ИЗБЫТОЧНАЯ ЭНЕРГИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

О.Б. Кудряшова^{1,2}, Е.А. Петров^{1,3}, А.А. Ветрова³

¹Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО, г. Бийск, Россия

²Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск, Россия

³Федеральный научно-производственный центр «Алтай», г. Бийск, Россия

Алмазы детонационного синтеза (ДНА) отличаются набором уникальных свойств, связанных с существенно неравновесными условиями их получения. Исследование их свойств продолжает оставаться актуальным в последние годы. Наноалмазы находят применение в полировальных составах, при модификации каучуков, резин, полимеров, металлов, создании новых композиционных материалов, в качестве добавок к топливу, адсорбентов и катализаторов, в биологии и в медицине. Интерес представляет энергетическая насыщенность наноалмазов. В данной работе проведено теоретическое и экспериментальное исследование избыточной энергии алмазов детонационного синтеза. Доказано, что ДНА обладают избыточной энергией по сравнению с природными и синтетическими алмазами. Рассмотрены возможные источники возникновения избыточной энергии. Исследованы образцы ДНА, полученные в различных условиях синтеза. На основе данных по термогравиметрическому анализу образцов ДНА представлены результаты анализа избыточной энергии образцов и ее зависимости от площади удельной поверхности частиц. Площадь удельной поверхности порошков получена методом БЭТ. Установлено, что чем больше поверхность частиц, тем больше тепла затрачено на её получение и выделилось при сжигании. Однако зависимость избыточной энергии от площади удельной поверхности частиц обратная. Экспериментально полученные нами величины плотности избыточной энергии на 1-2 порядка выше теоретически полученных значений для природных алмазов и для наноалмазов, что подтверждает наличие большой избыточной энергии ДНА. Такое свойство детонационных наноалмазов может найти применение в новых технологиях, в частности, при использовании наноалмазов в роли сорбентов.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, избыточная энергия, удельная поверхность.

ВВЕДЕНИЕ

Искусственные алмазы находятся в центре внимания технологов уже не первый десяток лет. Особое место среди них занимают наноалмазы детонационного синтеза. Детонационные наноалмазы отличаются уникальным сочетанием свойств, определяемых их кристаллической структурой, наноразмерами и теми характеристиками, которые они приобретают в результате особенностей синтеза [1]. Наноалмазы находят применение при создании композиционных материалов, полировальных составов, каучуков и резин, элементов электроники, адсорбентов и катализаторов, в области медицины и биологии.

Как показано в многочисленных исследованиях [1-4], наноалмазы детонационного синтеза характеризуются большой удельной поверхностью частиц. Исходя из величины площади удельной поверхности частиц, измеренной методом БЭТ, в работе [1] рассчитана энтальпия образования ДНА. При постоянном значении температуры T и давления p изменение площади поверхности A заданного количества вещества сопровождается изменением энергии Гиббса:

$$dG_{T,p} = \sigma \cdot dA, \quad (1)$$

где σ – поверхностная энергия, что приводит к выражению приращения энтальпии ΔH и энтропии ΔS в виде:

$$\Delta H_{T,p} = \int_A \left[\sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_p \right] \cdot dA \quad (2)$$

$$\Delta S_{T,p} = - \int_A \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_p \cdot dA. \quad (3)$$

Допуская, что поверхностная энергия кристаллического вещества не зависит от температуры, т.е. $\left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_p = 0$ и $\Delta S_p = f(A) = 0$:

$$\Delta H_p = \int_A \sigma \cdot dA. \quad (4)$$

При таком подходе авторы [5] оценили величину $\Delta H_{f_{298}}^0$ для алмазных частиц с длиной ребра октаэдра 14 и 2,5 нм в 926 и 2750 кДж/кг. Термодинамический подход авторов [6] дает оценку $\Delta H_{f_{298}}^0$ наночастиц алмаза в интервале 1400÷3490 кДж/кг. Используя уравнение (4), справочное значение величины $\sigma = 10,6$ Дж/м² для плоскости {111} [7], а также преобладающий вклад этой плоскости в структуру частиц ДНА (85 %) [4] с величиной $A = (3,0 \div 3,6) \cdot 10^5$ м²/кг, получаем значение $\Delta H_{f_{298}}^0$

= (3340÷3970) кДж/кг. Таким образом, авторы [6] дают более высокую оценку энтальпии образования ДНА, чем в работах [4,8].

