

# ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ ЗАРЯД ЧАСТИЦ НАНОАЛМАЗА ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

О.Б. Кудряшова<sup>1,2</sup>, Е.А. Петров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО, г. Бийск, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск, Россия

В работе исследуются электрофизические свойства наноалмаза детонационного синтеза (ДНА) нескольких модификаций. Изучен электростатический заряд поверхности частиц, приобретаемый ими в процессе электростатического распыления в воздухе. Свойство приобретать электростатический заряд порошками ДНА до сих пор не было изучено, в отличие от других электрофизических свойств. При этом в данной работе исследуются порошки промышленного производства и опытные образцы ДНА, полученные в разных условиях синтеза. Порошок ДНА (исходный и очищенный) при нормальных условиях является диэлектриком. Измерена величина диэлектрической проницаемости наноалмаза, которая составила, приблизительно, 4.2, что несколько меньше такого показателя для природного алмаза (5.7). Получены экспериментальные данные об электрическом заряде частиц ДНА при электростатическом распылении. Обнаружена способность рассмотренных порошков приобретать значительный заряд по отношению к массе вещества (до  $5 \cdot 10^{-7}$  Кл/кг, больше, чем другие материалы; знак заряда отрицательный). Данное свойство порошков ДНА может быть использовано в экологических задачах очистки воздуха и поверхностей помещений. Поскольку порошки ДНА обладают развитой удельной поверхностью (до  $330 \text{ см}^2/\text{г}$ ), это может быть использовано в новых технологических приложениях.

*Ключевые слова:* наноалмаз детонационного синтеза, электрофизические свойства, электростатический заряд.

## ВВЕДЕНИЕ

История промышленного детонационного синтеза наноалмаза насчитывает уже более полувека [1]. Этот материал выпускается в мире в больших объемах. Несмотря на очевидные экстремальные свойства наноалмаза (уникальная теплопроводность, твердость, оптические характеристики и т.п.) до сих пор эти свойства не были использованы в полной мере. В частности, наноалмаз имеет необычные электрофизические свойства, обнаруженные рядом авторов [1-7]. Причем, эти свойства, зачастую, обусловлены не самой структурой алмазной фазы углерода, а его нанодисперсным состоянием и наличием примесных функциональных групп поверхности.

Наноалмаз детонационного синтеза представляет из себя «полупродукт», который подвергается дальнейшей обработке – очистке от неалмазной фазы и примесей. При этом изменяются и физические свойства порошка. Надо отметить, что хотя размер первичных кристаллитов алмазной фазы составляет около 4 нм, частицы порошка представляют собой агломераты, размером от 0,1 до 100 мкм [1, 2]. Размер частиц и удельная поверхность зависит от условий синтеза и особенностей постобработки порошка. Удельная поверхность частиц не определяется только их размером, но также пористостью и «рыхлостью» агломератов. Большая удельная поверхность частиц – это одно из преимуществ данного материала, которое, как будет показано ниже, может быть использовано в технологических приложениях.

Химические, биологические и многие физические свойства порошков НА, например механические и оптические, хорошо изучены. Но в литературе не так много исследований, посвящённые электрофизическим свойствам порошков наноалмаза. Как показано в работах Денисова С.А. [7], при насыщении порошков ДНА парами воды наблюдается эффект «гигантского» роста диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и электропроводности  $G$  (в  $10^5$ - $10^6$  раз). Порошки наноалмаза являются сложными гетерогенными системами, состоящими из диэлектрических частиц алмаза (с удельной статической проводимостью менее  $10^{-9} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$  и величиной статической диэлектрической проницаемости равной  $\sim 5.7$ ), поверхностных примесей (в частности, Fe и другие проводящие ток металлы) и пор. Адсорбция воды в порах агломератов добавляет в эту систему проводящие включения жидкости.

При увеличении количества адсорбированной воды рост кластеров воды вызывает увеличение электрической емкости между кластерами за счет снижения зазора между ними. После слияния капель воды наблюдается гигантский рост значения  $\epsilon$ , вызванный различными физическими и химическими процессами на поверхности под действием электрического поля: реструктуризацией двойного электрического слоя, поверхностной миграцией и диффузией зарядов и др. [8]. Практически, происходит переход от диэлектрического состояния вещества к проводящему. Это может быть объяснено большим

объемом адсорбированной агломератами воды, которая является проводником тока.

