

(12)

Magyar Tudomány

Szörnypszichológia

A fenntarthatóságra nevelés

Össejtek az orvosi kutatásban

400 éve született Evlija Cselebi

A Solvay-konferenciák

Az aeroszol-kutatás története

Detonációs nanogyémántok

2011•10

DETONÁCIÓS NANOGYÉMÁNTOK TITKOSÍTOTT FELFEDEZÉSE

Braun Tibor

a kémiai tudományok doktora, c. egyetemi tanár,
ELTE Kémiai Intézet
braun@mail.iif.hu

„*Diamonds are forever
They won't leave in the night
Have no fear that they might
Desert me*”

Don Black: *Diamonds are Forever*, 1971
(A Gyémántok az örökkévalóságnak
című James Bond-film címadó dala)

Előszó

Bármennyire is szeretnénk, nem tudjuk elkerülni a gyémántnak mint szónak és fogalomnak azt a mitikus, szimbolikus, különleges jellegét, vonzatát, amit óhatatlanul előidéz. Mindezek nyomán felvethetjük, hogy tulajdonképpen mi is a gyémánt. Kő? Vagy hatalmi eszköz? Esetleg minden gazdagság alapja? A természetes gyémánt a drágakövek királya, a természet egyik csodája? Valójában a gyémánt évmilliókkal ezelőtt a föld mélyén keletkezett kristályos szén. Az ember körülbelül négyezer évvel ezelőtt fedezte fel Indiában, szimbóluma volt a villámnak és a sebezhetetlenségnek. A gyémánt ógörög neve *adamas*, a szó jelentése: legyőzhetetlen.

Szinte áttekinthetetlen lírai és prózai irodalmán túl nem hagyhatjuk említés nélkül ékszerként és befektetési értékén alapuló vonzerején túl olyan eszközként való értékét és

hasznát, amely a történelem során csaknem felfedezése óta szolgálta az emberiséget. És ehhez persze hozzájárult az is, hogy az ősidők óta jobb megismerése, alkalmazása során nem maradt el tudományos vizsgálata, tanulmányozása sem (Hazen, 1999; Harlov, 1998; Hershey, 2004; Field, 1979, 1992).

Mindezek fényében nyugodtan állíthatjuk, hogy a természetes gyémántról mint a szén egyik kristályos allotrópjáról, szerkezetéről, fizikai és kémiai tulajdonságairól, geológijáról, feldolgozásáról a tudomány átfogó ismerettel rendelkezik (Hazen, 1999; Harlov, 1998; Hershey, 2004; Field, 1979, 1992). Ehhez a történelmi időket is belevonva még azt is hozzátehetjük, hogy ami az aranycsinálási vágyak, próbálkozások terén az alkímiának nem sikerült, azt a gyémánt esetében siker koronázta, a mesterséges gyémánt előállítását, sőt ipari arányokban való gyártását a tudomány és technológia – úgy, ahogy – már 1953-ban megoldotta (Wikipedia: Synthetic Diamond).

Bevezetés

Mint azt ennek az írásnak a címe is jelzi, jelen munkánk kizárólag a mesterséges gyémántok egyik válfajának, a detonációs nanogyémánt rendhagyónak nevezhető felfedezésével fog-

lalkozik. Egy következő dolgozatot a nanogyémántok kémiájának szentelünk (Braun, in print).

Az újkori széntudománnyal foglalkozó előző dolgozatunkban a közelmúltban felfedezett három kristályos szénallotróp: a fullerének, a szén nanocsövek és a grafén általunk eszkalációnak nevezett, egymást átlapoló fejlődését ismertettük (Braun, in print). Az ott vázolt eszkalációs rokonításból kimaradt az itt jellemzésre kerülő allotróp, a nanogyémánt. Fő okát ennek viszontagságos felfedezésében és a többi kristályos szénallotrópoktól eltérő szerkezetében látjuk.