В работе [9] проведен теоретический расчет поверхностной энергии наноалмаза с помощью потенциала Ми-Ленарда-Джонса. Для наноалмаза получено другое значение поверхностной энергии, отличное от справочного (которое соответствует макрокристаллу). При температуре 300 К оно составит $\sigma = 6,1$ Дж/м². Тогда энтальпию образования наноалмаза можно оценить в диапазоне $\Delta H_{f_{\text{нм}}}^0 = (1922\div 2303)$ кДж/кг.

Зависимость поверхностной энергии ДНА от дисперсности частиц обнаружена методом обращенной газовой хроматографии [10]. В работе провели разделение порошка ДНА на фракции «низко» и «высокодисперсные» – соответственно, с размерами 200-600 нм и 10-100 нм. Выяснилось, что с ростом дисперсности поверхностная энергия уменьшается с 41-44 мДж/м² до 10-11 мДж/м² (мН/м). Нужно отметить, что этот результат на два порядка меньше теоретического [9]. Вероятно, это объясняется особенностями метода, который, по существу, измеряет адсорбционную активность ДНА (а не поверхностную энергию, в целом). Поверхностная энергия не ограничивается энергией адсорбционного взаимодействия. Таким образом, по данным [11], плотность энергии адсорбционного взаимодействия снижается с ростом дисперсности ДНА. Но с ростом дисперсности растет площадь поверхности частиц, а значит, суммарная энергия не обязательно снижается. К сожалению, в [11] нет данных о величине площади поверхности частиц ДНА исследованных фракций.

Перспективы применения детонационных наноалмазов во многом связаны с обнаруженной экспериментально избыточной энергией [2]. Однако образцы ДНА, полученные в разных условиях синтеза, демонстрируют различную реакционную способность и тепловой эффект при окислении [3]. Цель данной работы – рассмотреть источники возникновения избыточной энергии ДНА и найти зависимости величины этой энергии от характеристик порошков наноалмаза.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Избыточная энергия ДНА обусловлена несколькими причинами.

Во-первых, определены величины микронапряжений в оболочке таких частиц, которые могут быть объяснены дефектами структуры поверхности. Кристаллическая решетка сжата, и согласно [4, 8], величина таких напряжений составит порядка $P \sim 10$ ГПа.

Плотность запасенной энергии W пропорциональна квадрату напряжения и обратно пропорциональна модулю упругости вещества E_U [5]:

$$W = P^2 / E_U \quad (5)$$

По аналогии с закаленным стеклом, для которого сжимающие напряжения больше растягивающих в 2-5 раз, можно предположить, что для ДНА величины сжимающих напряжений будут находиться в диапазоне от 6.7 до 8.3 ГПа, а растягивающих – от 3.3 до 1.7 ГПа. Соответствующая плотность запасенной энергии составит для ДНА 1375-8525 МДж/м³. Для сравнения, эта величина для закаленного стекла составит 0.06-1.0 МДж/м³ [10], а для азид свинца при 50% плотности – 10000 МДж/м³ [10]. Таким образом, запасенная энергия сопоставима с энергией взрывчатого вещества (ВВ). Но у ВВ избыточная энергия создается за счет химических связей, а у ДНА на напряженной оболочке частиц на границе раздела аморфной и кристаллической фаз [4].

Величины плотности запасенной энергии для ряда материалов и ДНА сопоставлены в табл. 1.

Из представленных данных следует, что по величине запасенной энергии ДНА уступает только ВВ, поскольку избыточная энергия ДНА концентрируется на границе раздела аморфной и кристаллической фаз, а у ВВ – в химических связях. В связи с представленными данными можно предположить, что разрушение или уменьшение толщины сжимающей кристаллической оболочки частиц ДНА может приводить к их взрывному разрушению.

Табл. 1. Энергонасыщенность образцов [4]

Образец	Плотность запасенной энергии, МДж/м ³
Закаленное стекло	0,06-1,0
Сплавы с памятью формы	10
Химические источники тока	1000
Азид свинца при 50% плотности	10000
ДНА	1375 ^a – 8525 ^b

^a расчет был проведен для порошка ДНА с насыпной плотностью 0,5 г/см³ и энтальпией образования 2 750 кДж/кг [4].
^b расчет для частицы ДНА плотностью 3,1 г/см³.

