理法以及表面有机化学改性法等分散手段的原理及特点。

关键词 纳米金刚石; 分散; 机械法; 无机化学法; 高能量场处理; 表面有机化学改性

分类号 TG732

Research progress on dispersion method for nanodiamond

ZHAO Xuan¹⁾, LIAO Yan-ling¹⁾, HUANG Yao-jie¹⁾, TANG Hong-qun²⁾, WU Shang-hua¹⁾, ZHANG Feng-lin¹⁾✉

1) School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

2) Guangxi Key Laboratory of Processing for Nonferrous Metals and Featured Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China

✉Corresponding author, E-mail: zhangfl@gdut.edu.cn

ABSTRACT Nanodiamond has the dual characteristics of the diamond and the nano-materials. Due to the sp^3/sp^2 hybrid structure of core and surface and the abundant surface dangling bonds and functional groups, the nanodiamond shows the broad application in the fields of lapping and polishing, antifriction and lubrication, composite material reinforcement, drug delivery, and fluorescence absorption. The nanodiamond particles agglomerate in hundreds of nanometers and need to be dispersed into the different liquid phase systems by various means. The research on the dispersion methods of the nanodiamond was summarized at home and abroad in this paper, and the principle and characteristics of the dispersion methods as the mechanical method, the inorganic chemical method, the high energy field treatment, and the surface organic chemical modification were analysed.

KEY WORDS nanodiamond; dispersion; mechanical method; inorganic chemical method; high energy field treatment; surface organic chemical modification

纳米金刚石是平均粒径为纳米尺度的金刚石粉末^[1]。1963年, 苏联科学家首次通过爆炸法制备出纳米金刚石(nanodiamond, DND)^[2]。研究人员同时研究了其他一些纳米金刚石合成方法, 比如高能

球磨破碎^[3]、激光合成^[4]、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)^[5]、石墨离子辐射^[6]、碳洋葱电子辐照^[7]等, 但是到目前为止, 爆炸合成法仍然是纳米金刚石工业化制备的最主要方法。爆炸法

收稿日期: 2019-08-16

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2019080009; <http://pmt.ustb.edu.cn>

制备的纳米金刚石颗粒是由 sp^3 碳构成的金刚石核组成的多面体，多面体表面部分覆盖 sp^2 碳或非晶碳，如图 1 所示，其中 sp^2 碳或非晶碳悬键及官能团易与其他原子相结合，使纳米金刚石表现出很高的化学活性^[8]。纳米金刚石的这种微观结构、表面和内聚状态使其在研磨抛光、减磨润滑、纳米增强复合材料、生物医疗（蛋白分离、生物标记、药物载体）等领域有广泛的应用前景^[9-10]。但也正是由

于纳米金刚石的这种表面状态，使得纳米金刚石多以较大颗粒的硬团聚体存在，多以数百纳米或更大尺寸团聚，难以分散到不同体系的液相中，这也很大程度上影响了纳米金刚石的进一步应用^[11]。本文对国内外纳米金刚石分散方法和相关机理进行了总结，对比了机械法、无机化学法、高能量场处理法以及表面有机化学改性法的分散原理及分散特点，并对纳米金刚石分散技术的发展进行展望。

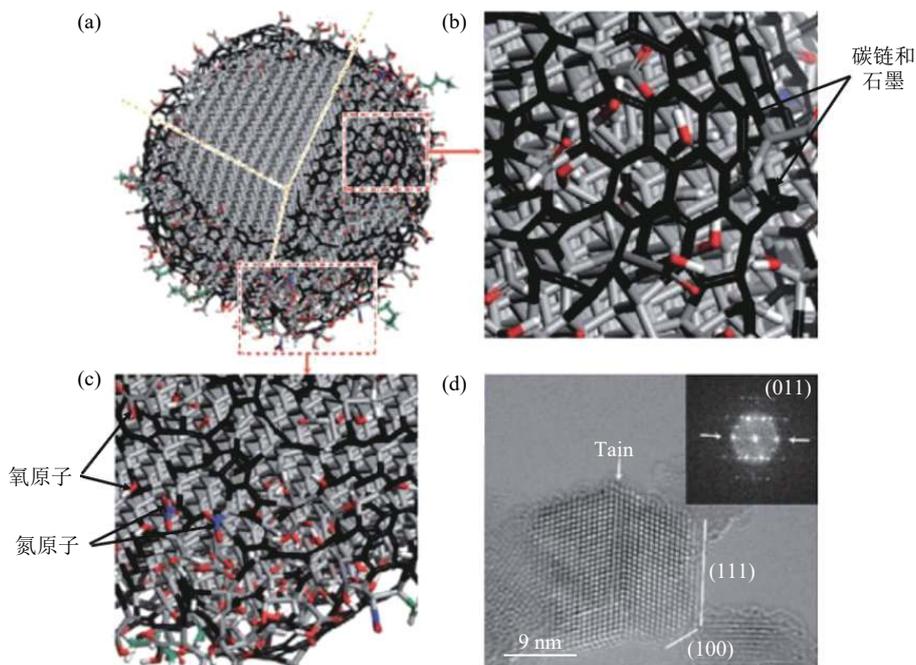


图 1 单个纳米金刚石颗粒结构示意图：(a) 氧化纯化后单个粒径约 5 nm 的纳米金刚石结构；(b) sp^2 碳形成链和石墨斑；(c) 纳米金刚石表面原子含氧官能团；(d) 由高度有序金刚石核心组成的纳米金刚石^[8]