A detonációs nanogyémántok viszontagságos felfedezése

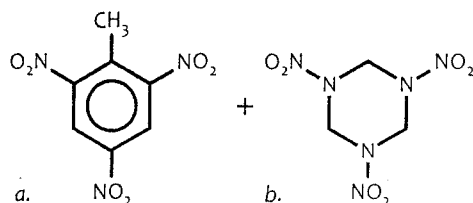
A mesterséges gyémántok előállítására már a múlt század elején történtek próbálkozások grafit, majd karborundum felhasználásával az úgynevezett HPHT (High Pressure High Temperature; nagy nyomás, magas hőmérséklet), illetve nagy és bonyolult mechanikai présgépek igénybevételével. Az eredmények kisméretű kövek előállításáról számoltak be. Sem ezekkel, sem a valamivel később bevezetett CVD (Chemical Vapor Deposition: kémiai gőzlerakódási) előállítási módszerekkel jelen dolgozatban nem foglalkozunk. Annyit azonban érdemes még megjegyezni, hogy a világ egyévi természetes gyémánttermelése 13×10^7 karát, körülbelül 26 000 kg, ami körülbelül kilencmilliárd US dollár értéknek felel meg, és elsősorban Dél-Afrikában bányásszák, de újabban jelentős gyémántlelőhelyeket fedeztek fel Kanadában, Indiában, Oroszországban, Brazíliában és Ausztráliában. Ezzel szemben a világon körülbelül 100 000 kg mesterséges gyémántot gyártanak évente.

A detonációs nanogyémántok felfedezésének története minden túlzás nélkül egyedülál-

lónak tekinthető. Az 1963. évi kezdés előzményei 1961-ig nyúlnak vissza, amikor Paul S. DeCarli és John C. Jamieson (1961), egyesült államokbeli kutatók közzétették a gyémánt detonációs robbanásos ütközéssel megvalósítható előállítását romboéderes grafitból. Említett szerzők a robbanásos ütközéses komprimálás hatását vizsgálták különböző ásványokra, így többek közt a grafitra is. Rövid, előzetes dolgozatukban (DeCarli – Jamieson, 1961) sem a felhasznált kísérleti módszereikről, sem az alkalmazott robbanóanyagokról nem közöltek részleteket.

De Carli és Jamieson dolgozatára az akkori Szovjetunióban működő Műszaki Fizikai Összszövetségi Kutatási Intézetben (All-Union Research Institute of Technical Physics [VNIITK]), Sznyezsinszk, Cseljabinszki terület, Szovjetunió) rögtön felfigyeltek.

Mint a 2000 utáni években kiderült, ez a civil kutatóintézetnek álcázott egység kimondottan katonai, fegyverkezési kutatásokkal foglalkozott. Vjacseszlav V. Danyilenko (Vyacheslav V. Danilenko) és kutatócsoportja az intézetben munkáját azzal kezdte, hogy a DeCarli- és Jamieson-féle (DeCarli – Jamieson, 1961) publikáció eredményeit próbálta reprodukálni. Kísérleteikhez Danyilenkóék zárt robbanóedényt, grafitot, valamint TNT- és hexogén-keveréket használtak. Mint utólag kiderült, ez a töltet katonai körökben is elismerten erős robbanószer (1. ábra).



1. ábra • A Danyilenko által használt robbanószer (*Composition-B*) összetétele: a: trinitrotoluol (TNT) b: hexogén (RDX) Picardi, 2008.