В работе авторов [9] проведен теоретический анализ и экспериментальные исследования динамики поведения аэрозоля нанодисперсного алмаза двух промышленных образцов ДНА (УДА-С и УДАГ-С, производства ФНПЦ «Алтай») при электростатическом распылении частиц. Показано, что при наличии электростатического заряда частицы быстро (в течение ~45 секунд) коагулируют с распыленным в воздухе мелкодисперсным электронейтральным аэрозолем. Явление электростатической коагуляции может быть использовано при распылении частиц наноструктурного порошкового сорбента. Многочисленные исследования говорят о большом потенциале использования детонационного алмаза в сорбирующих составах, а использование электростатического распыления такого состава в воздухе, содержащем вредные аэрозольные загрязнения – предлагаемый авторами новый способ применения данного материала. Наноалмазный порошок не обладает цитотоксичностью [10], что делает его применение в технологиях очистки воздуха безопасным для человека.

В связи с этим перспективным применением ДНА встает вопрос о том, насколько хорошо частицы порошка ДНА способны приобретать и удерживать электростатический заряд по сравнению с другими порошками. В данной работе экспериментально определяется величина и знак заряда ионизированных частиц порошков ДНА, отличающихся условиями синтеза и очистки.

### ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выступают порошки ДНА, полученные в разных условиях синтеза (алмазосодержащая шихта УНГ-35, УНГ-40, УДАГ-С, алмаз УНА-35, УНА-40, УДА-С). Получение шихты (первичных продуктов синтеза) и алмаза осуществляется при детонации ВВ во взрывной камере, как из углеродной добавки в смеси с ВВ, так и из углерода, входящего в молекулу ВВ. По фазовому и элементному составу такие порошки близки между собой, но отличаются размерами. Порошки шихты и алмазов из углеродной добавки (УНГ-40, УНА-40) имеют удельную поверхность 15-40 м<sup>2</sup>/г, для алмазов из молекулы ВВ (УНГ-35, УНА-35, УДАГ-С, УДА-С) удельная поверхность на порядок выше [2, 3].

Первичные продукты взрыва (шихта) и алмазы по химическому элементному составу близки между собой, отличаются только фазовым составом углерода. В первичных продуктах взрыва находятся неалмазные формы углерода, главным образом, графит и аморфный углерод [5].

Суммарная удельная поверхность частиц (SSA) измерялась методом БЭТ. Кристаллическая структура образцов определялась с помощью широкоугольного рентгеновского рассеяния на рентгеновском дифрактометре RigakuUltima IV с использованием Cu-излучения. Обработка полученных дифрактограмм проводилась с помощью пакета программ PDXL, фазовый состав определялся с помощью базы данных ICDD PDF2. Дисперсный анализ порошков (размеры агломератов наночастиц) проведен с помощью микроскопа OLYMPUS OMEC DC130. Данные были проанализированы с помощью программного обеспечения OLYMPUS Particle Image Processor (PIP 9.0). Для измерения тангенса угла потерь и диэлектрической проницаемости использовался диэлькометр ТАНГЕНТ-2М, для измерения сопротивления – Е6-13А тterraомметр.

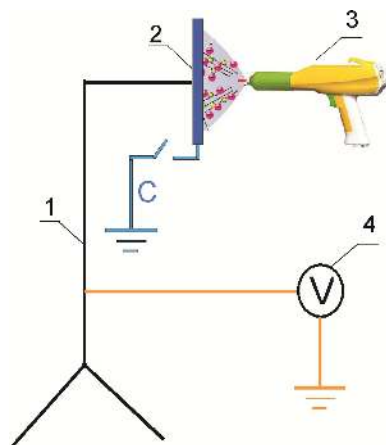
Характеристики порошков приведены в табл. 1.