Fig.1 Structure schematic diagram of the single nanodiamond particle: (a) the single nanodiamond structure with the particle size of 5 nm after oxidative purification; (b) the sp^2 carbon chains and the graphitic patches; (c) the oxygen-containing groups on the atom surfaces of nanodiamond; (d) the nanodiamond made up of the highly ordered diamond core^[8]

1 机械分散法

1.1 高能球磨分散

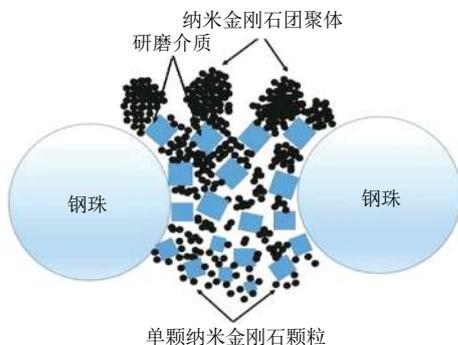
高能球磨是机械法中最常见的一种方法，如表 1 所示，球磨介质不同，分散效果也有一定的差异。Kruger 等^[12]用 $\phi 0.1$ mm 的 SiO_2 微珠研磨制得纳米金刚石粉体，最终得到平均粒径为 5.3 nm 的纳米金刚石悬浮液，并形成了稳定、浓稠、深色的胶体溶液。Ozawa 等^[13]通过微珠辅助超声球磨法用 $\phi 20$ μm 的 ZrO_2 微珠经 100 min 球磨，使最初粒径为 200 nm 左右的纳米金刚石达到 4~5 nm 粒径。研究表明，二甲基亚砜（DMSO）作为纳米金刚石溶剂相比纯水更有效；这是因为二甲基亚砜是一种氢键破坏剂，可以在微珠球磨的同时，有效破坏单

个纳米金刚石颗粒表面及内部的氢键，从而减少纳米金刚石的团聚。Eidelman 等^[14]通过 ZrO_2 微珠辅助球磨后得到粒径约为 4 nm 的纳米金刚石黑色胶体。Eidelman 认为，通过 ZrO_2 颗粒的碰撞可以去除纳米金刚石表面大部分的 sp^2 碳，使 sp^2/sp^3 比例有效减小，再辅助超声处理，超声波产生的震荡可使团聚体进一步破碎，并且溶胶的颜色会变得更深。Pentecost 等^[15]采用了糖-盐辅助球磨，球磨过程结束时，可得到平均粒径小于 10 nm 的纳米金刚石悬浮液，如图 2 所示。由图可知，糖-盐等结晶粉末作为研磨介质与纳米金刚石原粉一起进行球磨能破碎纳米金刚石团聚体，同时，研磨介质破碎的小颗粒可以将由纳米金刚石团聚体破碎形成的纳米金刚

表 1 高能球磨分散纳米金刚石技术

Table 1 Dispersion method of the nanodiamond by high energy ball mill

方法	研磨介质	介质尺寸 / μm	纳米金刚石与研磨介质质量比	超声功率 / W	后处理	纳米金刚石直径 / nm
搅拌介质研磨 ^[12]	SiO ₂	100	—	400	过滤、离心	5~6
微珠辅助超声研磨 (BASD) ^[13]	ZrO ₂	20	(0.05~0.50):7	400	NaOH或HCl清洗	4~5
微珠辅助球磨 ^[14]	ZrO ₂	31.8±2.4	—	500	过滤、离心	4
盐辅助研磨 ^[15]	NaCl	—	1:7	—	HCl清洗并调节 pH至11	<10
盐辅助超声研磨 (SAUD) ^[16]	NaCl	—	2.5:100.0	150	两次洗涤、离心	5~10
介质辅助研磨 ^[17]	NH ₄ HCO ₃ , NaCl	—	1:4:4	400	100 °C热处理10 h 除去水分	100

图 2 糖-盐辅助球磨分散纳米金刚石示意图^[15]Fig.2 Schematic diagram of the sugar-salt assisted ball milling for the dispersion of nanodiamonds^[15]

石颗粒包围,防止它们再次团聚,达到稳定分散纳米金刚石的效果。

1.2 超声辅助分散

王沛等^[18]研究了超声时间和分散剂对纳米金刚石颗粒分散性能的影响。研究发现,随着超声波时间的延长,纳米金刚石抛光液中磨料平均粒径有明显下降的趋势;在超声波功率为 650 W、超声时间为 240 min 条件下,加入一种新型分散剂 (STH) 可以得到平均粒径为 167.4 nm 的稳定纳米金刚石分散体系。曹瑞军等^[19]认为超声辅助分散的原理是超声波的空化作用所产生的局部高温高压可以加快水分子的蒸发,防止氢键形成,另外,超声空化作用所产生的冲击波和微射流具有粉碎团聚的作用,可以使已经形成的团聚体破碎,同时超声波的搅拌作用可以使形成的胶粒充分分散。但单一的超声分散无法保证悬浮液的长期稳定性,并且对超声温度和功率有着较高的要求。李颖等^[20]研究了超声波分散时间对纳米金刚石分散效果的影响。研究

发现,随着超声波分散时间的增加,粒子的平均粒径减小,但超声分散超过一定时间后,粒径变化不明显,这些差别可能归结于超声温度的影响,导致对粒子团聚破坏程度的不同,从而引起粒径存在的差异。若超声波时间过长,反而会引起粒子的二次团聚。