Второй источник избыточной энергии связан с высоким содержанием (до 70 % [11]) аморфной фазы в составе частиц. Эта энергия выделяется при кристаллизации. Теплота кристаллизации аморфной фазы в графит составляет около 10500 кДж/кг или 22050 МДж/м³. Учитывая пропорции содержания аморфной фазы, данная составляющая избыточной энергии частиц ДНА запасается в объеме частицы и доходит до ~15000 МДж/м³.

Третий источник избыточной энергии ДНА заключается (если принять модель динамически сжатых наполненных газом частиц ДНА [4]) в энергии сжатого газа, заключенного внутри частицы. Согласно [4] газ (азот и водород поровну) содержится в полости частицы, занимая около 8,7 % объема под

давлением около 19 МПа. Диаметр полости составляет не менее 1.5 нм. Тогда энергия, запасенная в идеальном двухатомном газе, составит: $U = 5/2pV$, а плотность запасенной энергии: $W = 5/2p = 47.5$ МДж/м³. Это составляет менее 5 % от плотности запасенной энергии, связанной с напряженным состоянием алмазной оболочки.

Четвертый источник избыточной энергии заключается в реакционной способности газа, заключенного в порах агломератов и внутри полости (если верна модель наполненных газом ДНА), а также реакционной способности поверхности частицы за счет поверхностных химически активных включений. Вклад этого источника сложно оценить, так как он зависит от состава поверхностных групп, условий обработки частиц (температура, давление, состав атмосферы или жидкости и т.п.)

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Проведены исследования свойств промышленных детонационных наноалмазов производства ООО НПП «СИДАЛ» – одного из ведущих производителей алмазов в России. Сравнивались наноалмазы, полученные при детонации сплавов тротила с гексогеном (ДНА) и прессованных зарядов гексогена с графитом (ДАЛАН).

В качестве образцов ДАЛАН исследовались НА полученные из прессованных зарядов ВВ состава гексоген/графит в соотношении 80/20 % и плотности заряда 1,65-1,67 г/см³. В качестве ДНА исследовались НА полученные из литых зарядов состава тротил/гексоген в соотношении 40/60 % и плотности заряда 1,63-1,64 г/см³. Детонационный синтез проводился во взрывной камере объемом 4 м³ в среде собственных продуктов взрыва при массе заряда 1,0 – 1,2 кг.

Удельная площадь поверхности ($S_{уд.}$) определялась адсорбционным методом БЭТ в токе азота на автоматической вакуумной объемной установке «ASAP-2000» фирмы «Micromeritics».

Исследования тепловых эффектов сгорания (Q), осуществлялось дифференциально-термическими (DTA) и термогравиметрическими (TGA) методами анализа на установке DTG – 60, при нагревании образцов в токе воздуха до 600 °С. Темп нагрева образцов 10 С / мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Удельная площадь поверхности частиц образцов ДАЛАН отличаются на порядок от образца ДНА (табл. 2). Тепловой эффект Q является мерой запасенной энергии частиц σ :

$$\sigma = \frac{Q}{S_{уд.}} \quad (6)$$

На рис. 1 показана зависимость запасенной энергии σ детонационных наноалмазов разных условий синтеза и очистки от удельной поверхности.

На рис. 2 показана зависимость теплового эффекта Q при сжигании наноалмазов разных условий синтеза и очистки от удельной поверхности (по данным таблицы 2).

Имеется ожидаемый рост Q от удельной поверхности частиц. Чем более развита поверхность, тем больше энергии потрачено на ее получение и выделилось при окислении.

Табл. 2. Тепловой эффект, удельная поверхность и запасенная энергия образцов наноалмаза

Образец	Q , кДж/г	$S_{уд.}$, см ² /г	σ , Дж/м ²
ДНА ^a			
УНА-12	23.7	124.6	189.9
УНА-24	19.8	232.6	85.2
УНА-25	29.6	231.3	127.8
УНА-26	17.4	246.3	70.4
УНА-37	33.4	264.8	126.3
УНГ-12	40.8	349.3	116.8
УНГ-24	10.5	302.5	34.7
УНГ-25	36.1	390.5	92.3
УНГ-26	29.2	315.6	92.5
УНГ-37	35.6	109.0	326.5
ДАЛАН			
УНГ-23	4.02	61.4	65.5
УНГ-27	3.73	47.4	78.7

^a УНА – алмаз, УНГ – алмазосодержащая шихта

Рис. 1. Зависимость запасенной энергии при сжигании детонационных наноалмазов разных условий синтеза и очистки от удельной поверхности

Рис. 2. Зависимость теплового эффекта при сжигании детонационных наноалмазов разных условий синтеза и очистки от удельной поверхности

В то же время, запасенная энергия, в отличие от теплового эффекта, падает с ростом удельной поверхности частиц, что качественно соответствует данным, полученным в работе [12].

