

Braun Tibor

■ ELTE Kémiai Intézet | braun@mail.iif.hu

A szénnanokémia ékszerai

Detonációs nanogyémántok

A nanoméreteken túlmenően a detonációs nanogyémántok különleges jellegét a természetes gyémántokhoz hasonló kristályszerkezetük, illetve az abból eredő hibridizált sp^3 jellegű szén-szén kötések által lehetővé tett felületi tulajdonságaik jellemzik.

A detonációs nanogyémántok a kristályos szénnémi 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].

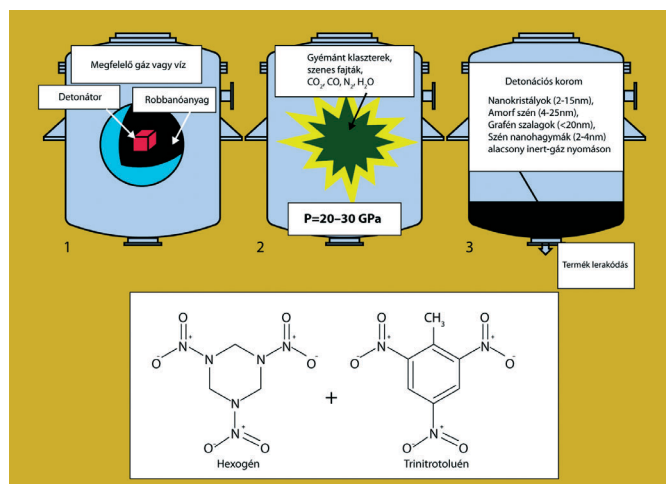
Danilenko kimutatta, hogy az amerikai szerzők állításaival ellentétben a nanogyémántok detonációs szintéziséhez grafitra egyáltalán nincs szükség, ahhoz számos különböző robbanóanyag, illetve robbanóanyag-keverék használható, de mindmáig a TNT (2-metil-1,3,5-trinitrobenzol) és a hexogén 60:40 arányú 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

(N_2 , CO_2 , 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].

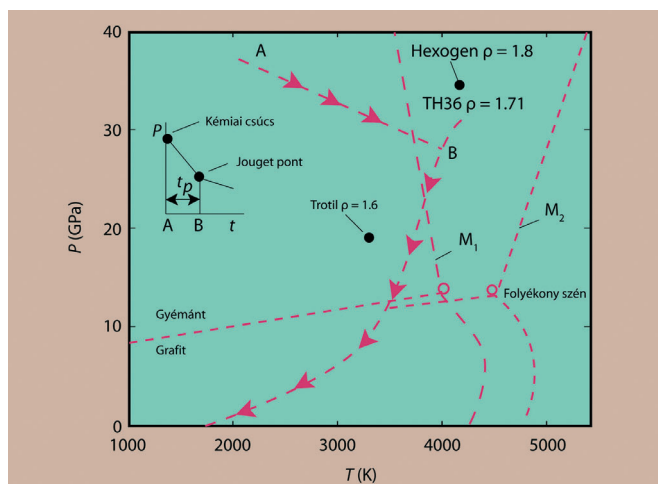
A detonáció által okozott eredeti lökeshullám komprimálja a nagy erejű robbanóanyagot megemelve annak hőmérsékletét, miközben kémiai bomlása óriási energiát bocsátva ki egy mikroszekundum törtérsze alatt alakítja ki a gyémánt-nanokristályokat. Ahogy a detonációs hullám terjed, az anyagban magas hőmérséklet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

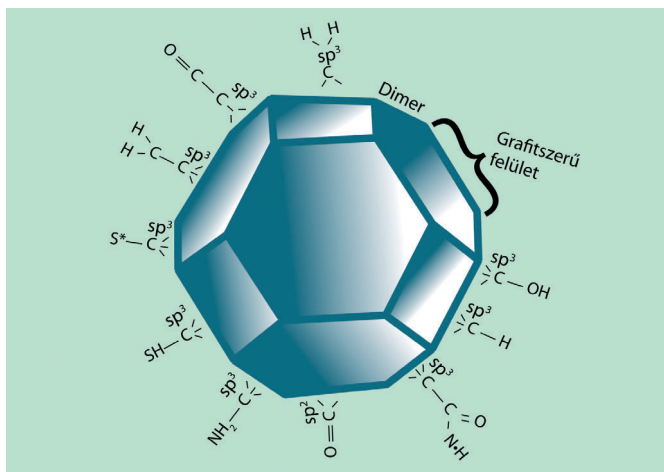
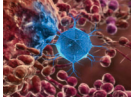
Az ábrán a betét a detonációs hullám nyomásprofilját mutatja: Az A pont a robbanóanyagok lökeshullámának felel meg (kémiai csúcs), a AB pontok a robbanóanyag-molekulák bomlásának és a szabad szén nanogyémánt-kristályokká alakulá-