1.3 高速离心分散

Aleksenskiy 等^[21]研究发现,在高速离心力作用下,水压使水渗透到纳米孔中,破坏纳米金刚石团聚体,促进了纳米金刚石的分散,但离心速度低于 3000 r·min⁻¹ 的效果不明显。关波^[22]将氧化修饰的纳米金刚石分散在水中,纳米金刚石颗粒表面基团电离形成的双电层起到稳定水溶胶的作用。在高速离心过程中,由于纳米金刚石颗粒大小、质量均不相同,在水中悬浮的稳定性也不同,小粒径比大粒径颗粒的悬浮稳定性高,从而可以通过控制离心力的大小来控制离心后上层液中纳米金刚石的粒径,分离制备出不同粒径的稳定的纳米金刚石水溶胶,其中离心速度 8000 r·min⁻¹ 可制得粒径在 10 nm 左右的纳米金刚石水溶胶。

2 无机化学法

无机化学法是利用酸洗、氢化退火、氧化退火等工艺步骤去除纳米金刚石表面的金属化合物和非金刚石碳,包括石墨和无定形碳^[21-24]。

2.1 酸洗

Aleksenskiy 等^[21]发现纳米金刚石中的铁污染增加了团聚颗粒尺寸并降低了纳米金刚石悬浮液的稳定性。研究发现,通过多次盐酸处理,去离子水反复清洗,并经氢气退火和空气氧化,最终获得的

悬浮液平均粒度 75 nm，如图 3 所示，团聚体中存在着 COO-Fe-COO 键，通过化学法处理去除杂质铁，处理后的纳米金刚石表面形成酸性（羧基）-COOH 双电子层，减少纳米金刚石颗粒之间的团聚。

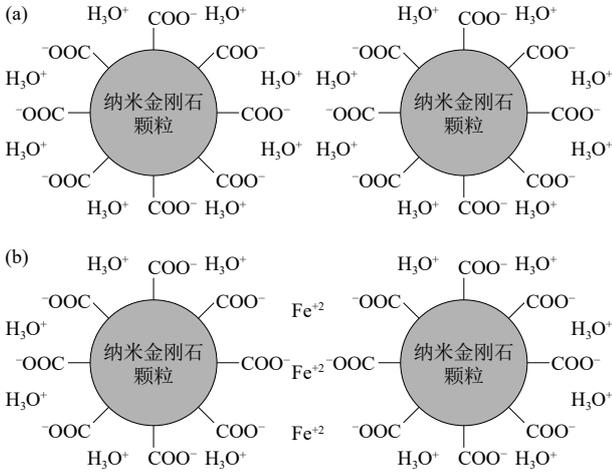


图 3 酸洗纳米金刚石示意图：(a) 纳米金刚石颗粒表面的羧基-COOH 双电层；(b) 纳米金刚石颗粒在 Fe²⁺作用下连接单个颗粒形成的桥接引起团聚^[21]

Fig.3 Schematic diagram of the acid pickling for the dispersion of nanodiamonds: (a) the double electric layer formation of carboxyl-COOH at the nanodiamond particle surface; (b) the agglomeration by bridge bonding in the presence of iron ions of the nanodiamond particle^[21]

Pedroso-Santana 等^[23]将硫酸和硝酸以体积比 3:1 混合，Liu 等^[24]将浓硫酸和浓硝酸以体积比 9:1 混合，分别对纳米金刚石羧化处理，均能获得尺寸 ≤100 nm 的羧化纳米金刚石。Kruger 等^[25]认为纳米金刚石颗粒和团聚体的表面均覆盖着各种官能团，包括羧基、内酯、酮和羟基，如图 4 所示，这些官能团分布的不均匀性阻碍了对原始爆炸金刚石颗粒的表面功能化^[26]，用浓 HNO₃、H₂SO₄ 或 HClO₄ 有助于纳米金刚石分散在不同的溶剂中。

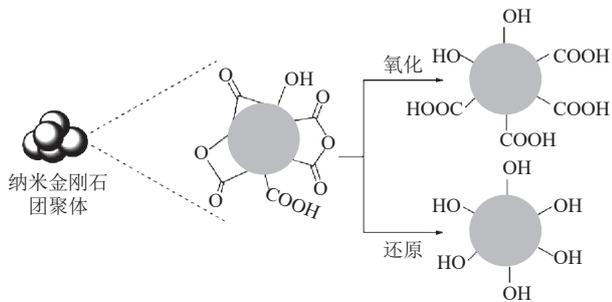


图 4 氧化或还原对纳米金刚石表面官能团的影响^[25]

Fig.4 Effect of oxidation or reduction on the functional groups at the nanodiamond surface^[25]

2.2 氢化退火

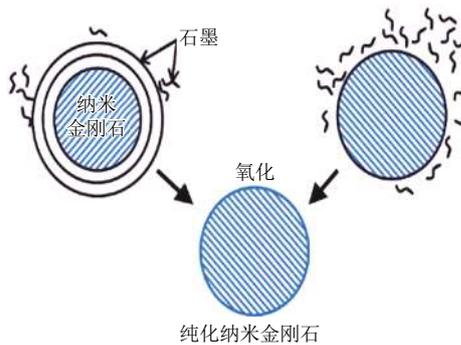
Williams 等^[27]采用氢化退火分散纳米金刚石，相对于未经处理的纳米金刚石粉末，氢化后纳米金刚石粉末在整个 pH 范围内具有 Zeta 正电位，分析原因是氢气对含氧基团的还原作用形成了 -CH₂ 等基团，这对纳米金刚石的分散产生了积极作用。Tsubota 等^[28]将酸洗、氢化后的纳米金刚石与不饱和和酸反应，认为氢化处理后的纳米金刚石更有利于与蛋白质的结合。Myllymäki 和 Helsinki^[29]发现，通过在氢气气氛下加热纳米金刚石颗粒可以得到带高电位的氢化纳米金刚石粉末，并分散到不同的溶剂中，对纳米金刚石粉末分散的稳定性有着积极作用，可以得到平均粒径为 20 nm 左右的均匀悬浮液。