Danyilenkó kísérletei sikerrel jártak, a detonációs robbanás utáni koromban 2–5 nm méretű gyémántkristályokat talált. Azt is megfigyelte, hogy a robbantások eredményeként kapott nanogyémántok mennyisége néha meghaladta a robbantásban részt vevő grafit mennyiségét. Ez egyre kisebb grafit-mennyiségekkel megismételve állandó gyémántmennyiséget eredményezett. Végül a kísérletek még akkor is eredményeseknek bizonyultak, amikor a robbantott keverék már egyáltalán nem tartalmazott grafitot, azaz Danyilenkó felfedezte (feltalálta), hogy a nanogyémántok az oxigénhiányos Composition-B robbanószerből, magából a robbanóanyagból a detonáció során képződtek. Arról, hogy mi történt azután, hogy Danyilenkó ezeket az eredményeit feletteseinek jelentette, pontos információ még ma sem áll rendelkezésre. Danyilenkó 2004-ben, a nanogyémánt grafit nélküli detonációs szintéziséről, felfedezése után kb. negyven évvel (!) *On the History of the Discovery of Nanodiamond Synthesis* címmel publikált egy cikket (Danilenko, 2004). A cikk megjelenése előtt Danyilenkó az 1963–2003 évek között nanogyémánt előállításával ill. alkalmazásával a Szovjetunióban végzett kutatásról Moszkvában közzétett egy angol nyelvű könyvet is (Danilenko, 2003).

Ezekből az írásokból annak ellenére, hogy egyes részletek, a korabeli írásos dokumentáció hiánya miatt még mindig meglehetősen ködöseknek mondhatók, kibontakoznak bizonyos tudományos kutatások szovjetunióbeli körülményeinek, egyes kutatók tevékenységének szomorú részletei, amelyekhez hasonlóak máshol a világon valószínűleg elképzelhetetlenek lettek volna.

Mint az ma már a múltbeli szovjet kutatások mindennapjairól számos példán bemutatva közzismert, a Szovjetunió Tudományos

Akadémiájának tagjai, az akadémikusok a tudományos kutatásban (egyések szerint néha nemcsak a tudományban) különleges hatalommal, befolyással rendelkeztek.

Ez volt a helyzet a nanogyémántok detonációs előállításánál is, ugyanis a fent említett fizikai alapkutatásokkal álcázott sznyezsinszki nukleáris fegyverekkel foglalkozó kutatóintézetben (VHITK) csak Jevgenij Ivanovics Zababakin (Evgenii Ivanovich Zababakhin) akadémikus kezdeményezésére és támogatásával kezdhettek el Danyilenkó és munkatársai gázdinamikai kutatásokkal foglalkozni 1960 és 1965 között. E témába foglaltatott a detonációval grafitból előállítható gyémántra vonatkozó DeCarli és Jamieson (DeCarli – Jamieson, 1961) által publikált eredmények reprodukálása, és mint fentebb említettük, 1963-ban a grafitmentes detonációs nanogyémánt-szintézis Danyilenkó és csoportja általi felfedezése is.

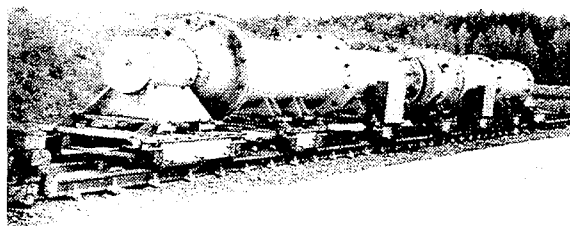
Az 1960 utáni években valószínűleg szintén a DeCarli- és Jamieson-közlemény hatására a Szovjetunióban öt másik kutatóintézetben is egymástól függetlenül elkezdtek grafitból detonációs robbantással készítendő gyémántok kutatásával foglalkozni:

- Szovjetunió Tudományos Akadémiája Kémiai Fizika Intézete (*Institute of Chemical Physics, Academy of Sciences of the USSR (IKhF)*, Csernogolovka, Moszkvai terület
- Szovjetunió Tudományos Akadémiája Hidrodinamikai Intézete (*Institute of Hydrodynamics, Siberian Division, Academy of Sciences of the USSR IG*), Novoszibirszk
- Szovjetunió Tudományos Akadémiája Szuperkemény Anyagok Intézete (*Institute of Superhard Materials, Academy of Sciences of the USSR, ISM*), Kiev

