

УДК 621.921.343

**Г.Д. Ильницкая, Н.А. Олейник, И.Н. Зайцева, В.В. Тимошенко**  
**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СЕДИМЕНТАЦИИ СУСПЕНЗИИ АЛМАЗНЫХ**  
**НАНОПОРОШКОВ**

*В статье исследована кинетика седиментации наноалмазных порошков в зависимости от времени, температуры, pH раствора. Скорость седиментации определяли по изменению оптической плотности наноалмазных частиц в растворе. Установлено, что скорость седиментации возрастает с ростом температуры. Скорость седиментации зависит от pH раствора.*

*Ключевые слова:* наноалмазные частицы, агрегация наноалмазных частиц, седиментационный анализ, кинетика, оптическая плотность.

*Табл. 2. Рис.6 Лит. 9.*

**Г.Д. Ільницька, Н.О. Олійник, І.М. Зайцева, В.В. Тимошенко**  
**ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ СЕДІМЕНТАЦІЇ АЛМАЗНИХ НАНОПОРОШКІВ**

*У статті досліджено кінетику седиментації наноалмазних порошків в залежності від часу, температури, pH розчину. Швидкість седиментації визначали по зміні оптичної щільності наноалмазних частинок в розчині. Встановлено, що швидкість седиментації зростає з ростом температури. Швидкість седиментації залежить від pH розчину. Показано, що підлугування розчину призводить до зниження швидкості седиментації за рахунок дисоціації кисневмісних сполук поверхневого шару.*

*Ключові слова:* наноалмазні частинки, агрегація наноалмазних частинок, седиментаційний аналіз, кінетика, оптична щільність.

*Табл. 2., Рис. 6, Літ. 9.*

**G. Initskaya, N. Oliynyk, I. Zaitseva, V. Tymoshenko**  
**STUDY OF THE KINETICS SEDIMENTATION FOR DIAMOND NANOPWDERS**

*It is investigated kinetic sedimentation of nanodiamond powders depending on time, temperature, pH a solution in article. Speed of sedimentation determined on change of optical density nanodiamond particles in solution. It is established, that speed of sedimentation grows with growth of temperature. Speed of sedimentation depends from pH a solution. It is shown, that increase pH a solution results to reduction of speed of sedimentation for the account dissociation oxygencontent connections of a surfaces layer.*

*Key words:* nanodiamond particles, sedimentation of nanodiamond particles, sedimentation analysis, kinetic, optical density.

*Tab. 2, Fig. 6, Lit. 9.*

**Постановка проблемы.** В настоящее время в мире возрос интерес к нанометричным материалам, среди которых особый интерес представляют алмазные порошки статического и детонационного синтеза.

Как известно, нанодисперсные алмазные порошки, изготавливаемые в настоящее время, имеют широкий диапазон размеров кластеров: от 4 до 100 нм. Такие порошки имеют самое широкое применение для изготовления различных наноалмазных порошковых изделий таких, как полирующие суспензии, пасты, адсорбенты, катализаторы окисления монооксида углерода, электроды для химических генераторов тока [1-5]. Существенным препятствием при создании суспензий и паст на основе нанодисперсных алмазных порошков является высокая склонность их к агрегированию.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Многочисленные исследования физико-химических свойств поверхности нанодисперсных порошков показали, что такие порошки обладают уникальной адсорбционной активностью. В ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины в течение последних десяти лет подробно изучаются физико-химические и поверхностные свойства субмикронных и нанодисперсных порошков статического и детонационного синтеза. Установлено, что физико-химические свойства нанодисперсных алмазных порошков связаны с химическим составом их поверхности, природой их функциональных групп [2, 4, 5].

Для алмазных нанопорошков статического и детонационного синтеза характерно агрегирование зерен, которое не позволяет создавать устойчивые суспензии. Процесс агрегирования наноалмазных частичек состоит из трех основных этапов: объединение исходных частичек; формирование из исходных частичек более крупных агрегатов; уплотнение агрегатов за счет перераспределения отдельных частичек и первичных агрегатов под воздействием жидкой среды.