2.3 氧化退火

氧化退火是在纳米金刚石上引入含氧表面基团的一种分散方式，对纳米金刚石的解聚有着积极作用^[30]。表 2 所示为温度和时间对纳米金刚石氧化退火的影响，如表所示，不同温度和时间对纳米金刚石悬浮液的分散效果有所不同。Osswald 等^[31]发现，当使用 375~450 °C 之间的温度氧化时，可以选择性地除去非金刚石碳，避免金刚石的损失，结果如图 5 所示。氧化处理可以除去纳米金刚石表面的 -CH₂ 和 -CH₃ 基团，而 -OH 基团的增加有利于纳米金刚石在溶剂中的分散。虽然最佳氧化温度可能受样品组成和实验条件的影响，但本研究发现 400~430 °C 范围内的温度对纳米金刚石分散最有利。Gaebel 等^[32]通过实验发现，在 600 °C 氧化退火 2 h 可以有效减小纳米金刚石的粒径。不同氧化温度将不同材料从纳米金刚石表面去除或蚀刻，依次包括水、物理吸附的有机杂质、sp² 无定形碳和石墨，最后去除或刻蚀的是纳米金刚石的 sp³ 相。研究认为，氧化处理是通过减少纳米金刚石中 sp² 来对 sp²/sp³（石墨-金刚石）比例进行调控，这有利于纳米金刚石的解聚。

表 2 纳米金刚石氧化退火工艺

Table 2 Oxidation annealing process of the nanodiamonds			
氧化温度 / °C	氧化时间 / h	纳米金刚石直径 / nm	参考文献
420	12.0	20.0	[33]
425	1.5	22.8	[34]
450	1.0	75.0	[21]
450	2.0	50.0	[35]
350~450	1.0	30.0~80.0	[36]
500	1.0	50.0~100.0	[37]
600	2.0	76.0	[32]

图 5 纳米金刚石氧化退火示意图^[31]Fig.5 Schematic diagram of the nanodiamond oxidation annealing^[31]

3 高能量场法

与其他方法相比, 等离子体、激光等高能量场的特征在于其可提供复杂的物理化学环境^[38], 这对纳米金刚石的解团聚有着十分积极的作用。

3.1 等离子体辅助分散

等离子体辅助分散纳米金刚石技术可以通过简单的大气压等离子体处理在几分钟内进行纳米金刚石表面改性^[37]。不同等离子体作用所得到纳米金刚石悬浮液的分散效果如表 3 所示, 其中 Mohan 等^[38]和 Chang 等^[39]采用等离子体刻蚀法将球磨粉碎法制备的纳米金刚石粉未经 He 离子辐照、800 °C 退火和 450 °C 氧化, 并在强酸中处理去除表面石墨, 再经去离子水充分洗涤和过量酸超声离心后, 分别得到平均粒径为 19 nm 和 11 nm 的稳定悬浮的含纳米金刚石粉上清液。Gibson 等^[40]使用氧气和氮气等离子体进行等离子体处理, 使纳米金刚石颗粒的尺寸减小大约 10%~20%, 这是因为在使用氧等离子体处理时, 含氧基团使得样品表面发生了氧化, 从而引起纳米金刚石局部带电区域降低, 整体表现出正 zeta 电位, 有利于纳米金刚石悬浮液的稳定。Kozak 等^[41]提出了一种新方法, 通过直接将水溶液暴露于射频 (RF) 等离子体或激光辐射 (LI) 等离子体的方式对纳米金刚石进行表面改性。研究发现, 通过爆轰法得到的纳米金刚石或高压高温过程产生的纳米金刚石的表面化学性能主要由 -COOH 和 C-O-C 基团控制, 射频等离子体或激光辐射等离子体处理均导致爆轰纳米金刚石 sp² 壳的去除和表面对 C-O-C 基团的氧化, 射频可使 C-O-C 基团还原, 转化为 C-OH 和 C-H 部分, 得到平均粒径为 18~20 nm 的纳米金刚石悬浮液。

3.2 激光辅助分散

张泰平^[44]采用毫秒激光烧蚀法对纳米金刚石

表 3 不同等离子体辅助分散纳米金刚石

Table 3 Different plasma assisted dispersion of the nanodiamonds

等离子体	纳米金刚石直径 / nm	参考文献
N ₂	125	[40]
He	19、11	[38-39]
H ₂	16	[42]
射频/激光辐射	18~20	[41]
CF ₄	400	[43]

