

УДК 621.921.343-492.2:541.128.13

Г. А. Базалий

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА АЛМАЗНЫХ НАНОПОРОШКОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Алмазные нанопорошки детонационного синтеза с уникальными структурными, адсорбционными, электрокинетическими свойствами представляют большой интерес в наноиндустрии. Определяющим критерием оценки электрокинетических свойств нанопорошка является дзета-потенциал, который характеризует седиментационную устойчивость суспензии. Приведены результаты исследования влияния различных факторов на электрокинетические характеристики алмазных нанопорошков, полученные путем определения электрофоретическим методом величины и знака дзета-потенциала и электрофоретической подвижности в деионизированном электролите, а также при различных рН суспензии.

Ключевые слова: алмазные нанопорошки детонационного синтеза, суспензия, дзета-потенциал, электрокинетические, адсорбционно-структурные и физико-химические характеристики.

Введение

Развитие радиоэлектроники, оптики и компьютерной техники требует создания высокоэффективных специальных паст, суспензий и наполнителей на основе алмазных нанопорошков со специальными физико-химическими свойствами, особенно электрокинетическими, которые характеризуются величиной и знаком электрокинетического потенциала (дзета-потенциала ξ , мВ) и электрофоретической подвижностью (V_{τ} , см²/(с·В)). Алмазные нанопорошки детонационного синтеза изготавливают во многих странах при разных режимах синтеза и различных модификаций (марок) [1–3]. В этой связи на электрокинетические свойства алмазных нанопорошков детонационного синтеза существенно влияют природа химических соединений и виды воздействий при синтезе, изготовлении алмазных нанопорошков и их модифицировании [1–11].

Известно, что электрокинетические явления в дисперсных системах возникают при наличии на границе раздела фаз двойного электрического слоя (ДЭС), имеющего диффузное строение [3; 4]. Вследствие подвижности ионов «внешней обкладки» ДЭС их распределение в объеме дисперсной среды определяется электростатическим притяжением, удерживающим противоионы у поверхности, и тепловым движением этих ионов, выравнивающим их концентрацию в поверхностном слое и объеме. Так как каждая точка электрического поля двойного слоя, образованного слоями ионов (анионов или катионов), характеризуется определенным значением потенциала, при относительном перемешивании фаз происходит разрыв двойного электрического слоя по плоскости скольжения, часть его ионов остается в дисперсной среде и в результате дисперсная фаза и дисперсная среда оказываются противоположно заряженными. Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя, называется электрокинетическим, или дзета-потенциалом. Величина и знак дзета-потенциала зависят от скорости движения фаз, вязкости среды, природы фаз, толщины диффузного слоя и, как следствие, гидратированности поверхности. При постоянной скорости движения фаз и природе жидкой фазы дзета-потенциал зависит только от природы твердой фазы (нулевой заряд будут иметь инертные поверхности, лишенные групп, и поверхности с равным количеством адсорбированных анионов и

катионов), в связи с чем в качестве жидкой фазы чаще всего используют деионизированную воду [3]. Среди различных типов электрокинетических явлений наиболее известны электроосмос, электрофорез, потенциал течения и седиментационный потенциал. Электрокинетический потенциал (энергия электростатического отталкивания частиц) является определяющим параметром устойчивости наночастиц в гидрозолях. Определяют этот потенциал либо методом электроосмоса, при котором во внешнем электрическом поле фиксируется скорость течения электролита в капиллярах с двойным электрическим слоем, либо методом электрофореза, при котором происходит движение заряженных частиц с двойным электрическим слоем под действием силы тока в деионизированном электролите [4]. В большинстве известных исследований электрокинетических свойств алмазных порошков детонационного синтеза, в которых оперируют величиной и знаком дзета-потенциала частиц, не указано, какими методами, при каких параметрах и на каких приборах осуществлены исследования, что имеет существенное значение при сопоставлении результатов исследований идентичных материалов [1–13].