Процессы агрегирования наноалмазных частиц связаны с физико-химическими свойствами их поверхности. Как известно, алмаз представляет собой моновалентную форму полиуглеродного вещества, образованную атомами углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, с молекулярной структурой в виде трехмерной сетки [6]. Размеры макромолекул алмаза определяются размерами его монокристаллических частиц и могут принимать значения от нескольких ангстрем до нескольких миллиметров или сантиметров при переходе от наноалмазов [2].

Независимо от размеров алмазных частиц в объеме частиц все атомы углерода связаны между собой ковалентными  $\sigma$ -связями; атомы углерода на поверхности имеют незанятые орбитали ("свободные" валентности, "оборванные" связи). Расположение и направление последних зависит от ориентации граней относительно кристаллической решетки алмаза. Судьба этих незанятых орбиталей может быть различной. Во-первых, то, что они останутся незанятыми, маловероятно, так как даже при раскалывании кристалла алмаза в высоком вакууме не более 1 % атомов углерода на сколах имеют неспаренный электрон [6]. Во-вторых, возможно замыкание этих "свободных" валентностей у соседних атомов углерода с образованием двойных C=C-связей и изменением валентного состояния этих атомов до  $sp^2$ -состояния, так называемая реконструкция поверхности. В-третьих, чаще всего возможно насыщение этих валентностей различными атомами и функциональными группами с образованием различного функционального покрова [2].

Химическая природа и адсорбционные свойства являются основой процесса агрегирования. Поэтому исследование процесса агрегирования алмазных нанопорошков является важной задачей. Кинетика агрегирования алмазных нанопорошков может быть оценена методом седиментационного анализа.

**Нерешенные части проблемы.** В литературных источниках нами не обнаружены результаты систематических исследований процессов агрегирования и кинетики седиментации алмазных нанопорошков

**Целью данной работы** является исследование кинетики седиментации алмазных нанопорошков.

**Методика проведения экспериментов.** Опыты проводились на алмазных нанопорошках марки АСУД 99.

Исследование кинетики седиментации наноалмазных порошков проводили осаждая порошок нанометрических алмазов, содержащийся в суспензии на основе дистиллированной воды. Суспензию готовили 30 мин перемешивая навеску порошка алмаза в 100 мл воды, постепенно порциями по 100 мл прибавляя воду, доводя ее объем до 1900 мл. Выбор водной среды обусловлен тем, что вода относится к полярным жидкостям, которые способствуют снижению поверхностной активности частиц алмаза и увеличению дисперсности порошка.

Для решения поставленной задачи исследовали осаждение частиц нанопорошка во времени, влияние температуры, водородного показателя (рН) суспензии, среды на кинетику седиментации

При исследовании влияния температуры суспензии на кинетику седиментации параметры суспензии составляли: рН = 6,5; Т:Ж=1:50. Осаждение проводили в течение 60 мин при температуре 20 °С; 55 °С; 75 °С в статических условиях, в химических стаканах емкостью 2 л и высотой столба 23 см суспензии.

Для исследования влияния рН суспензии на кинетику седиментации нанопорошка были приготовлены 0,2 % суспензии нанопорошков объемом 1 л. рН составлял 3,5; 5,2; 8,9; 10,5. Подкисление суспензий наноалмазных порошков до рН 3,5 осуществлялось добавлением раствора соляной кислоты; ошелачивание суспензий нанопорошков до рН равного 8,9 проводили добавлением гидроксида натрия; ошелачивание суспензий нанопорошков до рН равного 10,5 проводили добавлением 15 мл водного раствора аммиака в суспензию нанопорошков с рН=5,7. Седиментацию проводили в течение 30; 60 мин при температуре 20 °С.

Исследование влияния среды на кинетику седиментации проводили, исследуя осаждение частиц нанопорошка в физрастворе при температуре 20 °С.