1. ábra. Széntartalmú robbanóanyagok és a detonációs nanogyémántszintézis vázlatos bemutatása [14]

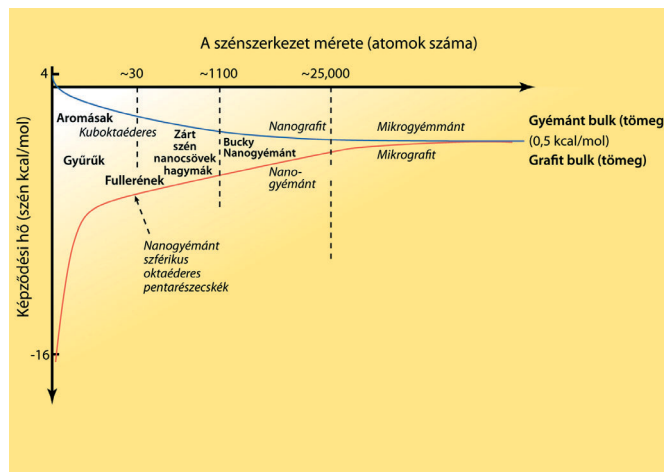


2. ábra. A detonációs nanogyémántképződés fázisdiagramja [4]





3. ábra. Nanogyémántkristály felületén sp^3 szénatom-hibridizáció által megköthető funkciós csoportok



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

sának tulajdoníthatók 20 GPa-nál nagyobb nyomásokon. A B pont a bomlás befejezését (joule-pontot), t_p a bomlás időtartamát jelenti. M_1 és M_2 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 korom és gyémántkeverék a detonáció körülményeitől függően körülbelül 40–80% nanogyémántot tartalmaz. A robbanóanyagok összetételének 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 kö-

rülbelül 11 m³-es detonációs kamrát igényel és környezeti hőmérsékletű gázt a hűtéshez.

Mint az 1. ábrán látható, a detonációs termékek nanogyémántokon kívül más komponenseket is tartalmaznak, ezért a terméket tisztításnak vetik alá, például salétromsavas termikus oxidálással, nagy nyomáson.

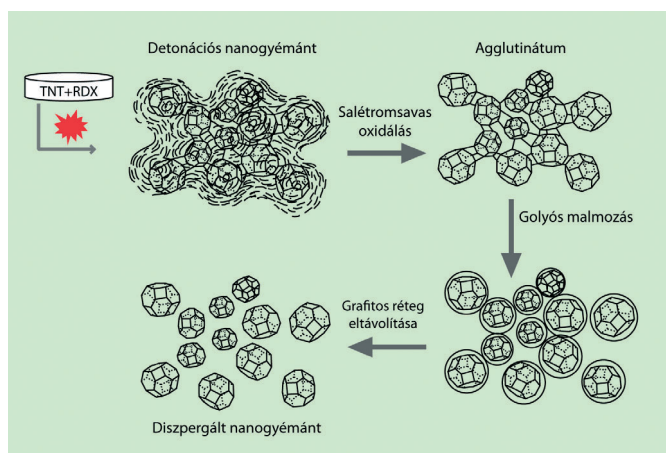
A nanogyémántok tulajdonságait főleg méreteik (4–6 nm) határozzák meg, amelyek nagyjából átmenetet képeznek a makromolekulák (például diamandoidok) és a kristályos szilárd anyagok között. A nanokristályokat képező atomok körülbelül fele, mint már említettük, a felületen helyezkedik el és a felületi szénatomok sp^3 kötéseik, 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]