Так, в одном из исследований [5] электрических свойств поверхности фракционированных серийных наноалмазов детонационного синтеза производства РФЯЦ-ВНИИТФ (г. Снежинск, Россия) приведены значения дзета-потенциала трех фракций: (250–7000 нм) + 16 мВ; (100–250) + 32 мВ; (5–100) + 41 мВ. Дзета-потенциал определяли электрофоретическим методом, основанном на направленном перемещении под действием силы тока частиц относительно жидкой фазы в фиксированных условиях. В исследовании [6] серийных (НА) и модифицированных (МНА) образцов наноалмазов детонационного синтеза производства ОФНМ и ФНПЦ «Алтай» (г. Красноярск и г. Бийск, Россия) приведены значения дзета-потенциала для НА (–30) – (–38) мВ и МНА (–50) – (–52) мВ. В исследовании [7] стандартизированных порошков наноалмазов детонационного синтеза производства НП ЗАО «СИНТА» (г. Минск, Беларусь) значение дзета-потенциала регламентировано в пределах от (–100) до (+100) мВ. Однако во всех указанных исследованиях не приведен метод (прибор) определения дзета-потенциала образцов.

Известны исследования [8] серийных (nanodiamond sample L) образцов наноалмазов детонационного синтеза китайского производства (corporation Lingyun Nano-materials Co. Ltd, Chine) с помощью прибора «ZETASIZER3000HS» при концентрации алмазов 5 : 100 в деионизированной воде. В интервале значений pH электролита от 3 до 11 дзета-потенциал образцов изменяется от (+20) мВ при pH=3 до (–35) мВ при pH=11 с нулевым значением при pH=4,3.

В исследовании [9] образцов наноалмазов детонационного синтеза французского производства ISL (Institut franco-allemand de recherches de Saint Louis) с помощью прибора «Malvern zetalyzer Nano-ZS» приведены значения дзета-потенциала трех образцов в деионизированном электролите: (–11,6), (–55,5) и (+10,6) мВ.

Следует отметить, что в последнее время в исследованиях приводят данные, полученные с помощью прибора типа «ZETASIZER3000», работа которого основана на лазерной корреляционной спектроскопии для исследования распределения частиц по размерам (эффективного диаметра) с последующим расчетом на этих данных величины дзета-потенциала частиц.

В настоящей работе электрокинетические свойства алмазных нанопорошков детонационного синтеза исследовали методом электрофореза с помощью прибора «Dzeta-potential-analyzer» [10]. В исследовании [3] микро- и субмикropорошков алмаза статического синтеза этим методом и прибором определяли величину и знак электрокинетического потенциала образцов, при этом показано, что электрокинетические свойства и энергетическое состояние поверхности алмазных порошков статического синтеза могут изменяться вследствие различных физико-химических воздействий. Детальных сопоставительных исследований электрокинетических свойств алмазных нанопорошков

детонационного синтеза не проводили. Установление характера изменения электрокинетического потенциала алмазных нанопорошков от вида воздействия на них необходимо при разработке процессов очистки, модифицирования и управления химическими свойствами поверхности наноалмазов, создании устойчивых суспензий и материалов из них.

Цель настоящей работы – исследовать влияние на электрокинетический потенциал и электрофоретическую подвижность алмазных нанопорошков детонационного синтеза различных факторов и воздействий на их поверхность.

Методы исследования

Исследовали пять образцов алмазных нанопорошков, изготовленных в ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины из продукта детонационного синтеза фирмы «АЛИТ» (г. Житомир, Украина): АСУД-75, АСУД-80, АСУД-90, АСУД-95 и АСУД-99 [11].

Электрофоретическую подвижность порошков (V_{ϕ} , см²/(с·В)) и их электрокинетический потенциал (ξ , мВ) измеряли методом электрофореза с помощью прибора «Dzeta-potential-analyzer» фирмы «Mikromeritics» по методике, разработанной в ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины [10].