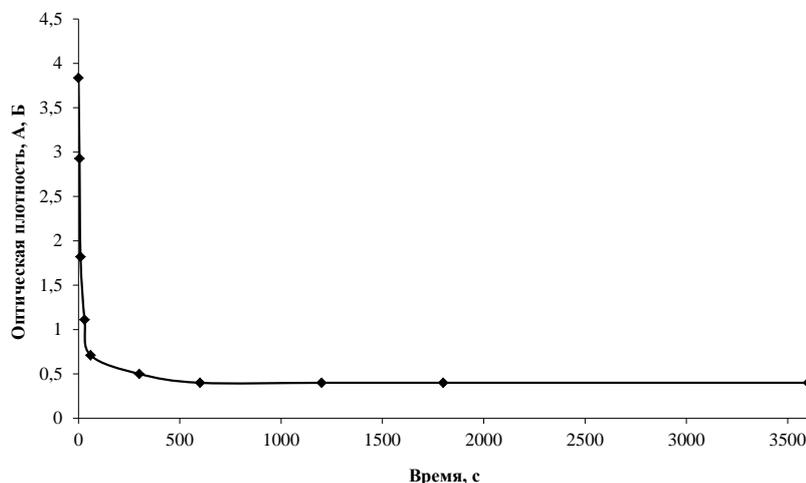
Скорость седиментации определяли по изменению оптической плотности суспензии применяя метода фотометрического анализа. Через равные промежутки времени на расстоянии 10 см от верхнего уровня суспензии декантированием отбирали пробы объемом 10 мл. Оптическую плотность определяли используя фотометр КФК-3-01 "ЗОМЗ". В ИСМ НАН Украины разработана методика оценки устойчивости суспензий наноалмазов по изменению их оптической плотности. Оптическую плотность и скорость изменения оптической плотности суспензии наноалмазных частиц определяли по разработанной методике [7]. Фотометрический метод анализа основан на избирательном поглощении электромагнитных излучений различных участков спектра однородной системы. При использовании монохроматических излучений, данный метод является методом абсорбционной спектроскопии или спектрофотометрии. Монохроматизация излучения осуществляется при помощи светофильтров на электрическом фотометре.

Потоки излучения  $\Phi_0$  и  $\Phi$  фотоприемником преобразуются в электрические сигналы  $U_0$ ,  $U$  и  $U_t$  ( $U_t$  – сигнал при неосвещенном фотоприемнике), которые обрабатываются встроенной

микро – ЭВМ и представляются на индикаторе в виде коэффициента пропускания, оптической плотности, концентрации.

Гранулометрические характеристики, оценку среднего размера агрегатов алмазных частиц и их распределения по размерам проводили на основании данных, полученных с помощью лазерного микроанализатора размера зерен «LMS-30» фирмы «Seishin» (Япония).

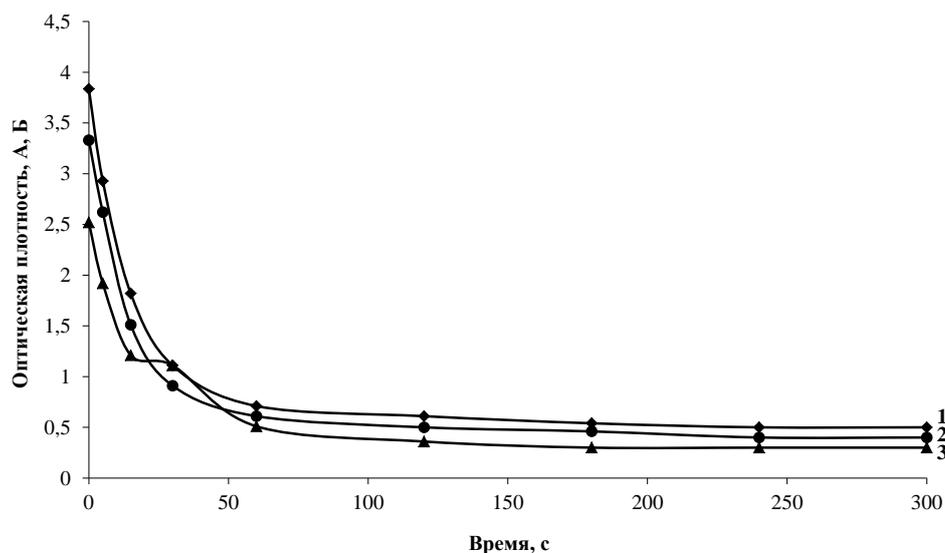
**Основные результаты исследования.** На рис. 1 приведена кинетика изменения оптической плотности суспензии наноалмазных порошков в дистиллированной воде при комнатной температуре в интервале времени от 0 до 3600 с.



