

Braun Tibor

ELTE Kémiai Intézet braun@mail.iif.hu

A szénnanokémia ékszerei

Detonációs nanogyémántok

A nanoméreteken túlmenően a detonációs nanogyémántok különleges jellegét a természetes gyémántokhoz hasonló kristályszerkezetük, illetve az abból eredő hibridizált sp³ jellegű szén-szén kötések által lehetővé tett felületi tulajdonságaik jellemzik.

A detonációs nanogyémántok a kristályos szénkémia családtagjainak (allotrópjainak) – például a fullerének, nanocsövek és grafén [1] – fejlődéséhez viszonyított relatív késésének oka a velük kapcsolatos hisztériás, közelmúltbeli titkosítás túlhajszolása volt az egykori Szovjetunióban [2].

Jelen dolgozat be szeretné mutatni, hogy a téma jellegéből adódó káprázatot, lírát valamelyest elkerülve egy szilárd, kristályos anyag aggregációs állapota a nagyméretű természetes egykristályosból a detonációs nanokristályba való változással milyen különleges, a tudomány szempontjából érdekesen új, vonzó tulajdonságokra tehet szert. Ezáltal valószínűleg jogosan tekinthetjük az 1963-ban viszontagságos módon felfedezett [2], de nyilvánosan csak 1988-ban megismert detonációs nanogyémántokat jelentős hozzájárulásnak a tudományos kutatás nanoméret-tartományához.

Detonációs nanogyémántok szintézise [2]

A nanogyémántok szintéziséhez az energiát egy robbanóanyag-keverék detonációja szolgáltatja, és a nanogyémántok a magából az oxigénhiányos robbanóanyag széntartalmából alakulnak ki. A nanogyémántokat V. V. Danilenko [3] szovjet kutató fedezte fel véletlenül 1963-ban, amikor grafitból próbált detonációval gyémántot szintetizálni egy amerikai eljárás alapján [4].

Danilenko kimutatta, hogy az amerikai szerzők állításaival ellentétben a nanogyémántok detonációs szintéziséhez grafitra egyáltalán nincs szükség, ahhoz számos különböző robbanóanyag, illetve robbanóanyag-keverék használható, de mindmáig a TNT (2-metil-1,3,5-trinitrobenzol) és a hexogén 60:40 arányú keverékét alkalmazzák a leggyakrabban. Ezek kizárólag C, N, O és H atomokat tartalmaznak, és negatív az oxigénmérlegük, azaz kevesebb bennük az oxigén, mint az oxigén sztöchiometriás aránya a robbanóanyagban. A negatív oxigénmérleg a gyémánt-nanokristályok képződésének fontos szükséglete. A robbanás (1. ábra) nyomás alatti gáz

(N₂, CO₂, argon vagy más közegben) vagy víz jéghűtéssel, száraz, illetve nedves eljárásként mehet végbe. A közeg a rendszer hűtését szolgálja. Annak érdekében, hogy a detonációs hullám által okozott nyomás hatására a robbanóanyagokból képződött nanokristályok gyémánttá alakuljanak, a detonáció során kialakult magas hőmérsékleten a reakciótermékek hűtési sebessége nem lehet 3000 K/percnél kisebb [5].

A detonáció által okozott eredeti lökéshullám komprimálja a nagy erejű robbanóanyagot megemelve annak hőmérsékletét, miközben kémiai bomlása óriási energiát bocsátva ki egy mikroszekundum törtrésze alatt alakítja ki a gyémánt-nanokristályokat. Ahogy a detonációs hullám terjed, az anyagban magas hőmérséklet (3000– 4000 K) és magas nyomás (20–30 GPa) keletkezik a gyémánt termodinamikai stabilitásához szükséges módon, ahogy a rendszer fázisdiagramján látható **(2. ábra)**.

Az ábrán a betét a detonációs hullám nyomásprofilját mutatja: Az A pont a robbanóanyagok lökéshullámának felel meg (kémiai csúcs), a AB pontok a robbanóanyag-molekulák bomlásának és a szabad szén nanogyémánt-kristályokká alakulá-





2. ábra. A detonációs nanogyémántképződés fázisdiagramja [4]





EGYIPAR ÉS KÉMIATUDOMÁNY



 ábra. Nanogyémántkristály felületén sp³ szénatom-hibridizáció által megköthető funkciós csoportok



4. ábra. A legstabilabb szénfázis (össz-szén és hidrogénezett) kialakulása a szénszerkezet méretének függvényében [10]

sának tulajdoníthatók 20 GPa-nál nagyobb ny ____okon. A B pont a bomlás befejezését Jouet-pontot), t_p a bomlás időtartamát jelenti. M₁ és M₂ a szén lehetséges olvadási vonalait, ζ a sűrűséget jelzi. A detonáció során a szabad szénatomok klaszterekké koagulálnak, és diffúzióval növekednek [6-7]. A keletkezett detonációs koromés gyémántkeverék a detonáció körülményeitől függően körülbelül 40-80% nano-📑 mántot tartalmaz. 🚍 þbanóanyagok osszetételnek nyújtania a nanogyémántok képződéséhez szükséges termodinamikai feltételeket, míg a gázközegnek biztosítania kell a megfelelő hűtési körülményeket (a kedvező hőkapacitással) az oxidálódás megakadályozására.