进行辅助分散, 先采用硝酸回流的方式在纳米金刚石表面引入 -OH 和 -COOH 等亲水基团, 从而提高碳纳米材料在水中的分散性, 再进行激光辅助处理, 得到平均粒径为 4~5 nm 的纳米金刚石悬浮液。研究发现, 经过激光烧蚀的纳米金刚石表面的 O 元素质量分数有所下降, 由原料样品的 7.8% 下降到了 6.6%, 但 C、O 两种元素的化学状态并没有发生改变, 这表明经过激光烧蚀, 纳米金刚石表面的含 O 化学基团减少了。由于纳米金刚石团聚的一个主要原因就是金刚石颗粒间形成共价键, 这些共价键大部分都是含 O 元素的, 而实验得到的纳米金刚石表面 O 元素的减少可能是因为纳米金刚石颗粒间的共价键减少所导致的。因此研究者认为激光烧蚀过程极可能破坏了纳米金刚石颗粒间的共价键, 有利于纳米金刚石在水基溶液中的分散。

4 表面有机化学改性

纳米金刚石表面的主要元素为 C、H、O, 主要官能团有羧基、羟基、氨基和烃类基团^[45]。表面有机化学改性法是提高纳米金刚石颗粒与各种基质的相容性的常用且有效的方法之一^[46]。表面有机化学改性辅助分散纳米金刚石的方法目前主要有芳基化 (芳枝化)、硼烷还原、磺基化-金刚石、光接枝化 (Photografting) 等。

4.1 芳基化 (芳枝化)

Liang 等^[46]采用芳基化 (真空退火和芳枝化) 的方法对纳米金刚石表面改性, 找到与纳米金刚石表面共价 C-C 偶联方法。将纳米金刚石引入带有 -COOH、-SO₃H、-NO₂ 或溴乙基进行芳基化, 将混合物在 80 °C 下搅拌过夜, 冷却后通过离心除杂, 得到平均粒径为 5 nm 的芳基化纳米金刚石。研究者认为芳基化结合真空退火的分散方法对纳米金刚石表面进行改性在未来医疗生物领域中有广泛的应用前景。

4.2 硼烷还原

Krueger 等^[47]将纳米金刚石与硼烷反应，并用三甲氧基硅烷（3-氨基丙基）、三甲氧基硅烷将其硅烷化，通过丙酮洗涤和真空干燥，得到浅灰色纳米金刚石粉末，过程如图 6 所示。虽然通过硼烷还原法可以得到平均粒径为 5 nm 的纳米金刚石粉体，但是硼烷还原后的纳米金刚石粉体也显示出部分团聚体尺寸的增大（200~250 nm），

这可能是硅烷涂层的厚度和与其他游离硅烷分子的缩合反应造成的。研究者认为在硅烷化过程中，解聚或通过使用单烷氧基二甲基硅烷将纳米金刚石解聚成非常小的附聚物甚至是纳米颗粒，由于它们不能形成颗粒键桥，不会促进聚集体的形成。硼烷还原促使纳米金刚石表面上出现的共价连接键，最终得到平均粒径为 5 nm 的纳米金刚石粉体。

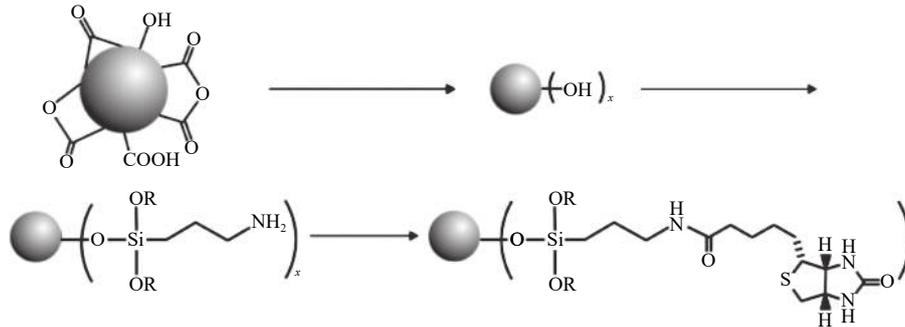


图 6 硼烷还原法制备分散纳米金刚石示意图^[47]

Fig.6 Schematic diagram of the nanodiamond preparation by borane reduction^[47]

4.3 磺基化

Kuznetsov 等^[48]提出一种金刚石表面磺基化方法，通过液氨中的钠还原已退火（1100 °C，3 h）的纳米金刚石，获得纳米金刚石盐；再通过与烷基

或芳基卤化物反应，产生自发离解成自由基和卤化物的自由基阴离子，得到带有羧基团官能化的纳米金刚石，经检测发现制备的纳米金刚石在水中的溶解度为 160 mg·L⁻¹，其具体转化过程如图 7 所示。

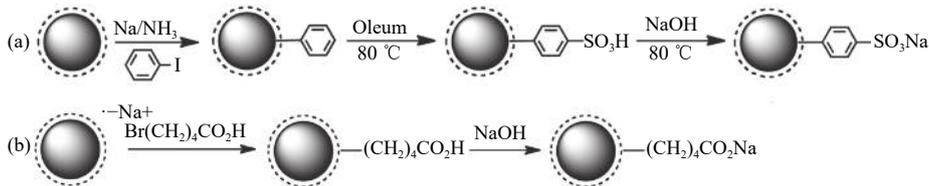


图 7 磺基化制备分散纳米金刚石示意图：(a) 苯基纳米金刚石的合成；(b) 磺化纳米金刚石的合成^[48]

Fig.7 Schematic diagram of the sulfonated nanodiamonds: (a) phenyl nanodiamonds; (b) sulfonated nanodiamonds^[48]