Электрофорезную подвижность (электрофоретическую скорость) V_{τ} , см²/(с·В), материала вычисляли по формуле

$$V_{\tau} = \frac{\Delta m \cdot K_{я}}{R \times t \times I \cdot \Phi (1 - \Phi) (\rho_{\tau} - \rho_{ж})},$$

где Δm – изменение массы, определяемое двумя взвешиваниями ячейки, г; $K_{я}$ – постоянная ячейки, см⁻¹; R – сопротивление образца суспензии, Ом; t – продолжительность измерений, с; I – сила тока, А; Φ – концентрация суспензии; ρ_{τ} , $\rho_{ж}$ – плотность соответственно частиц и жидкости, г/см³.

Электрокинетический потенциал, ξ В, рассчитывали по формуле

$$\xi = \frac{1,131 \cdot 10^6 \cdot V_{\tau} \cdot \eta}{D},$$

где η – вязкость суспензии бидистиллированной воды (значение η выбирается из таблиц как функция от температуры), П; D – диэлектрическая постоянная бидистиллированной воды относительно воздуха (деионизированность).

Электрокинетический потенциал и электрофорезную подвижность исследуемых образцов определяли с помощью прибора «Dzeta-potential-analyzer» в одинаковых для всех образцов условиях (электролит – бидистиллированная вода) и при одном режиме измерения (концентрация порошка в суспензии – 1 : 12; сила тока – 2 А; продолжительность измерений – 300 с).

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты предварительных исследований влияния значения водородного показателя суспензии (рН) на величину и знак дзета-потенциала нанопорошка АСУД-95 (рис. 1) показали, что минимальные величины дзета-потенциала образца (+40) – (+5) мВ определяются в области значений рН (5,8–7,5), что, в свою очередь, соответствует рН используемой деионизированной воды. В этой связи электрокинетические исследования нанопорошков проводили при фиксируемых режимах и условиях на одном электролите – деионизированной воде с рН = 6,6 и электросопротивлением 110000 Ом.

Интересно, что в [8] дзета-потенциал образцов наноалмаза (исходного и двух модифицированных) минимальный (нулевой) при рН (4,3–8,5). В [9] дзета-потенциал

исходного образца при таких же значениях pH не изменяется, вследствие чего утверждается, что суспензия нанодiamondов с $\xi = (-55,5)$ мВ при таком pH и $|\xi| > 30$ мВ седиментационно устойчива.

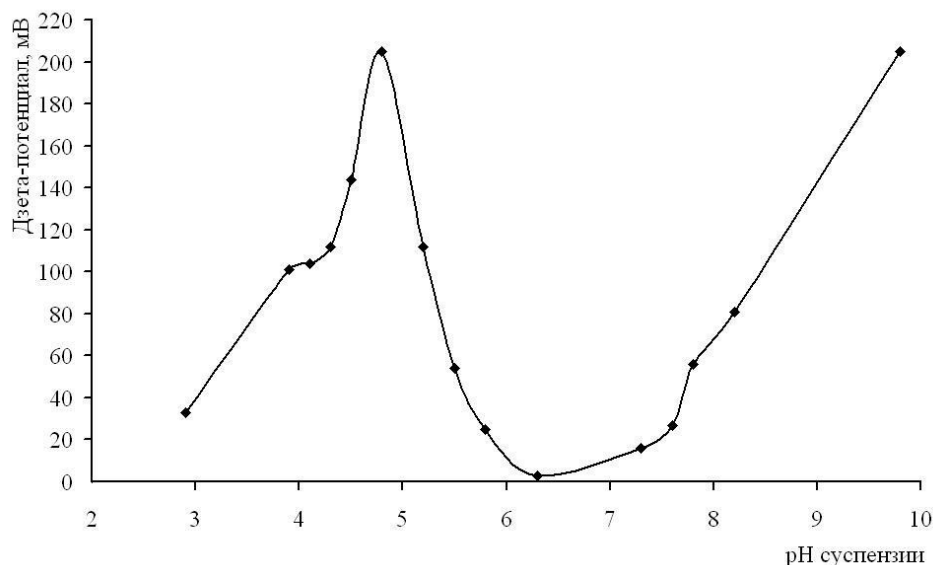


Рис. Зависимость величины и знака дзета-потенциала образца АСУД-95 от pH суспензии