*Рис. 1. Кинетика изменения оптической плотности суспензии алмазного нанопорошка в дистиллированной воде при температуре 20 °С.*

Из рис. 1. следует, что в течение первых десяти секунд наблюдается прямолинейный участок, характеризующий уменьшение оптической плотности суспензии наноалмазных порошков и тем самым снижение скорости седиментации частиц наноалмазных порошков. После первых десяти секунд порошков скорость их седиментации снижается и после 600 с становится практически постоянной.

Исследовали влияние температуры суспензии нанопорошков на кинетику изменения оптической плотности суспензии. На рис. 2 приведена кинетика изменения оптической плотности суспензии в интервале времени 0 – 300 с при температуре 55 °С и 75 °С.



*Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности суспензии алмазного нанопорошка в интервале времени от 0 до 300 с при разной температуре: 1 – при температуре 20 °С; 2 – 55 °С; 3 – 75 °С*

Из рис. 2 следует, что с увеличением температуры оптическая плотность суспензии при одинаковом времени седиментации уменьшается, т.е. уменьшается концентрация частиц в исследуемой пробе.

Природа жидкой фазы, ее вязкость и значения рН являются факторами, которые влияют на устойчивость суспензии. Мы исследовали влияние рН суспензии на кинетику седиментации нанопорошка. На рис. 3 приведена кинетика изменения оптической плотности суспензии при различных значениях рН в интервале времени 0 – 300 с.

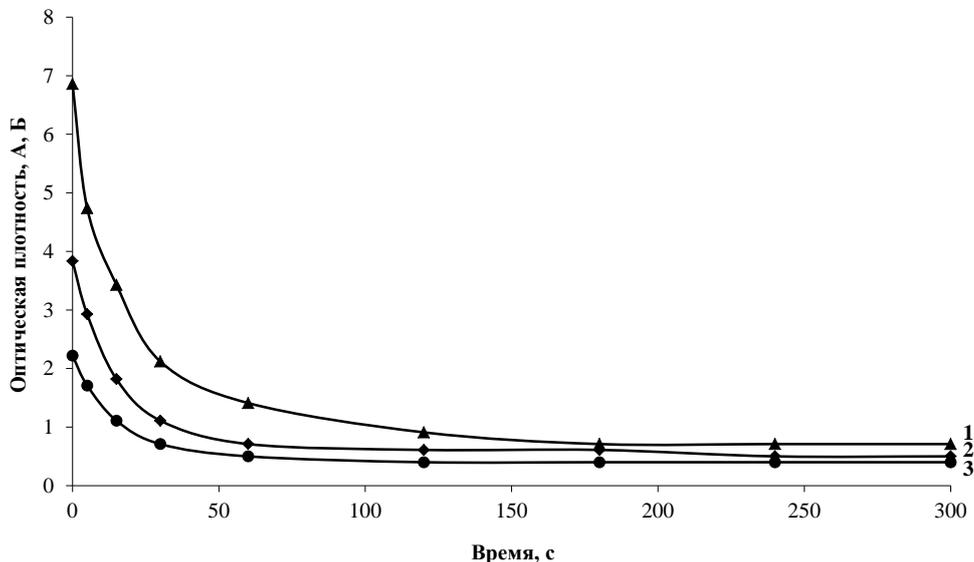


Рис. 3. Кинетика изменения оптической плотности суспензии алмазного нанопорошка при температуре 20 °С и различных значениях рН раствора: 1 – 8,9; 2 – 6,5 и 3 – 3,5.

Сравнивая кинетику изменения оптической плотности суспензии при рН = 8,9 (кривая 1), рН 6,5 (кривая 2), рН 3,5 (кривая 3) (рис. 3) видно, что с увеличением рН раствора оптическая плотность суспензии выше при одинаковом времени седиментации.

Таким образом, ощелачивание суспензии существенно увеличивает оптическую плотность суспензии нанопорошков, что приводит к снижению скорости седиментации частиц.

Увеличение рН суспензии до 10,5, проведенное добавлением 15 мл водного раствора аммиака в суспензию с рН=5,7 привело после 1 часа отстаивания к выпадению части алмазного порошка в осадок за счёт диссоциации кислородсодержащих соединений поверхностного слоя.