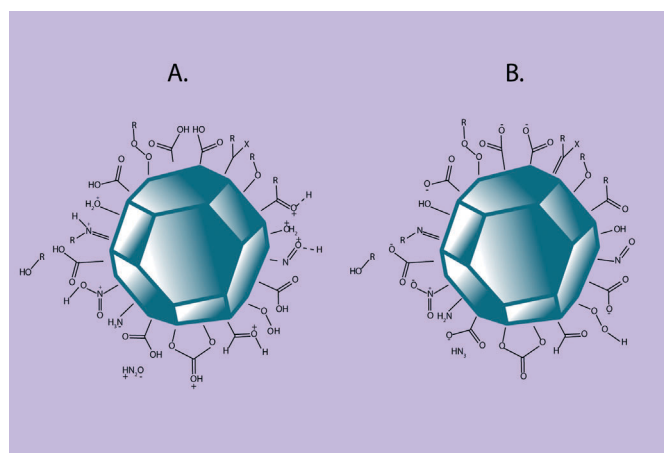
Elméleti és számítástechnikai módszerekkel megvizsgálták a szénnanorészecskék stabilitását és a fázisátalakulásokat a detonációs nanogyémántok és grafitos, valamint fullerénes és más nanoszenek között. Feltételezték, hogy a kis nanogyémántok nagyobb aktivitást mutattak oxigénnel való reagálás közben,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

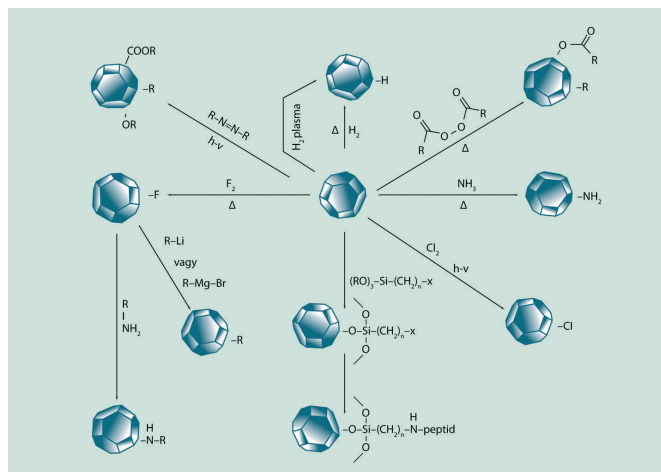
Az összes szén szerkezet méretének növekedésével a nanoskálán a stabilitás a fullerén → szénhagymák → buckygyémánt (C_{60} -nal borított nanogyémánt) → nanogyémánt → grafit sorrendben változik. Ami a kisméretű szénklasztereket illeti, három stabilitási tartomány vázolható: 12–20 szénatom alatt a legstabilabb geometri-

5. ábra. Detonációs nanogyémántok tisztítási és diszpergálási lépései [11]



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





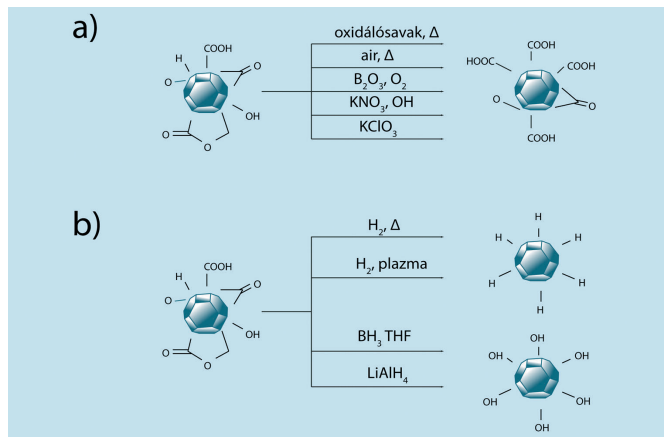
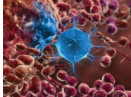
8. ábra. Nanogyémántok felületének sokrétű funkcionalizálása [16]

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.

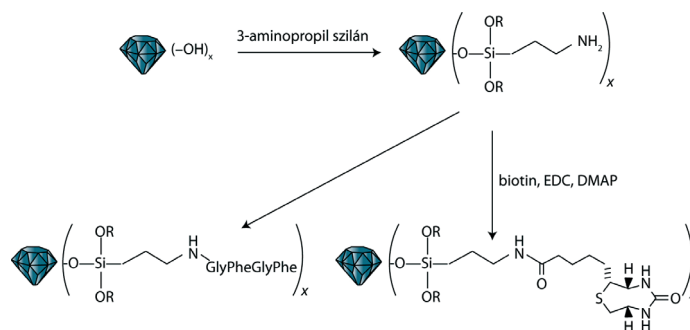
Detonációs nanogyémántok funkcionálizálása