4.4 光接枝化

Beyler-Çiğil 等^[49]提出可以通过光接枝化法（photografting）促进纳米金刚石与 UV 可固化基质的共价键合纳米金刚石颗粒，过程如图 8 所示。UV 反应官能团具有修饰纳米金刚石表面的作用，具体原理是纳米金刚石表面用聚乙二醇丙烯酸酯（PEGA）光接枝以产生羟基，使用水解的 3-（甲基丙烯酰氧基）丙基三甲氧基硅烷（hydMEMO）对羟基官能化的纳米金刚石/PEGA 进行硅烷化，通过有机化合物末端的基团与纳米粒子表面进行化学反应，形成牢固的化学键，以增强纳米粒子的分散性。

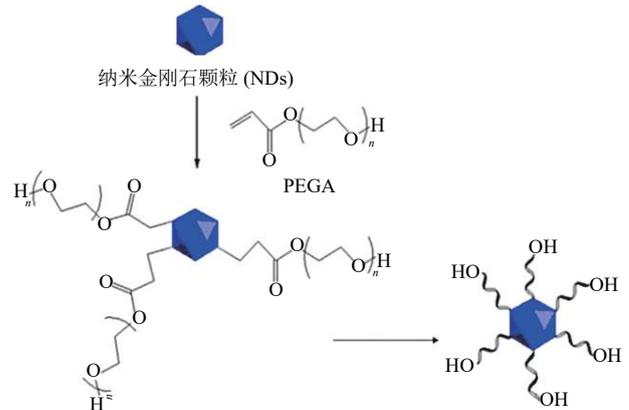


图 8 光接枝化制备分散纳米金刚石示意图^[49]

Fig.8 Schematic diagram of the photo-grafted nano-diamond^[49]

4.5 化学接枝

纳米金刚石的化学接枝 (chemically grafting)^[50] 通过聚合物与纳米金刚石颗粒表面官能团之间的共价键连接, 形成了聚合物链来改善纳米金刚石在有机溶剂中的分散性能。Ma 等^[51] 将聚己内酯 (PCL) 与羟基官能化的纳米金刚石通过共价键进行化学接枝, 最终得到带有聚己内酯链的样品 ND-g-PCL。与未处理的纳米金刚石相比, ND-g-PCL 不仅具有较小的粒径和更好的分散性, 同时还具有出色的分散稳定性和疏水性, 该研究提供了一种新型的生物纳米材料 ND-g-PCL。Hu 等^[52] 通过不同的化学接枝法成功地将纳米金刚石颗粒表面聚氨酯官能化, 得到 ND-to-PU 和 ND-PU, 如图 9 所示。改性后的纳米金刚石颗粒不仅可以很好的溶于有机溶剂 (如四氢呋喃) 中, 而且能在纳米金刚石颗粒的表面上引入羧基、异氰酸酯基和可生物降解的聚氨酯, 使颗粒具有疏水性。实验表明, 聚氨酯链与纳米金刚石表面之间的化学键在提高分散性方面起决定性作用, 即使在 10 天后, ND-to-PU 和 ND-PU 中也没有观察到明显的沉淀, 它们仍然在有机溶剂中保持稳定的分散。研究者认为化学接枝后具有聚氨酯层的纳米金刚石颗粒之间的静电排斥力和空间效应增强, 是导致纳米金刚石在有机溶剂中具有良好分散性的主要原因。这项研究不仅显著改善了纳米金刚石在有机溶剂中的分散性, 而且提供了一种实现疏水方面的新思路, 在未来防水和自清洁中有着重要的研究意义。

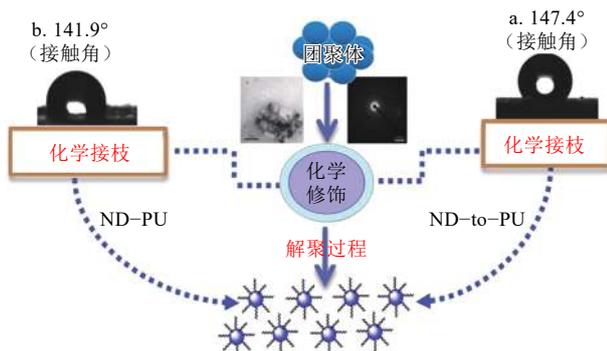


图 9 化学接枝纳米金刚石示意图^[52]

Fig.9 Schematic diagram of the chemically grafting nano-diamond^[52]

5 结论与展望

纳米金刚石不断被发现有新性能, 纳米金刚石的高效、低成本分散是进一步提高纳米金刚石应用领域和应用水平的重要环节和瓶颈。目前来看, 纳

米金刚石的分散方法主要有机械法、无机化学法、高能场处理法以及表面有机化学改性法。每种分散方法都有其独特的优势, 但同时也存在各自的应用局限性。此外, 如何维持纳米金刚石分散稳定性是决定其使用性能的关键问题之一, 目前已有利用新型分散剂 (例如: OP-10、聚异丁烯双丁二酰亚胺 (T154)、赖氨酸、谷氨酸等) 来提高纳米金刚石分散稳定性的报道, 但缺乏系统的纳米金刚石分散稳定性的作用机理、工艺方法和应用适配性等的研究。与此同时, 为了适应未来工业制造绿色环保的发展需求, 绿色无污染的纳米金刚石分散方法是今后重点研究方向之一。综上所述, 为了提高纳米金刚石的使用性能及应用领域, 需要进一步研究新型分散方法、分散机理、复合工艺及分散稳定性等, 进而提高纳米金刚石的分散效果和效率, 形成绿色工业化的分散技术体系。