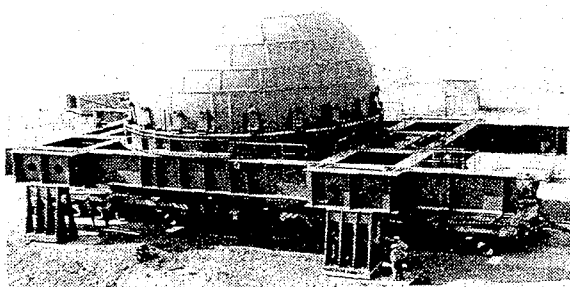
- Szovjetunió Tudományos Akadémiája Anyagtudományi Kutatóintézete (*Institute of Problems of Materials Science, Academy of Sciences of the USSR, IPM*), Kiev
- Dnyepropetrovszki Bányászati Intézet (*Dnepropetrovsk Institute of Mines DGI*), Dnyepropetrovszk.

Mint a felsorolásból világosan látható, a gyémántsintézis témájával kimondottan széleskörű, mondhatnánk interdiszciplináris intézetsorozat kezdett el foglalkozni a Szovjetunióban a múlt század hatvanas éveiben. Ezek az intézetek a jelenleg rendelkezésre álló történeti források szerint nagyjából tudtak egymás kutatási tevékenységéről, de, mint ez ma már bizonyossággal állítható, semmilyen formális vagy informális kapcsolatban nem álltak egymással.

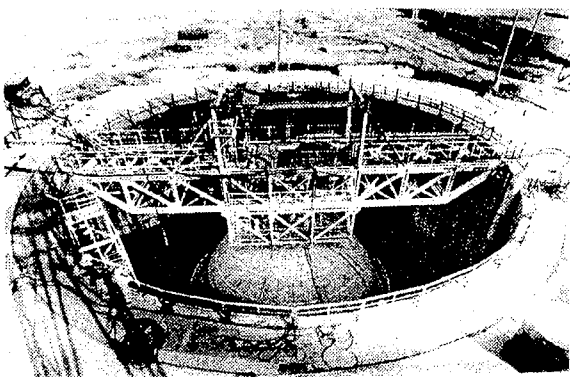
Danyilenkó és csoportja felfedezését, a grafit nélküli detonációs nanogyémánt-előállítást rögtön megtörténte után, 1963-ban a hatóságok titkosították, sőt párhuzamosan az egész országra vonatkozóan a gyémántsintézisre vonatkozó DeCarli–Jamieson grafitos detonációs eljárással foglalkozó kutatásokat is elérhetetlenné tették. A sznyezsinszki intézetben (VNIITF) valószínűleg Zababakin akadémikus hatalmának és befolyásának köszönhetően Danyilenkó 1963–1965 között még folytathatta a grafit nélküli detonációs robbantásos nanogyémánt-szintézis eljárásának a finomítását, de 1965-től kezdődően kutatásait letiltották. Szigorú titkosítás mellett hatalmas detonációs robbantásos berendezéseket építettek több helyen a Szovjetunióban, valószínűleg nanogyémántok ipari arányokban való előállítására (2–4. ábra). Ezek jelenleg valahol Oroszországban vagy a volt szovjet tagországok (például Kazahsztán, 4. ábra) valamelyikében rozsdásodnak. Az ezekben előállított nanogyémántok hazai



2. ábra • Hengeralakú detonációs nanogyémánt-előállító reaktor (VNTIIF, Sznyezsinszk, Szibéria, Szovjetunió), átmérő: 1,5; hossz: 12 m, töltet: 40 kg (Picardi, 2008).



3. ábra • Kupolaalakú detonációs nanogyémántokat gyártó reaktor (VNIIF, Szarov, Szovjetunió), átmérő: 12 m, súly: 350 tonna, töltet: 1 tonna. (Picardi, 2008).