Табл. 1. Характеристики модельных порошков

Марка ДНА	Диаметр микрокристаллита, нм	Медианный диаметр агломерата, мкм	Плотность частиц, г/см <sup>3</sup>	SSA, см <sup>2</sup> /г
УНГ-35	3,81	2,4	2,5	261,2
УНГ-40	4,81	3,5	2,6	42,6
УДАГ-С	4,22	4,5	2,5	330,0
УНА-35	5,38	2,7	3,1	175,5
УНА-40	6,78	2,9	3,4	17,6
УДА-С	5,15	10,1	3,1	280,0

Плотность образцов составила 2,5-3,4 г/см<sup>3</sup>. Диэлектрическая проницаемость при нормальных температурах  $\epsilon \sim 4,2$ , удельное сопротивление порядка 10<sup>12</sup> Ом·м. Диэлектрические свойства сохраняются при прокаливании в вакууме вплоть до 1073 К. При температурах свыше 1300 К происходит частичный фазовый переход алмаза в графит, на два порядка возрастает диэлектрическая проницаемость, а сопротивление падает [2, 11].

Для исследования электростатической зарядки в поле коронного разряда частиц порошков ДНА собрана установка, схема которой приведена на рис.1. На штативе 1 закреплена металлическая подложка – 2 (20 см × 20 см). На расстоянии 20 см расположен электростатический распылитель «Старт-50» – 3. Для определения электрического напряжения применялся цифровой мультиметр АРРА 103N – 4. Время распыления порошков составляло 10 секунд. Начальное положение ключа в цепи – замкнуто, чтобы сообщить подложке нулевой заряд с земли.



1 – штатив, 2 – подложка, 3 – электростатический распылитель «Старт-50», 4 – цифровой мультиметр APPA 103N

Рис. 1. Блоксхема экспериментальной установки для определения электростатического заряда частиц

Электростатический распылитель создает аэрозольное облако заряженных частиц, которые затем оседают на подложку. Для определения заряда подложки, ключ в цепи размыкают и измеряют напряжение с помощью цифрового мультиметра APPA 103N. Для определения суммарной массы частиц  $m_e$  применяли электронные весы ВМК 153.

Суммарный заряд частиц определим, зная измеренное значение потенциала  $\varphi$  [12]:

$$Q = \frac{\varphi \cdot r}{k_e}$$

где  $k_e = 1/4\pi\epsilon_0\epsilon$ ,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $r$  – расстояние между электростатическим распылителем и поверхностью.

Количество частиц, осажденных на подложку, определим, зная общую массу порошка и массу одной частицы:  $N = m_e / m_p$ . Средняя масса частицы определяется из результатов оптических измерений размера частиц (табл. 1). Тогда заряд одной частицы составит:  $q = Q / N$ . Удельный заряд поверхности частицы составит  $q_s = q / m_p$ .

Для определения знака заряда использовался электроскоп: электрод электроскопа заряжали заранее известным знаком заряда (например, положительный заряд при трении оргстекла о бумагу). Затем наносили исследуемое вещество. Если стрелка электроскопа отклоняется в сторону больших значений, то частицы имеют тот же заряд, что и предварительно нанесенный, в другом случае они заряжены противоположным знаком.

Измеренные величины заряда порошков ДНА представлены в табл. 2. Так же, для сравнения, приведены данные по электростатическому заряду порошков алюминия марки АСД-4 (средний диаметр частиц ~ 4 мкм) и оксида алюминия (средний диаметр частиц ~ 6 мкм) [13].

Табл. 2. Электростатический заряд ДНА

Вещество	Суммарный заряд порошка, $\cdot 10^{-8}$ Кл	Заряд одной частицы вещества, $\cdot 10^{-16}$ Кл	Удельный заряд частицы вещества, $\cdot 10^{-8}$ Кл/кг
УНГ-35	0,18	-0,87	49,21
УНГ-40	0,29	-0,47	25,63
УНА-35	0,09	-1,24	16,34
УНА-40	0,08	-1,72	12,08
УДА-С	1,40	-14,80	5,30
УДАГ-С	0,26	-0,71	26,31
АСД-4	0,6	-5,10	8,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,45	2,37	7,44

Наибольший заряд оказался у более крупных частиц УДА-С. Интересен удельный заряд (отнесенный к массе частицы) для сравнения электрофизических свойств порошков. Наибольший удельный заряд поверхности (рис. 2) приобрел порошок УНГ-35, наименьший – УДА-С.