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-

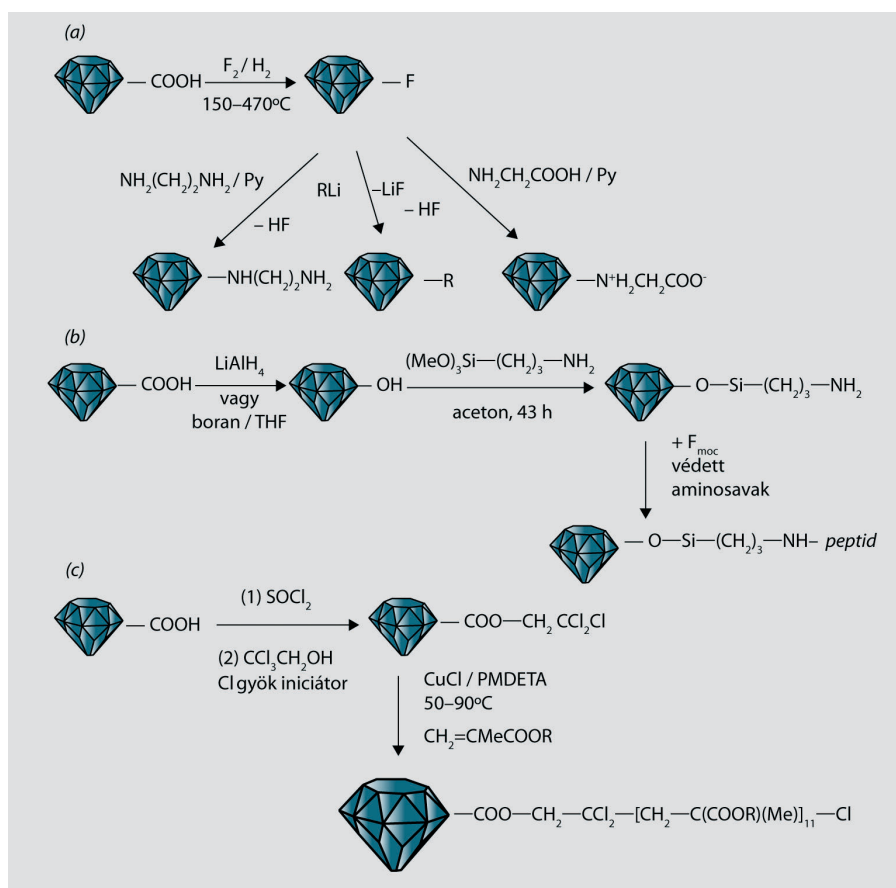
Mint említettük, a detonáció utáni tisztítás ellenére maradhatnak a nanogyémántok felületén fekete színű, sp^2 kötésű, gra-



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



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



11. ábra. Karboxilált nanogyémántok funkcionálisálási lehetőségei [24]

fényszerű szénmaradványok. Ennek eltávolítására levegőben, 400–430 °C-ra való felmelegítés bizonyult a legcélravezetőbbnek aránylag szerény nanogyémántvesztéssel mellett. A terméket erősen oxidált, de főleg sp^3 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 funkcionálizálhatók (b). Ugyancsak lehetséges a nanogyémántok felületén metakrilát-alapú polimer végződés kialakítása atomtranszfer gyökös polimerizáció igénybevételével, ahol $R = j\text{-Bu}$ (c).

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

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

TRODALOM

- Braun T., Magy. Kém. Lapja (közlés alatt)
- Braun T., Magy. Tudomány (közlés alatt)
- V. V. Danilenko, Synthesis and Sintering of Diamonds by Explosion, Energoatomizdat, Moscow, 2003.
- 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.
- J. A. Vicelli, F. H. J. Ree, Appl. Phys. (2000) 88, 683.
- 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.
- 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.
- E. Osawa, Pure Appl. Chem. (2008) 80, 1365.
- A. E. Alekszsznszki, 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.
- A. Kruger, Adv. Mater. (2008) 20, 2445.
- A. Kruger, Chem. Eur. J. (2008) 14, 1382.
- P. I. Belobrov, L. A. Bursil, K. I. Maslakov, A. P. Deментjev, (2008) Appl. Surf. Sci. 215, 169.
- T. Xiang, K. Xu, Carbon (1995) 33, 1663.
- N. Komatsu, N. Kadota, T. Kimura, E. Osawa, Chem. Lett. (2007) 36, 398.
- S. Ji, T. Jiang, K. Xu, S. Li, Appl. Surf. Sci. (1998) 133, 231.
- P. Chen, S.F. Huang, Carbon (2003) 41, 2093.
- A. Krueger, J. Mater. Chem. (2003) 18, 1485.
- 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 ékszerai. Detonációs nanogyémántok

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