参考文献

- [1] Zou Q, Wang M Z, Wang Y H. Properties and application prospect of nanometer sized diamond. *Diamond Abras Eng*, 2003, 5(2): 54
(邹芹, 王明智, 王艳辉. 纳米金刚石的性能与应用前景. *金刚石与磨料磨具工程*, 2003, 5(2): 54)
- [2] Daulton T L. Nanodiamonds in the cosmos: microstructural and trapped element isotopic data // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*. St. Petersburg, 2004: 49
- [3] Wang F F, Peng J, Zhang L Q, et al. Preparation of nanodiamond by crushing method and research on its grading technology. *Superhard Mater Eng*, 2016, 28(5): 15
(王芬芬, 彭进, 张琳琪, 等. 破碎法纳米金刚石的制备及其分级工艺研究. *超硬材料工程*, 2016, 28(5): 15)
- [4] Yang G W, Wang J B, Liu Q X. Preparation of nanocrystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching. *J Phys Condens Matter*, 1998, 10(35): 7923
- [5] Frenklach M, Howard W, Huang D, et al. Induced nucleation of diamond powder. *Appl Phys Lett*, 1991, 59(5): 546
- [6] Daulton T L, Kirk M A, Lewis R S, et al. Production of nanodiamonds by high-energy ion irradiation of graphite at room temperature. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 2001, 175(8): 12
- [7] Banhart F, Ajayan P M. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation. *Nature*, 1996, 382(6590): 433
- [8] Mochalin V N, Shenderova O, Ho D, et al. The properties

- and applications of nanodiamonds. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7(1): 11
- [9] Bondar V S, Puzyr A P. Use of nanodiamond particles for rapid isolation of recombinant apoobelin from escherichia coli. *Dokl Biochem*, 2000, 373(1-6): 129
- [10] Vaijayanthimala V, Lee D K, Kim S V, et al. Nanodiamond-mediated drug delivery and imaging: challenges and opportunities. *Expert Opin Drug Discovery*, 2015, 12(5): 735
- [11] Nunn N, Torelli M, McGuire G, et al. Nanodiamond: a high impact nanomaterial. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2017, 21(1): 1
- [12] Kruger A, Kataoka F, Ozawa M, et al. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: identification and disintegration. *Carbon*, 2005, 43(8): 1722
- [13] Ozawa M, Inaguma M, Takahashi M, et al. Preparation and behavior of brownish, clear nanodiamond colloids. *Adv Mater*, 2007, 19(9): 1201
- [14] Eidelman E D, Siklitsky V I, Sharonova L V, et al. A stable suspension of single ultrananocrystalline diamond particles. *Diamond Relat Mater*, 2005, 14(11): 1765
- [15] Pentecost A, Gour S, Mochalin V, et al. Deaggregation of nanodiamond powders using salt- and sugar-assisted milling. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(11): 3289
- [16] Turcheniuk K, Trecuzzi C, Deeleejopananan C, et al. Salt-assisted ultrasonic deaggregation of nanodiamond. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(38): 25461
- [17] Khan M, Li T H, Zhao T K, et al. Comparative study of the ball milling and acid treatment of functionalized nanodiamond composites. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2018, 73(1): 46
- [18] Wang P, Zhu F, Wang Z Q. Effect of dispersion of nanodiamond in aqueous medium by ultrasonic and dispersants. *Diamond Abras Eng*, 2015, 35(2): 46
(王沛, 朱峰, 王志强. 超声波以及分散剂对纳米金刚石在水性介质中分散行为的影响. 金刚石与磨料磨具工程, 2015, 35(2): 46)
- [19] Cao R J, Lin C G, Sun L, et al. Agglomeration of superfine powder and dispersion methods. *Powder Metall Technol*, 2006, 24(6): 460
(曹瑞军, 林晨光, 孙兰, 等. 超细粉末的团聚及其消除方法. 粉末冶金技术, 2006, 24(6): 460)
- [20] Li Y, Li B X, Zhao M Y, et al. The dispersion behavior of nano-diamond in aqueous medium. *Superhard Mater Eng*, 2010, 22(2): 5
(李颖, 李变晓, 赵盟月, 等. 水性介质中纳米金刚石分散行为研究. 超硬材料工程, 2010, 22(2): 5)
- [21] Aleksenskiy A E, Eydelman E D, Vul A Y. Deagglomeration of detonation nanodiamonds. *Nanosci Nanotechnol Lett*, 2011, 3(1): 68
- [22] Guan B. *Surface Functionalization and Applications of Nanodiamond and Boron-Doped Diamond Materials*[Dissertation]. Beijing: Technical Institute of Physics and Chemistry CAS, 2009
(关波. 纳米金刚石及金刚石薄膜材料的功能化修饰及应用研究[学位论文]. 北京: 中国科学院理化技术研究所, 2009)
- [23] Pedroso-Santana S, Sarabia-Sainz A, Fleitas-Salazar N, et al. Deagglomeration and characterization of detonation nanodiamonds for biomedical applications. *J Appl Biomed*, 2017, 15(1): 15
- [24] Liu K K, Cheng C L, Chang C C, et al. Biocompatible and detectable carboxylated nanodiamond on human cell. *Nanotechnology*, 2007, 18(32): 5102
- [25] Krüger A, Liang Y J, Jarre G, et al. Surface functionalisation of detonation diamond suitable for biological applications. *J Mater Chem*, 2006, 16(24): 2322
- [26] Miao W P, Ding Y L, Zhai L P, et al. Progress of research on nano-diamond dispersion. *Diamond Abras Eng*, 2019, 39(1): 18
(苗卫朋, 丁玉龙, 翟黎鹏, 等. 爆轰法合成纳米金刚石的分散技术研究进展. 金刚石与磨料磨具工程, 2019, 39(1): 18)
- [27] Williams O A, Hees J, Dieker C, et al. Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4824
- [28] Tsubota T, Mihara S, Murakam N, et al. Chemical modification of diamond surface with linoleic acid by using benzoyl peroxide. *Diamond Relat Mater*, 2011, 20(4): 584
- [29] Myllymäki V, Helsinki. *Zeta Positive Hydrogenated Nanodiamond Power, Zetapositive Single Digit Hydrogenated Nanodiamond Dispersion, and Methods for Producing the Same*: US Patent, US9884767 B2. 2018-02-06
- [30] Krueger A, Lang D. Functionality is key: recent progress in the surface modification of nanodiamond. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(5): 890
- [31] Osswald S, Yushin G, Mochalin V, et al. Control of sp²/sp³ carbon ratio and surface hemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(35): 11635
- [32] Gaebel T, Bradac C, Chen J, et al. Size-reduction of nanodiamonds via air oxidation. *Diamond Relat Mater*, 2012, 21(10): 28
- [33] Pichot V, Comet M, Fousson E, et al. An efficient purification method for detonation nanodiamonds. *Diamond Relat Mater*, 2008, 17(1): 13