В результате экспериментальных исследований было определено, что ДНА, как и алюминий АСД-4 приобретают отрицательный заряд при распылении, в отличие от большинства веществ [13] (в нашем случае это оксид алюминия). Наименьший заряд в абсолютном выражении наблюдается у частиц УНГ-35 (но наибольший удельный заряд).

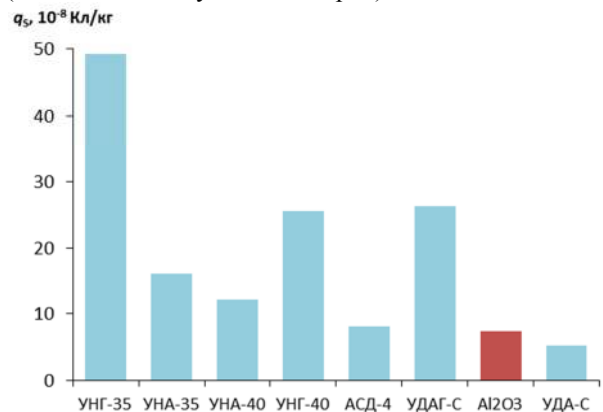


Рис. 2. Удельный заряд порошков. Порошки на гистограмме расположены в порядке возрастания размеров частиц. Красным цветом показаны положительные заряды, голубым – отрицательные

Чем крупнее частицы порошка, тем больше удерживаемый ими заряд, но меньше удельный заряд (рис. 3). При этом порошки с одинаковой дисперсностью – алмазосодержащая шихта различных модификаций и алюминий – отличаются по величине приобретенного заряда более чем в три раза. Удельный заряд порошка шихты выше, чем у частиц алмаза соответствующих условий синтеза (УНГ-35 и УНА-35, УНГ40 и УНА-40, УДАГ-С и УДА-С). Особенно высокие значения удельного заряда обнаружены именно у алмазосодержащей шихты.

Удельный приобретенный заряд частиц не коррелирует с другими характеристиками порошка,

кроме размера агломератов (с размерами микрокристаллитов, удельной поверхностью, плотностью).

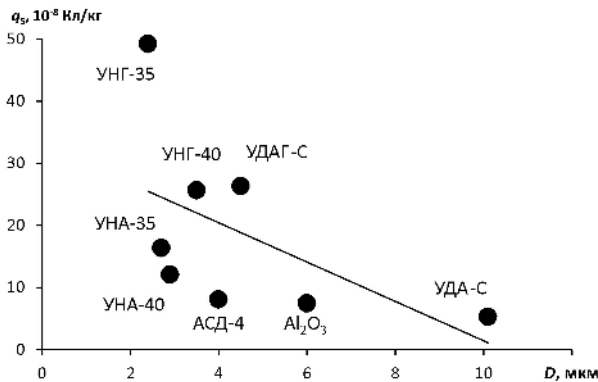


Рис. 2. Удельный заряд порошков в зависимости от характерного диаметра частиц с линейным трендом

Таким образом, частицы ДНА приобретают значительный заряд в поле коронного разряда, отнесенный к единице массы по сравнению с другими мелкодисперсными порошками. В сочетании с большой удельной поверхностью (табл. 1), низкой цитотоксичностью, способность приобретать большой удельный заряд может служить предпосылкой для выбора этого материала в качестве сорбента [9]. С другой стороны, способность дисперсных частиц разных веществ накапливать заряд необходимо учитывать в безопасных технологиях создания, переработки и использования таких веществ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы некоторые электрофизические свойства наноалмазов детонационного синтеза различных модификаций. Измерены размеры агломератов частиц (2-10 мкм), нанокристаллитов алмазной фазы (4-7 нм) и удельная поверхность порошков (20 – 500 см<sup>2</sup>/г). При нормальной температуре диэлектрическая проницаемость ДНА составляет, примерно,  $\epsilon \sim 4,2$ . Определен потенциал поверхности, возникающий при ионизации частиц в электрическом поле, созданном коронирующим электродом распылителя и заземленной подложкой, на которую осуществляется распыление. Экспериментально исследован заряд частиц при электростатическом распылении порошков ДНА различных модификаций, и для сравнения приведены эти величины для порошков алюминия и оксида алюминия. Обнаружено, что частицы ДНА приобретают отрицательный электростатический заряд (в отличие от большинства других материалов). Проведен сравнительный анализ по величине заряда частиц в зависимости от типа распыленного вещества. Обнаружено, что порошки алмазосодержащей шихты

приобретают наибольший заряд в расчете на единицу массы вещества (до  $5 \cdot 10^{-7}$  Кл/кг).