Экспериментально полученные нами величины плотности энергии на один-два порядка выше теоретически полученных значений для наноалмаза $\sigma = 6,1 \text{ Дж/м}^2$ [9]. Это говорит о наличии избыточной энергии, причины возникновения которой перечислены выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе рассматриваются источники избыточной энергии наноалмаза детонационного синтеза и их вклад в общий итог данной величины. Это:

- дефекты структуры и микронапряжения;
- большая доля аморфной фазы;
- энергия сжатого газа в полости внутри частицы;
- реакционная способность поверхностных включений и газа внутри пор и полости агломерата.

Экспериментально определены значения теплового эффекта окисления образцов наноалмазов, полученных в различных условиях синтеза. Эти образцы отличаются, прежде всего, величиной площади удельной поверхности частиц. Получены зависимости плотности запасенной энергии от площади удельной поверхности частиц.

В абсолютных величинах экспериментально определенные нами значения плотности запасенной энергии на один-два порядка выше, чем рассчитанные теоретически авторами работы [9]. Это говорит об огромной избыточной энергии, которой обладают частицы наноалмазов детонационного синтеза. Данное свойство, а также полученные нами закономерности позволят в дальнейшем найти новые сферы практического применения наноалмазов.

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сакович, Г. В. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 1. Синтез и свойства / Г.В. Сакович, В.Ф. Комаров, Е.А. Петров // Сверхтвердые материалы. – 2002. – №. 3. – С. 3-18.
2. Петров, Е.А. Детонационный синтез наноматериалов. Наноалмазы и нанотехнологии [Текст] / Е.А. Петров. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015.
3. Верещагин, А. Л. Калориметрия низкотемпературного жидкофазного окисления наночастиц углерода / А.Л. Верещагин, Н.В. Бычин, Е.А. Петров. – Book of Abstracts 14 th International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2019, 2019, 119-119.
4. Верещагин, А.Л., Свойства детонационных наноалмазов [Текст] / А.Л. Верещагин. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2005.
5. Губин, С.А. Влияние формы и размеров кристаллов графита и алмаза на фазовое равновесие углерода и параметры детонации [Текст] / С.А. Губин, В.В. Одинцов, В.И. Пепкин, С.С. Сергеев. // Химическая физика. – 1990. – Т. 9. – С. 401-417.
6. Виктор, С.Б. Уравнение состояния УДЧ графита и алмаза / С.Б. Виктор, С.А. Губин, И.В. Маклашов // Физикохимия ультрадисперсных систем. Материалы V Всероссийской конф.-Москва, 2000. –С.49-50.
7. Физические свойства алмаза. Справочник / Под ред. Н.Н. Новикова. – Киев: Наукова думка, 1987.
8. Schwing, K. Stressed glass technology for actuators and removable barrier applications, No. SAND2007-4106 / K. Schwing, M.E. Warren, S.J. Glass, A.S. Tappan. – Sandia National Laboratories, 2007.
9. Магомедов, М. Н. О поверхностных свойствах наноалмаза [Текст] / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, №. 6. – С. 1206-1214.
10. Возняковский, А. П. Поверхностные характеристики частиц детонационных наноалмазов [Текст] / А.П. Возняковский, И.В. Шугалей, // Экологическая химия. – 2012. – Т. 21, №. 3. – С. 168-171.
11. Текстура поверхности и субструктура промышленных детонационных наноалмазов [Текст] / К.Н. Соловьёва [и др.] // Южно-Сибирский научный вестник. – 2020. – Т. 34, 6. – С. 96-100.
12. Tandon, R. Controlling the fragmentation behavior of stressed glass / R. Tandon, S. J. Glass // Fracture Mechanics of Ceramics. – Springer, Boston, MA, 2005. – P. 77-91.