A hozamot a robbanó-edény alakja is meghatározhatja. Az ideális edény (detonációs kamra) gömb vagy félgömb (kupola) alakú, de henger alakú kamrákat is alkalmaznak [2]. A robbanóanyag és az edény tömegének, illetve térfogatának aránya is jelentős, például 5 kg robbanóanyag körülbelül 11 m³-es detonációs kamrát igényel és környezeti hőmérsékletű gázt a hűtéshez.

Mint az *I. ábrán* látható, a detonációs termékek nanogyémántokon kívül más komponenseket is tartalmaznak, ezért a terméket tisztításnak vetik alá, például salétromsavas termikus oxidálással, nagy nyomáson.

A nanogyémántok tulajdonságait főleg méreteik (4–6 nm) határozzák meg, amelyek nagyjából átmenetet képeznek a makromolekulák (például diamandoidok) és a kristályos szilárd anyagok között. A nanokristályokat képező atomok körülbelül fele, mint már említettük, a felületen helyezkedik el és a felületi szénatomok sp³ kötésűek, azaz a nanokristály szabad vegyértékkel, angolul "dangling bonds"-okkal (e szópárnak még nincs magyar megfelelője, de mondhatjuk szabad vegyértéknek) rendelkezik. Ennek megfelelően számos funkciós csoportot tudnak kovalens vagy más kötéssel megkötni **(3. ábra)**.

Detonációs nanogyémántok stabilitása [8–14]

Elméleti és számítástechnikai módszerekkel megvizsgálták a szénnanorészecskék stabilitását és a fázisátalakulásokat a detonációs nanogyémántok és grafitos, valamint fullerénes és más nanoszenek között. Feltételezték, hogy a kis nanogyémántok nagyobb aktivitást mutattak oxigénnel való reagálás közben, sőt azok el is égtek a szén oxigénnel való oxidációja következtében. A kritikus méretnél kisebb nanogyémántklaszter instabillá válik, és levegőben gyorsan grafitszerű szerkezetté oxidálódik.

Az összes szénszerkezet méretének növekedésével a nanoskálán a stabilitás a fullerén \rightarrow szénhagymák \rightarrow buckygyémánt (C₆₀-nal borított nanogyémánt) \rightarrow nanogyémánt \rightarrow grafit sorrendben változik. Ami a kisméretű szénklasztereket illeti, három stabilitási tartomány vázolható: 12–20 szénatom alatt a legstabilabb geometri-



6. ábra. Nanogyémántok felületének lehetséges kialakulása savas (A), illetve lúgos (B) oldatban









7. ábra. Adszorpciós peptid-festék kovalens kötés kialakítása nanogyémántok felületén [16]

ák az egydimenziós gyűrűklaszterek, 20 és 28 szénatom között különböző geometriai típusú klasztereknek hasonló az energetikája, nagyobb klaszterek esetében a fullerének a stabilabbak, ahogy a **4. ábrá**n is látható. Elméleti módszerekkel kimutatták, hogy az összes csupaszén nanoszerkezetnél általában a nanogyémántok stabilabbak, mint a grafit, ha a kristályméret 5– 10 nm-nél kisebb. Ugyanakkor ezek a módszerek azt is jelzik, hogy a nanogyémántstabilitás határa kb. 1,9 nm, ami alatt a fullerénszerű szerkezetek stabilabbak.

Az 1. ábrán látható detonációs nanogyémántszintézis 3 fázisa szerint képződött nanogyémántpor tisztítását oxidációs átmosással végezték. A 2002-től alkalmazott eljárás szerint az oxidációs tisztítás 24 órán keresztül szuperkritikus vízzel, 800 °C-on, 200 MPa nyomáson ideális, és egy csaknem színtelen szilárd terméket eredményez. A TEM (transzmissziós elektronmikroszkópos) vizsgálatok kimutatták, hogy az eredetileg fekete színt okozó szén- és grafitmaradékok ugyan eltűntek a nanogyémántok felületéről, de IR- és Raman-mérések jelezték, hogy még jelentős mértékben maradtak funkciós csoportok és nagy mennyiségű sp3-as hibridizált szénatomok a nanogyémántokon. A nanogyémántporokat röviden 200-400 W-os nagy energiájú ultrahangos szonikálásnak, majd 100 W-os vizes ultrahangos mosásnak is alávetették. Az ezután elvégzett DLS- (dynamic light scattering) mérések kimutatták, hogy a nanogyémántkristályok három csúcs szerint 30-50 nm, 3-5 nm és 0,2-0,4 nm tartományban jelentkeztek. Feltételezték, hogy ezek a csúcsok primer és szekunder aggregátumoknak felelnek meg. Az aggregátumok könnyen darabolódtak achátmozsarazással vagy golyósmalmozással (5. ábra).