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-19070 мк.*

*Работа выполнена при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).*

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Properties of ultrafine diamond clusters from detonation synthesis / A.L. Vereschagin [et al.] // Diamond and related materials. – 1994. – Т. 3, №. 1-2. – С. 160-162.
2. Petrov, E. A. Properties of nanodiamonds of industrial detonation synthesis / E.A. Petrov, A.A. Kolesova, A.B. Pribavkin // Machines. Technologies. Materials. – 2019. – Т. 13, №. 8. – С. 373-375.
3. Mironov, E. Detonation synthesis ultradispersed diamond structural properties investigation by infrared absorption / E. Mironov, A. Koretz, E. Petrov // Diamond and related materials. – 2002. – Т. 11, №. 3-6. – С. 872-876.
4. Properties of individual fractions of detonation nanodiamond / I. Larionova [et al.] // Diamond and related materials. – 2006. – Т. 15, №. 11-12. – С. 1804-1808.
5. Dolmatov, V. Y. Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications [Text] / V. Y. Dolmatov // Russian Chemical Reviews. – 2007. – Т. 76, №. 4. – С. 339.
6. Mironov, E. Chemical aspect of ultradispersed diamond formation / E. Mironov, E. Petrov, A. Koretz // Diamond and related materials. – 2003. – Т. 12, №. 9. – С. 1472-1476.
7. Denisov, S. A. Adsorption and electrical properties of nanodiamond powders in the presence of water vapor / S. A. Denisov [et al.] // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2013. – Т. 49, №. 3. – С. 286-291.
8. Chelidze, T. L. Electrical spectroscopy of porous rocks: A review—I. Theoretical models [Text] / T.L. Chelidze, Y. Gueguen // Geophysical Journal International. – 1999. – Т. 137, №. 1. – С. 1-15.
9. Use of nanodiamond for absorption of aerosol particles / A.L. Vereschagin [et al.] // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2020. – Т. 28, №. 1. – С. 14-19.
10. A comparative study of cellular uptake and cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes, graphene oxide, and nanodiamond / X. Zhang [et al.] // Toxicology Research. – 2012. – Т. 1, №. 1. – С. 62-68.
11. Electrical resistivity of graphitized ultra-disperse diamond and onion-like carbon / V. L. Kuznetsov [et al.] // Chemical physics letters. – 2001. – Т. 336, №. 5-6. – С. 397-404.
12. Верещагин, И.П. Высоковольтные электротехнологии [Текст] / И.П. Верещагин. – М.: МЭИ, 1999. – 92 с.
13. Степкина, М.Ю. Измерение электростатического заряда мелкодисперсных частиц с различными физико-химическими свойствами / М. Ю. Степкина, А.А. Жирнов, О.Б. Кудряшова // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – Т. 28, № 4. – С. 40-44

*Кудряшова Ольга Борисовна – д. ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник лаборатории физики преобразования энергии взрывчатых веществ, ИПХЭТ СО РАН, тел. +79059245444, e-mail: olgakudr@inbox.ru.*

*Петров Евгений Анатольевич – д. т. н., профессор, декан инженерного факультета Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВПО, тел. +79132415107, e-mail: ovsyannickova.lar@yandex.ru*

# ELECTROSTATIC CHARGE OF PARTICLES OF DETONATION SYNTHESIS NANODIAMOND

O.B. Kudryashova<sup>1,2</sup>, E.A. Petrov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Biysk Technological Institute, Biysk

<sup>2</sup> Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the SB RAS, Biysk

Abstract – We investigated the electrophysical properties of detonation-synthesis nanodiamond (DND) of several modifications. The property of acquiring an electrostatic charge by DND powders has not yet been studied, unlike other electrophysical properties. Moreover, in this work, powders of industrial production and prototypes of DND obtained under different synthesis conditions are studied. Under normal conditions, DND powder is a dielectric. At normal temperature, the dielectric constant of a nanodiamond is approximately 4.2, which is slightly less than that for natural diamond (5.7). Experimental data on the electric charge of DND particles during electrostatic spraying are obtained. The ability of these powders to acquire a significant charge concerning the mass of the substance was found (up to  $5 \cdot 10^{-7}$  C / kg, more than other materials; the charge sign is negative). This property of DND powders, as shown in the work, can be used in environmental problems of cleaning the air and indoor surfaces. Since DND powders have a large specific surface (up to 330 cm<sup>2</sup>/g), this can be used in new technological applications.