Результаты измерения электрокинетических характеристик исследуемых образцов (АСУД-75, АСУД-80, АСУД-90, АСУД-95, АСУД-99) и образца продукта детонационного синтеза ПС-АСУД приведены в табл. 1.

Таблица 1. Электрокинетические характеристики исследуемых образцов нанопорошков алмаза и продукта детонационного синтеза

Показатель	Значение для исследуемого материала					
	ПС-АСУД	АСУД-75	АСУД-80	АСУД-90	АСУД-95	АСУД-99
Электрофорезная подвижность (электрофоретическая скорость) $V_T \cdot 10^{-5}$, см ² /(с·В)	+5,37	+6,9	+5,34	+4,34	+2,53	+1,70
Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) ξ , мВ	+80,0	+104,0	+81,0	+54,0	+33,0	+12,0
Электросопротивление суспензии нанопорошка R, Ом	4000	1590	6000	3775	3520	3200
Удельное электросопротивление нанопорошка, Ом·м	900	100	12,6	4,2x10 ⁶	2,8x10 ⁷	6,0x10 ⁸
Массовая доля примесей в виде несорбированного остатка, масс. %	6,9	1,40	0,70	0,80	0,55	0,45

Как видно из данных табл. 1, величина дзета-потенциала исследуемых образцов изменяется от +104,0 мВ (АСУД-75) до +12,0 мВ (АСУД-99) в электроотрицательную сторону без изменения знака на отрицательный.

Следует отметить, что если дзета-потенциал сдвигается в область более отрицательных значений, снижается также электрофоретическая подвижность частиц, следовательно, уменьшается вероятность образования агрегатов. Так как внутренняя обкладка ДЭС представляет собой поверхность алмаза с прочно хемосорбированным на ней

слоем анионов, катионов и электрически нейтральных частиц с преобладанием катионов, поверхность исследуемых алмазных нанопорошков имеет отрицательный заряд.

Впервые полученные электрокинетические характеристики образца продукта синтеза наноалмаза отличаются от нормализованных нанопорошков незначительно, хотя физико-химические характеристики исследуемых образцов отличаются на несколько порядков (табл. 1, 2).

Таблица 2. Физико-химические и адсорбционно-структурные характеристики исследуемых образцов нанопорошка и данные образцов [5; 7]

Показатель	Значение для исследуемого материала							
	ПС-АСУД	АСУД-75	АСУД-80	АСУД-90	АСУД-95	АСУД-99	НА-Ф1 [5]	НА-РБ [7]
Дзетта-потенциал, мВ	+80,0	+104,0	+81,0	+54,0	+33,0	+12,0	+16	±100
Удельная площадь поверхности, м ² /г	245,6	–	271,3	238,5	240,2	237,2	170,0	130–470
Адсорбционная энергия, КДж/моль	11,719	–	12,926	13,441	13,351	15,047	–	–
Содержание неалмазного углерода, масс.%	27,1	23,6	17,7	5,3	3,8	0,0	1,0	1,0 – 25,0
Суммарный элементный состав, ат.%	35,84	–	2,69	4,15	3,12	1,58	–	–
Массовая доля примесей, масс.%	6,9	1,40	0,70	0,80	0,55	0,45	1,6	0,1 – 10,0
Удельное электро-сопротивление, Ом·м	900	100	12,6	4,2x10 ⁶	2,8x10 ⁷	6,0x10 ⁸	–	1x10 ² –1x10 ¹⁴