Были отобраны пробы (рис. 4) из верхней (10 см от края суспензии) и промежуточной (20 см от края суспензии) зон седиментации суспензии и образовавшегося осадка.

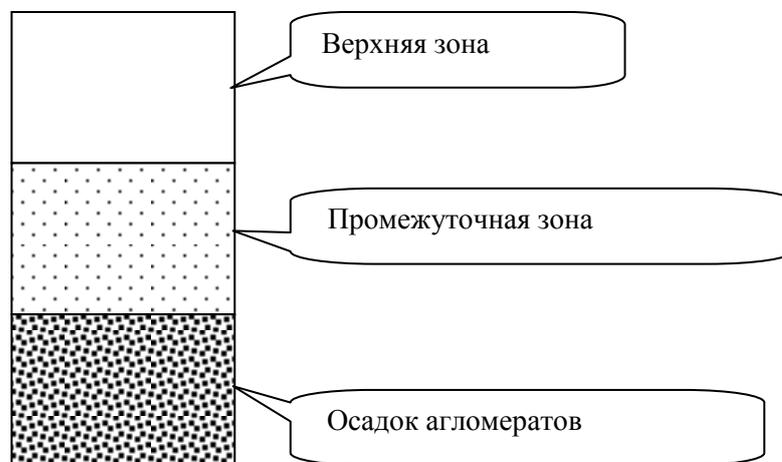


Рис. 4. Схема седиментации алмазных нанопорошков марки АСУД 99.

Для всех трех проб были получены гистограммы распределения средних диаметров наноалмазных частиц АСУД 99.

В таблице сопоставлены средние значения диаметров наноалмазных частиц в зависимости от зоны их расположения.

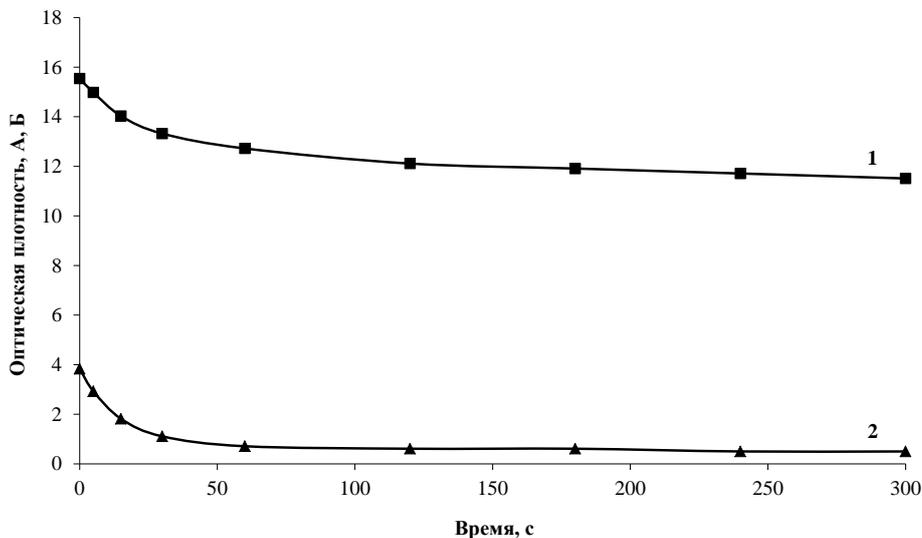
*Таблица 1. Средние значения диаметров частиц алмазного нанопорошка в зависимости от зоны их расположения*

Наименование зоны	pH суспензии	Средний диаметр частиц, мкм
Исходный порошок	5,7	12,525
Верхняя зона	10,5	9,664
Промежуточная зона	10,5	5,038
Осадок	10,5	3,999

Из таблицы следует, что значения среднего диаметра частиц агломератов в зависимости от зоны расположения существенно отличаются. Минимальное значение среднего диаметра частиц осадка и равно 3,999 мкм.

В связи с тем, что алмазные нанопорошки находят все большее применение в качестве адсорбентов для очистки различных биологических сред, проводилось исследование кинетики седиментации алмазного нанопорошка марки АСУД99 в физиологическом растворе.