A legnagyobb agglomerátumokat öszszetartó erők valószínűleg gyenge van der Waals-jellegűek. Ezek a szekunder aggregátumok, mint említettük, könnyen megszüntethetők ultrahangkezeléssel és golyósmalmozással. A primer agglutinált részecskéket valószínűleg nemcsak van der Waalserők tartják össze, hanem nagy tömegű C–C kovalens kötések is. Ezeket csak nagyon erőteljes golyósmalmozással lehet megszüntetni.

A tisztítási és diszpergálási vizsgálatokból kis szögű röntgensugár-szóródási kísérletekből aránylag egyértelműen 4,5 \pm 0,5 nm-ben állapították meg a nanogyémántok átlagos méretét.

Detonációs nanogyémántok funkcionalizálása

A detonációs nanogyémántok kémiája rendkívül aktív és eredményes kutatási területté vált az utóbbi tíz év során. Hiú próbálkozás lenne itt az egész területet átfogóan ismertetni. Ezért a továbbiakban a szerző által néhány jellemzőnek tartott példán mutatjuk be az érdekesebb eredményeket.

A detonációs folyamat közbeni extrém környezet révén a nanogyémántok felületén funkciós csoportok, karbonsavak, észterek, éterek, laktonok, aminok stb. nagy változata jön létre, és ezek különböző savas vagy lúgos közegekben továbbalakíthatók **(6. ábra)** [15–16].

A felületszerkezetek tanulmányozására számos műszeres analitikai módszert, például fotoelektronspektroszkópiát [17], infravörös spektroszkópiát [18], NMR-spektroszkópiát [19] vettek igénybe. A nanogyémántok felületére szorbált víz különlegesen érdekes elektronfelületeket hozhat lét-



VEGYIPAR ÉS KÉMIATUDOMÁN

8. ábra. Nanogyémántok felületének sokrétű funkcionalizálása [16]

re. Ezeket "surface bond bending" (felületi sávgörbület)-ként jellemezték [20].

Nagyméretű szerves molekulák és/vagy fehérjék is köthetők a nanogyémántok felületéhez. A kötés erejét a felület eredeti szerkezete határozza meg. Például az adszorbált poli-L-lizin szabad aminocsoportjai a fluoreszcens festékek kovalens rögzítését szolgálták a nanogyémántokra előzőleg szorbált fehérjeréteghez (7. ábra). Ezeket a kristályokat jelzett vegyületként használták biológiai kompatibilitási vizsgálatoknál [21]. Nagyon hasznos, további funkcionalizálásra alkalmas felületek alakíthatók ki nangyémántokon reaktív gázokkal, szilárd-gáz reakciókkal, proxidálással, szililálással stb. (8. ábra).

Kezelhetők a detonációból tisztítási folyamatból kikerült nanogyémánt-felületek különböző oxidációs vagy redukciós módszerekkel is oldat- vagy gázfázisban egyaránt **(9. ábra)**.

A felületi karbonilcsoportok borános redukációjából hidroxilezett nanogyémántok keletkeznek. Ezek trialkoziszilánokkal aránylag egyszerűen funkcionalizálhatók. A szilánok utána például peptidet vagy biotint köthetnek meg **(10. ábra)**.

Hidrofób oldószerekben könnyen diszpergálható hidrofób kéken fluoreszkáló nanogyémántok szintetizálhatók kolloidális oldatot képezve oktadecilamin kovalens megkötésével. Ez az anyag például olyan alkalmazásoknál használható, ahol fűtőanyagokban, polimerekben vagy olajokban stabil diszperziókra van szükség. De a nanogyémánt-oktadecilamin vegyület benzolban, toluolban, kloroformban és diklórmetánban is jól diszpergálódik.