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

Ветрова Анастасия Андреевна – аспирант ФНПЦ «Алтай», тел. +79635727486, email: kolesova_aa2010@mail.ru

EXCESSIVE ENERGY OF DETONATION NANODIAMONDS

O.B. Kudryashova^{1,2}, E.A. Petrov^{1,3}, A.A. Vetrova³

¹ Biysk Technological Institute, Biysk

² Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the SB RAS, Biysk

³ Federal Research and Production Center ALTAI

Abstract – Detonation synthesis diamonds (DNDs) are distinguished by a set of unique properties associated with substantially nonequilibrium conditions for their production. The study of their properties continues to be relevant in recent years. Nanodiamonds are used in polishing compositions, in the modification of rubbers, polymers, metals, the creation of new composite materials, as additives to fuel, adsorbents and catalysts, in biology and medicine. The energy saturation of nanodiamonds is of interest. In this work, a theoretical and experimental study of the excessive energy of detonation synthesis diamonds is carried out. It has been proven that DNDs have excessive energy in comparison with natural and synthetic diamonds. Possible sources of excess energy are considered. Samples of DND obtained under various synthesis conditions have been investigated. Based on the data on thermogravimetric analysis of DND samples, the results of the analysis of the excessive energy of the samples and their dependence on the specific surface area of the particles are presented. The specific surface area of the powders was obtained by the BET method. It was found that the larger the surface of the particles, the more heat is spent on its production and released during combustion. However, the dependence of the excessive energy on the specific surface area of the particles is inverse. The experimentally obtained values of the excessive energy density are 1–2 orders of magnitude higher than the theoretically obtained values for natural diamonds and for nanodiamonds, which confirms the presence of a large excess of DND. This property of detonation nanodiamonds can find application in new technologies, in particular, when nanodiamonds are used as sorbents.

Index terms: detonation nanodiamonds, excessive energy, specific surface area.

REFERENCES

1. Sakovich, G. V., V.F. Komarov, and E.A. Petrov "Synthesis, properties, application and production of nano-sized synthetic diamonds. Part 1. Synthesis and properties," *Superhard materials*, no. 3, pp. 3-18, Mar., 2002.
2. Petrov, E.A., *Detonation synthesis of nanomaterials. Nanodiamonds and nanotechnology*, Biysk: Publishing house Alt. state tech. university, 2015.
3. Vereschagin, A. L., N.V. Bychin, E.A. Petrov., "Calorimetry of low-temperature liquid-phase oxidation of carbon nanoparticles," *Book of Abstracts 14 th International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2019*, S-Petersburg, Russia, 2019, p. 119, July, 2019.
4. Vereschagin, A. L., *Properties of detonation nanodiamonds*, Biysk: Publishing house Alt. state tech. university, 2005.
5. Gubin, S.A. et al, "Influence of the shape and size of graphite and diamond crystals on the phase equilibrium of carbon and detonation parameters," *Chemical physics*, vol. 9, pp. 401-417, 1990.
6. Viktorov, S.B., S.A. Gubin, I.V. Maklashov, "Equation of state of the UDP for graphite and diamond," *Physicochemistry of ultradispersed systems. Materials of the V All-Russian Conf.*, Moscow, Russia, 2000, p.49-50.
7. *Physical properties of diamond. Directory*, N.N. Novikov, Ed. Kiev: Naukova dumka, 1987.
8. Schwing, K. et al, "Stressed glass technology for actuators and removable barrier applications, No. SAND2007-4106," Sandia National Laboratories, 2007.
9. Magomedov, M. N. "On the surface properties of nanodiamonds," *Solid state physics*, vol. 52(6), pp. 1206-1214, Dec., 2010.
10. Voznyakovskiy, A.P., I.V. Shugaley, "Surface characteristics of particles of detonation nanodiamonds," *Environmental chemistry*, vol. 21(3), pp. 168-171, Mar., 2012.
11. Solov'eva K.N. et al, "Surface texture and substructure of industrial detonation nanodiamonds" *South Siberian Scientific Bulletin*, vol. 34(6), pp. 96-100, July, 2020.
12. Tandon, R., and S.J. Glass, "Controlling the fragmentation behavior of stressed glass," *Fracture Mechanics of Ceramics*, Springer, Boston, MA, 2005, pp. 77-91.

Kudryashova Olga Borisovna – doctor of sciences, associate professor, senior researcher of the laboratory of physics of transformation of energy of explosives, IPCET 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.

Vetrova Anastasiya Andreevna – postgraduate student, Federal Research and Production Center ALTAI, +79635727486, e-mail: kolesova_aa2010@mail.ru.