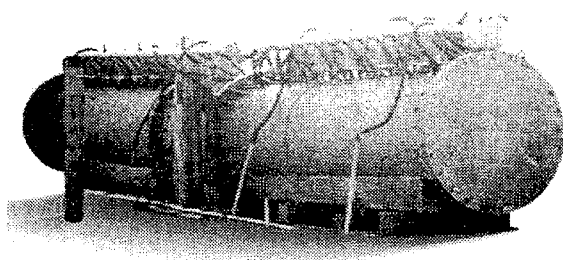
4. ábra • Kazahsztáni nukleáris rakétasilóba telepített detonációs nanogyémántokat gyártó reaktor (Picardi, 2008).

felhasználásra túl soknak bizonyultak, külföldön pedig rossz minőségük, szennyezettségük miatt voltak eladhatatlanok. A Szovjetunió felbomlása után Danyilenkó az Egyesült Államokban szabadalmaztatott egy modernebb nanogyémánt-előállító detonációs reaktort (Danilenko, 1991), ami 1992-ben, Ukrajnában üzemszerűen termelni kezdett (5. ábra).

Sem Danyilenkó intézetéből, sem a többi kutatóintézetből a kutatók eredményeiket sem otthon, a Szovjetunióban, sem bárhol külföldön nem publikálhatták. Állítólag (Danilenko, 2004) készültek szigorúan titkos jelentések Danyilenkó nanogyémánt-detonációval történő felfedezéséről a sznyezsinszki (VNIITF) intézetben, de arról a titkosítási hatóságokon kívül más nem tudhatott.

Így fordulhatott elő az a tudománytörténetileg valószínűleg egyedülálló eset, hogy a grafit nélküli detonációs nanogyémánt-szintézist 1963–2000 között Danyilenkóékon kívül, egymástól függetlenül két másik szovjetunióbeli kutatócsoport is felfedezte, amint Danyilenkó cikkében (Danilenko 2004) és könyvében (Danilenko, 2003) ismertetésre került.

1982-ben a kievi Ukrán Tudományos Akadémia Anyagtudományi Intézetében (*Institute of Problems of Materials Science*) Yu. I. Savvakín kutató valószínűleg V. I. Trefilov akadémikus támogatásával és ugyanabban az évben A. M. Staver, A. I. Ljamkin és E. A. Petrov kutatók a Szovjet Tudományos Akadémia, novoszibirszki részleg a Hidrodinamikai Intézetben (*Institute of Hydrodynamics, Siberian Division*), V. M. Titov akadémikus szárnyai alatt egymástól függetlenül szintén felfedezték Danyilenkó 1963-ban tett felfedezését. Még érdekesebbnek tekinthető, hogy 1988-ban egy harmadik, ezúttal nem szovjet, hanem amerikai–nyugatnémet csoport négy



5. ábra • Ukrajnában 1992-ben üzembe helyezett nanogyémánt-előállító reaktor. Átmérő: 2,5 m, térfogat: 100 m³, robbanóanyag: (TNT + RDX): 10 kg, jégbe ágyazva, vízhűtással. Termelési kapacitás: ~1,5 t/év. (Picardi, 2008)

tagja, (N. Roy Greiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson és Fred Volk [1988]) eredeti felfedezésként a *Nature*-ben publikálta a grafitmentes detonációs nanogyémánt-szintézist, mert a titkosítás miatt nem tudhattak az előző három felfedezőről és eredményeikről.

Mindezek tanulságul szolgálhatnak arról, hogy hová vezet, illetve vezethet a tudományos kutatásban a kommunikáció teljes hiánya és az örületes mértékű titkosítás. Valamint arról, hogy hogyan befolyásolhatja komoly, tehetséges kutatók munkáját és sorsát az, ha a tudományos kutatás évszázadok alatt kialakult működési mechanizmusát, szabályait és normáit lábbal tiporják.