- [34] Li C C, Huang C L. Preparation of clear colloidal solutions of detonation nanodiamond in organic solvents. *Colloids Surf A*, 2010, 353(1): 52
- [35] Xu K, Xue Q J. A new method for deaggregation of nanodiamond from explosive detonation: graphitization-oxidation method. *Phys Solid State*, 2004, 46(4): 649
- [36] Shenderova O, Petrov I, Walsh J, et al. Modification of detonation nanodiamonds by heat treatment in air. *Diamond Relat Mater*, 2006, 15(11): 1799
- [37] Wang X H, Wang J, Li X J, et al. Study on stable dispersion of detonation nanodiamond in base oil. *J Funct Mater*, 2014, 45(20): 20060
(王小红, 王俊, 李晓杰, 等. 爆轰纳米金刚石在基础油中稳定分散研究. *功能材料*, 2014, 45(20): 20060)
- [38] Mohan N, Tzeng Y K, Yang L, et al. Sub-20-nm fluorescent nanodiamonds as photostable biolabels and fluorescence resonance energy transfer donors. *Adv Mater*, 2010, 22(7): 843
- [39] Chang Y R, Lee H Y, Chen K, et al. Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(5): 284
- [40] Gibson N, Shenderova O, Luo T J M, et al. Colloidal stability of modified nanodiamond particles. *Diamond Relat Mater*, 2009, 18(4): 620
- [41] Kozak H, Artemenko A, Čermák J, et al. Oxidation and reduction of nanodiamond particles in colloidal solutions by laser irradiation or radio-frequency plasma treatment. *Vib Spectrosc*, 2016, 83(1): 108
- [42] Girard H A, Arnault J C, Perruchas S, et al. Hydrogenation of nanodiamonds using MPCVD: a new route toward organic functionalization. *Diamond Relat Mater*, 2010, 19(7): 1117
- [43] Ray M A, Shenderova O, Hook W, et al. Cold plasma functionalization of nanodiamond particles. *Diamond Relat Mater*, 2006, 15(11-12): 1809
- [44] Zhang T P. *Research of Deagglomeration of Detonation Nanodiamond by Laser Ablation and Its Mechanism of Fluorescence*[Dissertation]. Tianjing: Tianjin University, 2009
(张泰平. 纳米金刚石的激光分散及发光机理研究[学位论文]. 天津: 天津大学, 2009)
- [45] Xu X Y, Zhu Y W, Wang B C. Study on the deagglomeration of nanodiamonds in water-based systems // *Progress of Nanostructured Materials and Technical Applications: Proceedings of the 3rd National Conference on Nanomaterials and Technology Applications*. Nanjing, 2003: 195
(许向阳, 朱永伟, 王柏春. 水基体系中纳米金刚石的解团聚研究//纳米材料和技术应用进展—全国第三届纳米材料和技术应用会议论文集. 南京, 2003: 195)
- [46] Liang Y, Meinhardt T, Jarre G, et al. Deagglomeration and surface modification of thermally annealed nanoscale diamond. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 354(1): 23
- [47] Krueger A, Stegk J, Liang Y J, et al. Biotinylated nanodiamond: simple and efficient functionalization of detonation diamond. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4200
- [48] Kuznetsov O, Sun Y Q, Thaner R, et al. Water-soluble nanodiamond. *Langmuir*, 2012, 28(11): 5243
- [49] Beyler-Çiğil A, Kahraman M V. Effect of surface modification on nano-diamond particles for surface and thermal property of UV-curable hybrid coating. *Prog Org Coat*, 2016, 101(10): 468
- [50] Zhang Q X, Naito K, Tanaka Y, et al. Grafting polyimides from nanodiamonds. *Macromolecules*, 2008, 41(3): 536
- [51] Ma W J, Yu X Y, Qu X W, et al. Functionalization of agglomerating nanodiamonds with biodegradable poly(ϵ -caprolactone) through surface-initiated polymerization. *Diamond Relat Mater*, 2016, 62: 14
- [52] Hu H X, Guo H M, Yu X Y, et al. Surface modification and disaggregation of detonation nanodiamond particles with biodegradable polyurethane. *Colloids Surf A*, 2019, 563(20): 302