

**ДЕТОНАЦИОННЫЙ АЛМАЗ,
СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ****С.С. Бацанов**

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.
batsanov@vniiftri.ru

Порошок наноалмаза при контакте с водой изменяет состав и структуру, а в растворе формирует нитеобразные кристаллы, чьи физические и биологические свойства подобны грибам и бактериям. Эти образования активно связывают молекулярный азот при нормальной температуре и давлении, чем выгодно отличаются от получаемых по существующей энергозатратной технологии Габера-Боша для фиксации атмосферного азота. Разработанный во ВНИИФТРИ прецизионный метод измерения электрофизических и термохимических характеристик поликристаллических материалов позволил установить зависимость энергии атомизации алмаза от его размеров и на этой основе дать термодинамическое обоснование нового метода связывания молекулярного азота, имеющего ясную перспективу промышленного применения.

The powder of nanodiamond upon contact with water changes the composition and structure, and in solution forms fibrous materials, whose physical and biological properties are similar to those of fungi and bacteria. These formations actively fix molecular nitrogen at normal temperature and pressure, in favourable contrast with the current energy-consuming technology of Haber-Bosch for fixing atmospheric nitrogen. The precision method developed by VNIIFTRI for measuring electrophysical and thermochemical characteristics of polycrystalline materials made it possible to establish the dependence of the atomization energy of diamond on its size and on this basis to give a thermodynamic justification for the industrially prospective method of molecular nitrogen fixation.

Ключевые слова: порошок наноалмаза, молекулярный азот, прецизионный метод, температура, «алмазная вата».

Key words: nanodiamond powder, molecular nitrogen, precision method, temperature, "diamond wool".

Получение и изучение наноматериалов по своим последствиям дало эффект, сопоставимый с появлением нового агрегатного состояния вещества. Масштаб интереса физиков, химиков и материаловедов к этой проблеме характеризуется публикацией в мире до 100 статей и патентов и 1–2 монографий ежедневно. Вместе с тем электрофизические характеристики наноматериалов наименее изучены. Учитывая важность этих свойств для создания электротехнических устройств, в особенности аккумуляторов и суперконденсаторов, мы разработали прецизионный метод измерения диэлектрических констант (ϵ) кристаллических порошков с разными размерами частиц [1–3]. Особенно удобным материалом для таких измерений оказался алмаз, т.к. промышленность выпускает микропорошки разных размеров, вплоть до 100 нм, а методом детонации взрывчатых веществ получают наноалмазы (ДНА), размерами до 3–5 нм. Изучение этих кристаллов позволило устано-

вить количественную зависимость ε от размеров частиц алмаза и дать теорию этого явления [4].

В ходе исследований было установлено, что переход от поликристаллических материалов к нанопорошкам из-за резкого роста поверхности сопровождается повышением адсорбции влаги, которая кардинальным образом увеличивает их диэлектрическую проницаемость, что удивительным образом выпало из поля зрения большинства учёных. ДНА, являясь наиболее дисперсным материалом, обладает огромным сродством к воде, в частности, он способен поглотить воды в полтора больше собственного веса, оставаясь при этом сыпучим материалом. Мы установили, что гидратирование ДНА (путём добавления капель воды к порошку) повышает температуру, соответствующую выделению 23 Дж/г тепла [5, 6].

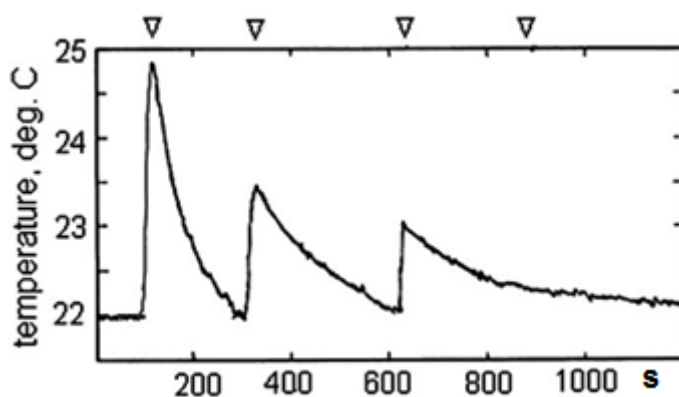


Рис. 1. Изменение температуры ДНА при последовательном введении капель воды

Что происходит при контакте алмаза с водой? Измерение плотности исходного порошка и гидратированных образцов ДНА позволило установить, что у первых слоёв адсорбированных молекул воды плотность равна 2 г/см^3 и постепенно уменьшается по мере увеличения числа водных оболочек до обычного значения (1 г/см^3). Сильное взаимодействие алмаза с молекулами воды ведёт к понижению её температуры замерзания до $-24 \text{ }^\circ\text{C}$ (из-за разрушения водородных связей) и к росту температуры кипения адсорбированной воды до $125 \text{ }^\circ\text{C}$ [7].