Index terms: detonation synthesis nanodiamond, electrophysical properties, electrostatic charge.

## REFERENCES

1. Vereschagin, A. L., G. V. Sakovich, V. F. Komarov, and E. A. Petrov, "Properties of ultrafine diamond clusters from detonation synthesis," *Diam. and related mater.*, vol. 3, no. 1-2, pp. 160-162, 1994.
2. Petrov, E. A., A. A. Kolesova, and A. B. Pribavkin, "Properties of nanodiamonds of industrial detonation synthesis," *Mach. Technol. Mater.*, vol. 13, no. 8, pp. 373-375, 2019.
3. Mironov, E., A. Koretz, and E. Petrov, "Detonation synthesis ultradispersed diamond structural properties investigation by infrared absorption," *Diam. and related mater.*, vol. 11, no. 3-6, pp. 872-876, 2002.
4. Larionova, I., V. Kuznetsov, A. Frolov, O. Shenderova, S. Moseenkov, and I. Mazov, "Properties of individual fractions of detonation nanodiamond," *Diam. and related mater.*, vol. 15, no. 11-12, pp. 1804-1808, 2006.
5. Dolmatov, V. Y., "Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications," *Rus. Chem. Rev.*, vol. 76, no.4, pp. 339, 2007.
6. Mironov, E., E. Petrov, and A. Koretz, "Chemical aspect of ultradispersed diamond formation," *Diam. and related mater.*, vol. 12, no. 9, pp. 1472-1476, 2003.
7. Denisov, S. A., G. A. Sokolina, T. Y. Grankina, O. K. Krasil'Nikova, E. V. Plotnikova, B. V. Spitsyn, and G. P. Bogatyreva, "Adsorption and electrical properties of nanodiamond powders in the presence of water vapor," *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, vol. 49, no. 3, pp. 286-291 2013.
8. Chelidze, T. L., and Y. Gueguen, "Electrical spectroscopy of porous rocks: A review – I. Theoretical models," *Geophys. J. International*, vol. 137, no. 1, pp. 1-15, 1999.
9. Vereschagin, A. L., O. B. Kudryashova, M. Y. Stepkina, A. V. Balakhnina, and E. A. Petrov, "Use of nanodiamond for absorption of aerosol particles," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 28, no. 1, pp. 14-19, 2020.
10. Zhang, X., W. Hu, J. Li, L. Tao, and Y. Wei, "A comparative study of cellular uptake and cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes, graphene oxide, and nanodiamond," *Toxicol. Res.*, vol. 1 no. 1, pp. 62-68, 2012.
11. Kuznetsov, V. L., Y. V. Butenko, A. L. Chuvilin, A. I. Romanenko, and A. V. Okotrub, "Electrical resistivity of graphitized ultra-disperse diamond and onion-like carbon," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 336, no.5-6, pp. 397-404, 2001.
12. Vereschagin, I.P. *High-voltage electrotechnologies*. M.: MEI, 1999.
13. Stepkina, M.Y., A. A. Zhirnov, and O. B. Kudryashova, "Measurement of Electrostatic Charge of Fine Particles with Different Physical and Chemical Properties," *South-Siberian Scientific Bull.*, no. 4, pp. 40-44, 2019.

Kudryashova Olga Borisovna – doctor of sciences, associate professor, senior researcher of the laboratory of physics of transformation of energy of explosives, IP CET SB RAS, tel. +79059245444, e-mail: olgakudr@inbox.ru.

Petrov Eugene Anatol'evich – doctor of sciences, professor, Dean of the Faculty of Engineering, Biysk Technological Institute, +79132415107, e-mail: ovsyannickova.lar@yandex.ru.