Изменение скорости седиментации алмазных частиц в физиологическом растворе при концентрации 9,0 мг хлористого натрия в литре (кривая 1) и дистиллированной воде (кривая 2) в интервале времени от 0 до 300 с приведено на рис. 5.



*Рис. 5. Кинетика изменения оптической плотности суспензии алмазного нанопорошка в разной среде при температуре 20 °С: 1 – физиологический раствор; 2 – дистиллированная вода*

Как следует из рис. 5 оптическая плотность суспензии в физиологическом растворе выше, чем в дистиллированной воде при любом времени седиментации. То есть суспензия алмазного нанопорошка в физиологическом растворе обладает более высокой седиментационной устойчивостью и может быть рекомендована для различных биологических целей [8].

Если предположить, что наноалмазные порошки имеют сферическую форму, то седиментационная устойчивость для наноалмазных порошков характеризуется законом Стокса, т.е. скорость седиментации прямо пропорциональна квадрату радиуса частиц, разности плотностей фазы и среды, а также обратно пропорциональна вязкости среды [9].

$$x=2rI\gamma(d_1-d_2)/g \text{ з,}$$

где  $x$  – скорость седиментации наноалмазных частиц, м/с;

$r$  – радиус частиц, м;

$d_1$  – плотность алмаза, г/м<sup>3</sup>;

$d_2$  – плотность среды, г/м<sup>3</sup>;

$\eta$  – вязкость среды, Па·с;

$g$  – ускорение свободного падения, м/с.

Скорость седиментации алмазных наночастиц определялась из данных по изменению оптической плотности растворов.

Исходные данные: 0,2 % раствор в 1 л воды соответствует концентрации 2 г/л алмазных наночастиц. Отбор проб 10 мл, в которой содержится 0,02 г алмазного порошка.  $I_g(d_1-d_2)=0,9$ . За первые 10 с оптическая плотность алмазных нанопорошков уменьшилась от 3,83, Б до 1,82 Б.

Радиус частиц равен  $R=x g \eta / 2 I_g(d_1-d_2)$

$R=9,8 \cdot 10^{-6} \cdot 3,4 \cdot 10^{-6} / 2 \cdot 0,9$

Расчетные значения радиусов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Средние значения радиусов алмазных наночастиц в зависимости от pH среды и температуры раствора

Наименование порошков	pH раствора	Температура, °C	Скорость седиментации, $\cdot 10^{-6}$ , м/с	Средние значения радиусов частиц, $\cdot 10^{-5}$ , м
АСУД 99	6,5	20	3,4	1,8
АСУД 99	6,5	55	10,0	2
АСУД 99	6,5	75	20,0	4
АСУД 99	3,5	25 20	30,0	20
АСУД 99	8,9	25 20	80	8
АСУД 99	10,5	25 20	25	5
АСУД 99	Физиологический раствор	25 20	2,4	1,3

Представленные в табл. 2 данные позволяют сделать вывод, что с ростом температуры скорость седиментации увеличивается, радиус частиц увеличивается в 2 раза. При переходе от суспензии с pH=6,5 к суспензии с pH=3,5 радиус частиц возрастает в 10 раз. В физиологическом растворе радиус частиц уменьшается в 1,4 раза.

На рис. 6 представлены зависимости расчетных значений радиусов наночастиц порошка марки АСУД 99 от температуры и pH суспензии.