Порошок наноалмаза растворяется в воде с концентрацией от 0.01 до 0.1 %, формируя абсолютно прозрачные коллоидные растворы. Методом лазерного рассеяния были измерены размеры частиц и показано, что они представляют собой агрегаты $(\text{ДНА})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ с диаметрами от 100 до 800 нм, где каждое 5-нм алмазное зерно покрыто 0.5-нм слоем молекул воды, скрепляющих частицы через систему водородных связей [8].

Свойства «алмазной воды» (DW), т.е. чрезвычайно разбавленного коллоидного раствора наноалмаза в воде, кардинально отличаются от характеристик чистой воды (PW). Так, если PW имеет диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 78$ на частоте 1 кГц, то ϵ (DW) на 3 порядка больше, причём при нагревании она растёт, а ϵ (PW) — падает. При стоянии DW в открытом сосуде на воздухе происходит испарение воды и образование внутри раствора тонких нитей (рис. 2а), которые, коагулируя, превращаются в «алмазную вату» (рис. 2б) [5, 9].

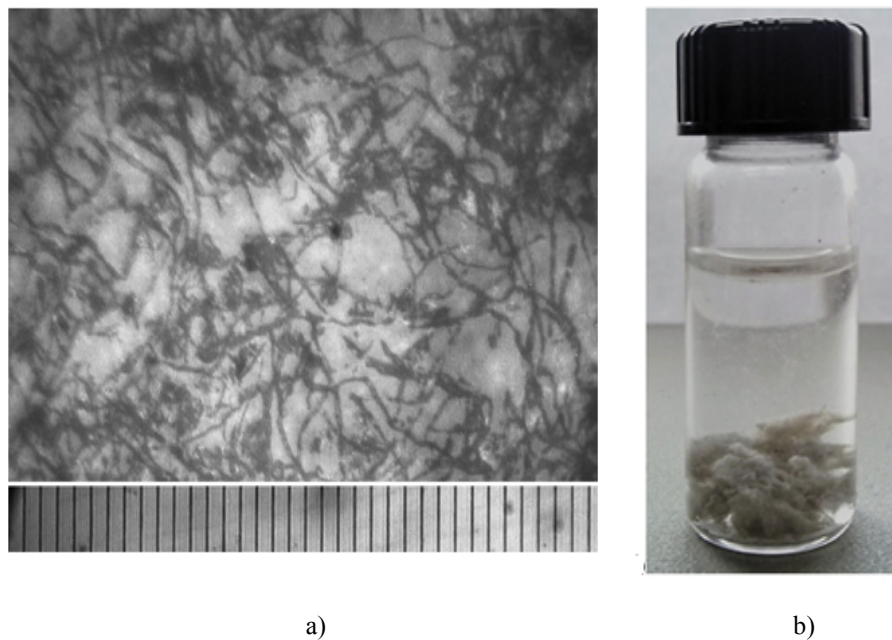


Рис. 2. Кристаллические нити и хлопкообразные образования в коллоидном растворе наноалмаза в воде

Этот материал был раньше обнаружен П.И. Белобровом в Красноярском институте физики и А.П. Кощеевым в Карповском НИИ в Москве, однако эти авторы считали, что «алмазная вата» действительно состоит из нитей кристаллического алмаза, а западные теоретики (Barnard et al) даже объяснили, как могут расти нити из материала со структурой, где нет избранного направления. Однако автор статьи измерил показатель преломления «ваты», и он оказался равным 1.60 ± 0.05 , тогда как у кристалла алмаза $n = 2.42$. Химический анализ показал, что содержание углерода в образцах «ваты» значительно (в разы) меньше обычного значения для ДНА ($87 \pm 1\%$); следовательно, теоретические модели, основанные на предположении, что хлопкообразные образования являются чистым алмазом, не корректны.

Исследования «алмазных нитей» на электронном микроскопе показали, что они подобны строению бактерий и грибов (рис. 3), а ИК-спектры и биологические тесты подтвердили их живую, биологическую природу [9].

Интересно, что «алмазная вата» содержит азота вдвое больше, чем его в сухом ДНА: если в исходном образце отношение содержания углерода к азоту (C/N) равно 40.5, то в «вате» $C/N = 19.6$.