Zárszó

Befejezésül talán érdemes megemlíteni, hogy a nanogyémántoknak jelentős felhasználási területei voltak és vannak. Ezeket közismereteknek, azaz „tradicionálisnak”, azaz már a detonációs szintézis felfedezése óta ismerteknek, és „újszerűeknek” lehet kétfelé kategorizálni. Mindkét kategória indokolttá teszi a nanogyémántok ipari mennyiségekben való előállításának igényét. A tradicionális eljárások termékei például főleg csiszolóanyagként

való alkalmazásra valók precíziós polírozásokhoz az elektronikai, számítástechnikai, optikai, orvoscseriparban. De adalékként olajokhoz és kenőanyagokhoz is bevetésre kerülnek. Az újszerű alkalmazások valóban forradalmiak, ugyanis felületi szabad vegyértékű szénatomjaik révén a nanogyémántok felületére a legváltozékonyabb funkciós csoportokat lehet kovalens kötéssel kötni, or-

vosi és más alkalmazási háttérrel. Utóbbihoz még azt is hozzá kell tenni, hogy a kolloidális nanogyémánt-szuszpenziók és kolloidok messzemenően biokompatibilisek. Mindezek nagyon biztatóak a nanogyémántok orvosbiológiai alkalmazásának szempontjából.

Kulcsszavak: *detonáció, nanogyémántok, titkosítás, felfedezés, Szovjetunió*

IRODALOM

Braun, Tibor (*in print*): A szén nanokémia ékszerei. Detonációs nanogyémántok. *Magyar Kémikusok Lapja*.
 Braun, Tibor (*in print*) A széntudomány legújabb kori diadalútja. Interdiszciplináris fullerén-, nanocső- és grafénkutatói eszkaláció. *Magyar Kémikusok Lapja*.
 Danilenko, Vyacheslav V. (2003) *Synthesis and Sintering of Diamonds by Explosion*. Energoatomizdat, Moscow
 Danilenko, Vyacheslav V. (2004): On the History of the Discovery of Nanodiamond Synthesis. *Physics of the Solid State*. 46, 581–584.
 Danilenko, Vyacheslav V. (1991): *US Patent* 181 3293A3
 DeCarli, Paul S. – Jamieson, John. C. (1961): Formation of Diamond by Explosive Shock. *Science*. 133, 1821 • <http://www.sciencemag.org/content/133/3467/1821.full.pdf>
 Field, John Edwin (ed.) (1979): *The Properties of Diamond*. Academic Press, London
 Field, John Edwin (1992): *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*. Academic Press, London
 Greiner, N. Roy - Phillips, D. S. – Johnson, J. D. – Volk, F. (1988): Diamonds in Detonation Soot. *Nature*. 333, 440–442.

Harlow, George E. (1998): *The Nature of Diamonds*. Cambridge University Press, Cambridge • <http://books.google.hu>
 Hazen, Robert M. (1999): *The Diamond Makers*. Cambridge University Press, Cambridge • <http://books.google.hu>
 Hershey, J. Willard (2004): *The Book of Diamonds. Their Curious Lore, Properties, Tests and Synthetic Manufacture 1940*. Kessinger Publishing, NY • <http://books.google.hu/>
 Jones, Anthony P. – d'Hendecourt, Louis B. (2004): Interstellar Nanodiamonds. *Astronomical Society of the Pacific (ASP) Conference Series*. 309, 589
 Merton, Robert K. – Barber, Elinor (2004): *The Travels and Adventures of Serendipity*. Princeton University Press, Princeton–Oxford • <http://books.google.hu>
 Picardi S. Charles (Chuck) (2008): *Emerging USA Nanodiamond Applications*. NANO 2008, 9th International Conference on Nanostructured Materials, 1–6 June, 2008, Rio de Janeiro, Brasil
 Wikipedia: *Synthetic Diamond* • http://en.wikipedia.org/wiki/Synthetic_diamond