Судя по полученным данным, не прослеживается взаимосвязи удельного электросопротивления образца порошка и электросопротивления суспензии из него, следовательно, проводимость материала не влияет на его дзета-потенциал. Результаты сравнения знака и величины дзета-потенциала исследуемых образцов и образцов других производств показали, что величина дзета-потенциала всех видов образцов изменяется от –100 до +100 мВ, а знак зависит от способа обработки порошка [5–9]. Так как на величину и знак дзета-потенциала материала прежде всего влияют методы синтеза и изготовления порошка, адсорбционно-структурные, физико-химические характеристики и элементный состав исследуемых образцов (табл. 2). Для сравнения характеристик в табл. 2 также приведены данные из [5; 7].

Данные табл. 2 свидетельствуют о влиянии содержания углерода sp²-гибридизации на величину дзета-потенциала и электрофорезную подвижность образца – при уменьшении доли углерода sp²-гибридизации с 23,6 до 0 масс.% в образце их значения снижаются в 2–10 раз, вероятно, вследствие того, что при уменьшении доли углеродных и кислородных соединений или групп на поверхности частиц снижается их электрокинетический потенциал, что в свою очередь снижает агрегативность нанопорошка и повышает его седиментационную устойчивость. Так, величина дзета-потенциала нанопорошка АСУД-95 после модифицирования сдвигается в область более отрицательных значений и изменяет знак с положительного (исходный) на отрицательный. Такие изменения происходят вследствие большого количества адсорбированных анионов и гидроксильных групп на поверхности модифицированных порошков, что позволяет увеличить электроотрицательность поверхности и тем самым перейти к более высокой степени гидрофильности [12].

На основании детального сопоставительного исследования влияния различных факторов на изменение электрокинетических характеристик нанопорошков детонационного синтеза стало возможным создание агрегативно-устойчивых водных суспензий из порошков с заданными величиной и знаком дзета-потенциала [13].

Выводы

Методом электрофореза исследованы электрокинетические свойства алмазных нанопорошков детонационного синтеза с различным содержанием углерода sp^2 -гибридизации. Показано, что дзета-потенциал и электрофорезная подвижность снижаются в 2–10 раз с уменьшением в образцах нанопорошков доли углерода sp^2 -гибридизации с 23,6 до 0 масс. %.

Определена взаимосвязь электрофоретической подвижности частиц, их энергетической активности и степени агрегации алмазного нанопорошка: порошки менее агрегированы вследствие снижения энергетической активности поверхности и электрофоретической подвижности частиц.

Впервые исследованы и определены электрокинетические и физико-химические характеристики продукта детонационного синтеза наноалмазов (АЛИТ-ИСМ). Проведен сопоставительный анализ электрокинетических характеристик нанопорошков детонационного синтеза алмазов разных производств России, Беларуси, Украины, Китая, Франции, результаты которого показали, что дзета-потенциал всех исследованных образцов изменяется в пределах значений (–100)–(+100) мВ.

Алмазні нанопорошки детонаційного синтезу з унікальними структурними, адсорбційними, електрокінетичними властивостями становлять великий інтерес у наноіндустрії. Визначальним критерієм оцінювання електрокінетичних властивостей нанопорошків є дзета-потенціал, що характеризує седиментаційну стійкість суспензії. Наведено результати дослідження впливу різних чинників на електрокінетичні характеристики алмазних нанопорошків, які отримано шляхом визначення електрофоретичним методом величини та знаку дзета-потенціалу і електрофоретичної рухливості в деіонізованому електроліті, а також при різних рН суспензії.

Ключові слова: алмазні нанопорошки детонаційного синтезу, суспензія, дзета-потенціал, електрокінетичні, адсорбційно-структурні та фізико-хімічні характеристики.