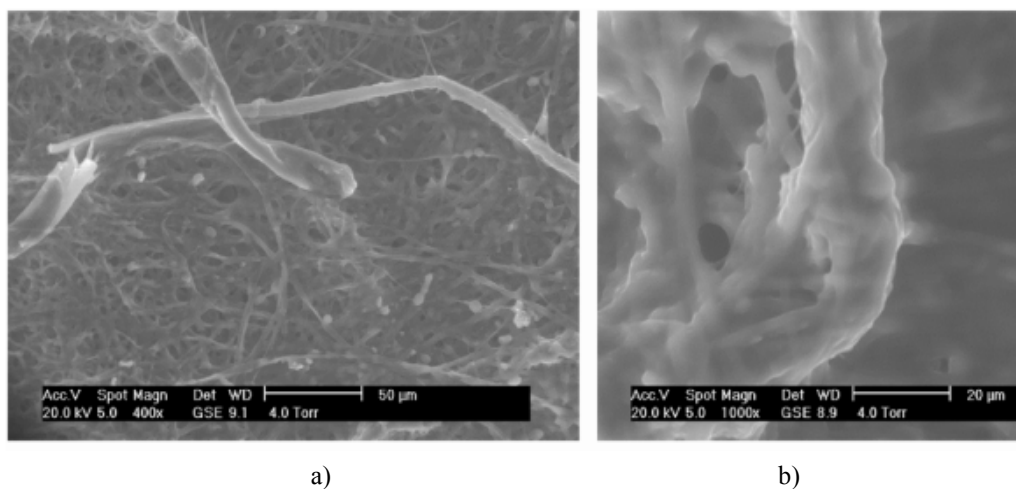
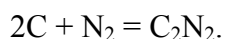


Рис. 3. Исследование «алмазных нитей» в сканирующем электронном микроскопе

В работе [10] был специально исследован вопрос об источниках и механизме связывания молекулярного азота, и установлено, что причиной фиксации азота является изменение термодинамических свойств нанопаз (уменьшение энергии атомизации), что снимает запрет на протекание химической реакции



Применение различных методов введения азота в водный раствор (спонтанное испарение РВ и ДВ, барботажа воздуха и чистого азота) с предотвращением попадания посторонних примесей в водную среду показало, что наноалмаз в водной среде может связывать молекулярный азот при нормальной температуре и давлении, чем принципиально отличается от используемого в настоящее время очень энергозатратного (до 2 % мирового потребления энергии) цикла Габера-Боша. При дальнейшей разработке нового подхода он может составить серьезную конкуренцию традиционному методу фиксации атмосферного азота.

В проведении экспериментов активно участвовали сотрудники ВНИИФТРИ С.М. Гаврилкин, Д.А. Данькин, Е.В. Лесников, доцент МИЭТа К.Б. Поярков, доценты МГУ И.И. Кулакова и Т.Б. Шаталова, а также иссле-

дователи и преподаватели Даремского университета Англии: д-р Б.Г. Мендис, проф. К. Линсдейл, к.х.н. А.С. Бацанов. В обсуждении результатов исследований творческое участие принимали академик В.Е. Фортов и член Королевского Общества проф. Дж.А.К. Ховард.

Литература

1. Бацанов С.С., Поярков К.Б., Гаврилкин С.М. Ориентационная поляризация молекулярных жидкостей при контакте с кристаллами алмаза // Письма в ЖЭТФ. 2008. 88. 686.
2. Гаврилкин С.М., Поярков К.Б., Мацеевич Б.В., Бацанов С.С. Диэлектрические свойства алмазных порошков // Неорганические материалы. 2009. 45. 1055.
3. Поярков К.Б., Гаврилкин С.М., Бацанов С.С. О поляризации ионных кристаллов // Журнал физической химии. 2009. 83. 2185.
4. Batsanov S.S., Dan'kin D.A. Size effect on dielectric properties of synthetic diamond // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. 49. 275301.
5. Бацанов С.С., Поярков К.Б., Гаврилкин С.М., Лесников Е.В., Шлегель В.Р. Ориентация молекул воды поверхностью алмаза // Журнал физической химии. 2011. 85. 794.
6. Batsanov S.S., Gavrilkin S.M., Batsanov A.S., Poyarkov K.B., Kulakova I.I., Johnson D.W., Mendis B.G. Giant dielectric permittivity of detonation-produced nanodiamond is caused by water // J. Mater. Chem. 2012. 22. 11166.
7. Batsanov S.S., Batsanov A.S. Effect of diamond on structure and properties of confined water // Chemical Physics Letters. 2016. 651. 8.
8. Batsanov S.S., Lesnikov E.V., Dan'kin D.A., Balakhanov D.M. Water shells of diamond nanoparticles in colloidal solutions // Applied Physics Letters. 2014. 104. 133105.
9. Batsanov S.S., Guriev D.L., Gavrilkin S.M., Hamilton K.A., Lindsey K., Mendis B.G., Riggs H.J., Batsanov A.S. On the nature of fibres grown from nanodiamond colloids // Materials Chemistry and Physics. 2016. 173. 325.
10. Batsanov S.S., Gavrilkin S.M., Shatalova T.B., Mendis B.G., Batsanov A.S. Fixation of atmospheric nitrogen by nanodiamond // New Journal of Chemistry. 2018. 42. 11160.