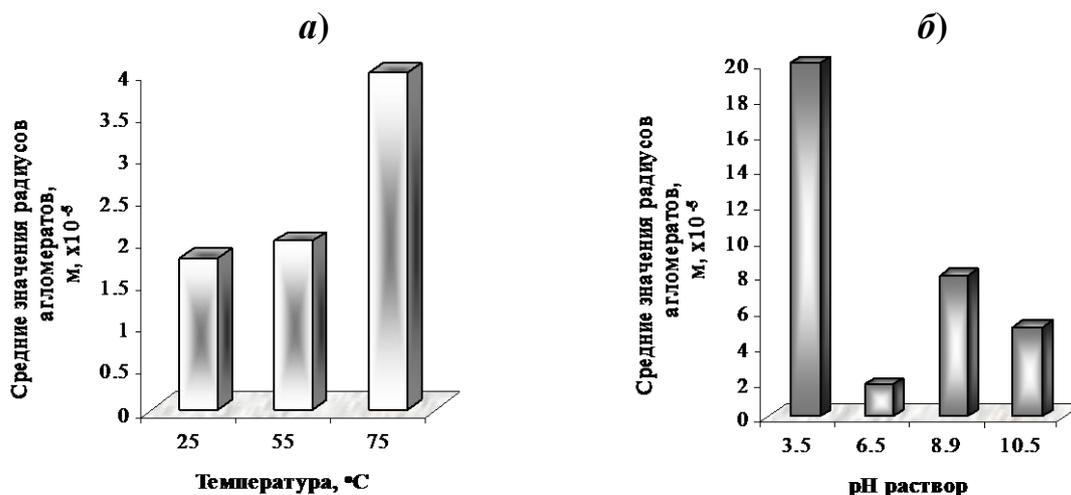


Рис. 6. Гистограммы распределения средних диаметров алмазных наночастиц порошка марки АСУД 99 от температуры (а) и pH раствора (б).

Из рис. 6 следует, что с ростом температуры средний радиус увеличивается в 2 раза. При переходе от рН 3,5 к 6,5 средний радиус увеличивается в 10. раза. Таким образом, расчетные значения радиусов подтверждают экспериментальные данные (рис. 1, рис. 2, рис. 3).

**Выводы.** Исследована кинетика седиментации алмазного нанопорошка в зависимости от времени, температуры, рН раствора, среды. Установлено, что скорость седиментации свежеприготовленного раствора настолько велика, что в течение 10 с происходит агрегация почти 90 % массы алмазного нанопорошка. С ростом температуры скорость седиментации растет. Скорость седиментации зависит от рН раствора. Установлено, что подщелачивание раствора приводит к снижению скорости седиментации.

Работа выполнена в соответствии № III-126-13 (0768) "Разработка экологически безопасных методов обработки сверхтвердых и углеродсодержащих порошков для создания инструментальных материалов повышенной износостойкости", которая выполняется по Пост. Бюро ВФТПМ от 20.11.2012. прот. №17.

1. *Даниленко В. В.* Синтез и спекание алмаза взрывом / В. В. Даниленко. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.
2. *Новиков Н. В.* Наноалмазы статического и детонационного синтеза и перспективы их применения / Н. В.Новиков, Г. П. Богатырева // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 2. – С. 3-12.
3. *Amanda M. Schrand.* Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications. / Amanda M. Schrand ; Suzanne A. Ciftan Hens; Olga A. Shenderova. // Critical Reviews in Solid State and Material Sciences. 2009, 34, 18-74.
4. *Олейник Г. С.* К механизму формирования наночастиц алмаза детонационного синтеза, получаемого из продуктов разложения взрывчатых веществ / Г. С. Олейник, А. А. Бочечка // Сверхтвердые материалы. – 2008. – №3. – С. 3-30.
5. *A. Krueger A.* The structure and reactivity of nanoscale diamond. / A. Krueger A. – J. Mater. Chem., 2008, 18, 1485-1492.
6. *Кулакова И. И.* Сорбционные свойства пористого дисперсного алмаза / И. И Кулакова., В. В. Корольков, А. В. Карпец, О. Г. Ларионов, Г. В. Лисичкин // Породоразрушающие инструменты. – 2008. – С. 123-129.
7. М 29.2-308:2013. Методика определения оптической плотности прозрачных жидкостных растворов на электрическом фотометре КФК 3-01-«ЗОМЗ». К.: ИСМ НАН Украины, 2013. – 11 с.
8. *Шугалей И. В.* Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза как средство коррекции процессов пероксидации белков и липидов при злокачественном росте / И. В. Шугалей, Н. П. Дубяго, С. Н. Львов и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника и технология его изготовления и применения. – 2006. – Вып. 9. – С. 243-246.
9. *Менковский М. А.* Физическая и коллоидная химия / М. А. Менковский, Л. А. Шварцман – Химия 1981, 293 с.

Стаття надійшла до редакції 27.04.2013.