Detonation synthesis of diamond nanopowders with unique structural, adsorption, electrokinetic properties are of great interest in nanotechnology. The decisive criterion for evaluating the electrokinetic properties of the nanopowder is the zeta-potential, which describes the sedimentation stability of the suspension. Results of investigation of the influence of various factors on electrokinetic characteristics of diamond nanopowders produced by the method of determining the electrophoretic value and sign of the zeta-potential and electrophoretic mobility in deionized electrolyte and for different pH of the suspension.

Key words: diamond nanopowders detonation synthesis, suspension, zeta-potential, electrokinetic, adsorption-structural, physical of chemical characteristics.

Литература

1. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.
2. Новиков Н. В., Богатырева Г. П. Наноалмазы статического и детонационного синтеза и перспектива их применения // Сверхтвердые матер.– 2008. – № 2. – С. 3–12.
3. Химия поверхности алмаза / В. Г. Алешин, А. А. Смехнов, Г. П. Богатырева, В. Б. Крук; отв. ред. Н.В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.
4. Коллоидно-химические основы наноауки / Под ред. А. П. Шпака, З. Р. Ульберг. – К.: Академперіодика, 2005. – 446 с.

5. Физико-химические свойства фракций, выделенных из ультрадисперсных алмазов / С. И. Чухаева, П. Я. Детков, А. П. Ткаченко, А. Д. Торопов // *Сверхтвердые матер.* – 1998. – № 4. – С. 29–36.
6. Бондарь В. С., Пузырь А. П. Наноалмазы для биологических исследований // *Физика твердого тела.* – 2004. – Т. 46. – Вып. 4. – С. 698–710.
7. Витязь П. А. Состояние и перспективы использования наноалмазов детонационного синтеза в Белоруссии // *Там же.* – С. 591–600.
8. Chemical mechanical modification of nanodiamond in aqueous system / Y. W. Zhu, X. Q. Shen, B. C. Wang et al. // *Там же.* – С. 665–667.
9. Zeta potential study of detonation nanodiamonds / V. Pichot, M. Comet, E. Fousson et al. // *Proc. of the 3rd Intern. Sympos. “Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications”*, 1–4 July, 2008. – St.-Petersburg, Russia. – P. 79–82.
10. М 28.5-277:2008. Метод определения электрокинетического потенциала нанопорошков алмаза детонационного синтеза / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 10 с.
11. ТУ У 26.8-05417377-177:2007. Нанопорошки алмазные ультрадисперсные. Технические условия. Вводятся впервые. 27.09.07. Идент. код № 02568182/033000. – К.: Укрметртестстандарт, 2007. – 10 с.
12. Physicochemical properties of different grades of detonation-synthesized nanodiamonds / G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, G. A. Bazaliy et al. // *Proc. of the 3rd Intern. Sympos. “Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications”*, 1–4 July, 2008. – St.-Petersburg, Russia. – P. 137–142.
13. ТУ У 26.8-05417377-219:2010. Нанопорошки алмазные синтетические для изготовления стабильных суспензий. Технические условия. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – 10 с.

Поступила 18.06.13

УДК 621.926.538.1

Н. А. Олейник, Г. Д. Ильницкая, кандидаты техн. наук¹;
О. Н. Сизоненко, д-р техн. наук²; **Г. Г. Цапюк**³, **Г. А. Петасюк**¹, кандидаты техн. наук;
Г. А. Базалий¹, **В. С. Шамраева**¹, **Т. Л. Кротенко**¹

¹*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

²*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, г. Николаев*

³*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина*

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ МИКРОПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА НА ИХ СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Приведены результаты исследования влияния импульсной обработки высоковольтными электрическими разрядами микропорошка синтетического алмаза на его адсорбционно-структурные и морфометрические характеристики, содержание включений и примесей, магнитные, электрофизические свойства, абразивную способность, стойкость к окислению кислородом воздуха.

Ключевые слова: микропорошки синтетического алмаза, импульсная обработка высоковольтными электрическими разрядами, адсорбционно-структурные и