Mint említettük, a detonáció utáni tisztítás ellenére maradhatnak a nanogyémántok felületén fekete színű, sp² kötésű, gra-



EGYIPAR ÉS KÉMIATUDOMÁNY



9. ábra. Detonációból kikerült nanogyémántok tisztítása oxidációs (a), illetve redukciós (b) kezeléssel [22]



11. ábra. Karboxilált nanogyémántok funkcionalizálási lehetőségei [24]

fénszerű szénmaradványok. Ennek eltávolítására levegőbeli, 400–430 °C-ra való felmelegítés bizonyult a legcélravezetőbbnek aránylag szerény nanogyémántveszteség mellett. A terméket erősen oxidált, de főleg sp³ szénkötések jellemzik, amelyeket hidrogénezni lehet a felületi oxigén eltávolítására, ami aztán kívánság szerint változtatható, például karboxilezhető **(11. ábra)**. Mint ott látható, (a) fluorozható és azon keresztül akril-, aminosav vagy aminosav végű nanogyémántok képezhetők. De a COOH-csoportok hidroxilokká redukálhatók, amik szililálással peptid nanogyémántok előállításához alkalmas aminocsoportokon keresztül tovább funkcionalizálhatók (b). Ugyancsak lehetséges a nanogyémántok felületén metakrilát-alapú polimer végződések kialakítása atomtranszfer gyökös polimerizáció igénybevételével, ahol R = j-Bu (c).

Az itt bemutatott funkcionalizált nanogyémántok rendkívül sokrétű alkalmazásra leltek a nanotechnológiában és sok más te-



10. ábra. Nanogyémántok kovalens funkcionalizálásának lehetőségei szilánokkal, illetve aminocsoportjaik további módosításával. A biotinilálás és rövid peptid építése modellként szolgál komplexebb felületek bioaktív vegyületekkel való funkcionalizálásra [16]

rületen. A legígéretesebbnek a biológiában, valamint a nano-orvosbiológiában elért és várható eredmények tűnnek [25].

IRODALOM

- un T., Magy. Kém. Lapja (közlés alatt)
- 2. Braun T., Magy. Tudomány (közlés alatt)
- V. V. Danilenko, Synthesis and Sintering of Diamonds by Explosion, Energoatomizdat, Moscow, 2003.
- 4. P. J. De Carli, A. C. Jamieson, Science (1961) 113, 3467.
- A. L. Vereshchagin, Detonation Nanodiamonds, Altai State Technical University, Barnaul, Russian Federation, (orosz nyelvű), 2001.
- 6. J. A. Vicelli, F. H. J. Ree, Appl. Phys. (2000) 88, 683.
 - 7. J. A. Vicelli, J. Chem. Phys. (2001) 115, 2730.
 - N. Paric, K. Lee, S. V. Han, J. J. Yu, J. Ihm, Phys. Rev. B. (2002) 65, 121, 405.
 - 9. D. Tomanek, M. A. Schluter, Phys. Rev. Lett. (1991) 67, 2331.
 - O. Shenderova, G. McGuire, in Nanomaterials (Gogotski, Y. Ed.), chpt. 7, p. 176, Taylor & Francis, New York, 2006.
 - 11. E. Osawa, Pure Appl. Chem. (2008) 80, 1365.
 - A. E. Alekszenszki, M. V. Bajdakova, A. Ya Vul, V. I. Siklitski, Phys. Solid State (1988) 41, 668.
 - M. V. Korobov, N. V. Avramenko, A. G. Bogachev, N. V. Rozhkova, E. Ozawa, Adv. Mater. (2007) 19, 1201.
 - A. M. Schrand, S. C. Hens, O. A. Senderova, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. (2002) 34, 18.
 - 15. A. Kruger, Adv. Mater. (2008) 20, 2445.
 - 16. A. Kruger, Chem. Eur. J. (2008) 14, 1382.
 - P. I. Belobrov, L. A. Bursil, K. I. Maslakov, A. P. Dementjev, (2008) Appl. Surf. Sci. 215, 169.
 - 18. T. Xiang, K. Xu, Carbon (1995) 33, 1663.
 - N. Komatsu, N. Kadota, T. Kimura, E. Osawa, Chem. Lett. (2007) 36, 398.
 - 20. S. Ji, T. Jiang, K. Xu, S. Li, Appl. Surf. Sci. (1998) 133, 231.
 - 21. P. Chen, S.F. Huang, Carbon (2003) 41, 2093.
 - 22. A. Krueger, J. Mater. Chem. (2003) 18, 1485.
 - 23. V. N. Mochalin, Y. Gogotsi, J. Am. Chem. Soc. (2008) 131, 4594.
 - K. B. Holt, http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/365/1861/2845.full
 - D. Ho (Ed.), Nanodiamonds. Applications in Biology and Nanoscale Medicine, Springer, New York, 2010.

ÖSSZEFOGLALÁS

Braun Tibor: A szénnanokémia ékszerei. Detonációs nanogyémántok

A dolgozat a néhai Szovjetunióban 1963-ban felfedezett, majd titkosított és csak 1988ban nyilvánossá vált detonációs nanogyémántok előállításával, tulajdonságaival és funkcionalizálással előállítható vegyületeivel, illetve alkalmazásaival foglalkozik.