

Herstellung und Charakterisierung kolloidaler Lösungen diamantbasierter und verwandter Materialien



Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von

Andreas Muzha

aus Schweinfurt

Würzburg 2022



eingereicht bei der Fakultät für Chemie und
Pharmazie am: _____

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2012 bis Februar 2017 am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

A. Muzha, F. Fuchs, N. V. Tarakina, D. Simin, M. Trupke, V. A. Soltamov, E. N. Mokhov, P. G. Baranov, V. Dyakonov, A. Krueger, G. V. Astakhov, „Room-temperature near-infrared silicon carbide nanocrystalline emitters based on optically aligned spin defects“, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105, 243112

S. Lindner, A. Bommer, A. Muzha, A. Krueger, L. Gines, S. Mandal, O. Williams, E. Londero, A. Gali, C. Becher, „Strongly inhomogeneous distribution of spectral properties of silicon-vacancy color centers in nanodiamonds“, *New J. Phys.*, **2018**, 20, 115002

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Anke Krüger bedanken, die mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit unter ihrer Leitung durchzuführen und die Anfertigung meiner Doktorarbeit sowie mich immer unterstützt und gefördert hat. Danke für die vielen hilfreichen Anregungen, das interessante Forschungsthema und den fortwährenden Austausch in den letzten Jahren.

Allen Institutsmitarbeitern, die mir im Verlauf meiner Doktorarbeit mit Rat und Tat zur Seite standen, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen: Michael Ramold, Markus Braun, Jonathan Landeck und Bernd Brunner für ihr großes Engagement bei Lösung technischer Probleme.

Des Weiteren danke ich Dr. Vladimir Stepanenko für die Einführung, sowie die freundliche Hilfestellung bei der Aufnahme von REM-Bildern; Dr. Nadja Tarakina und Prof. Dr. Kamp für zahlreiche TEM-Aufnahmen.

Dr. Gudrun Reichenauer und Ingo Lederer möchte ich für die gute Zusammenarbeit im Bereich der Materialentwicklung für Superkondensatoren danken.

Für die Bereitstellung von Ausgangsmaterialien und der Untersuchung der Nanopartikel danke ich, Prof. Dr. Vladimir Dyakonov, Prof. Dr. Christoph Becher, Prof. Dr. Ken Haenen, Prof. Dr. Mathias Schreck, Dr. Franziska Fuchs, Dr. Sarah Lindner und Sien Drijkoningen.

Besonderen Dank auch an die gesamte Arbeitsgruppe für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, viele wertvolle Anregungen und stete Hilfsbereitschaft, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Tief verbunden und dankbar bin ich meiner Freundin, Dr. Janina Belka, für ihre unglaublich hilfreiche Unterstützung und ihr Verständnis bei der Anfertigung dieser Doktorarbeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich nicht nur finanziell unterstützt haben, sondern auch immer hinter mir und meinen Entscheidungen standen und mir so meinen bisherigen Lebensweg ermöglichten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen und Kenntnisstand.....	2
2.1	Theorie der Vermahlung	2
2.1.1	Mechanismus der Zerkleinerung	2
2.1.2	Einflussfaktoren	4
2.2	Kolloidale Lösungen.....	8
2.3	Diamant	12
2.3.1	CVD-Diamant.....	12
2.3.2	Detonationsdiamant	15
2.3.3	Kohlenstoffnanozwiebeln	18
2.3.4	Böhm-Titration	23
2.3.5	Anwendung von Diamant- und Nanozwiebelmaterialien in Energiespeicheranwendungen.....	24
3	Aufgabenstellung	26
3.1	Diamant aus chemischer Gasphasenabscheidung.....	26
3.2	Detonationsdiamant und Kohlenstoffnanozwiebeln	27
4	Methoden und Durchführung.....	28
4.1	Probenpräparation von CVD-Diamanten sowie Siliciumcarbid und Rubin	28
4.1.1	Vermahlung von CVD-Diamant.....	28
4.1.2	Reinigung von CVD-Diamant und Sortierung nach Größe	29
4.1.3	Rotationsbeschichtung mit CVD-Diamant	30
4.2	Präparation von Detonationsnanodiamanten und Kohlenstoffnanozwiebeln	31
4.2.1	Oxidation von Detonationsnanodiamant.....	32
4.2.2	Herstellung von Kohlenstoffnanozwiebeln.....	32
4.2.3	Oxidation von Kohlenstoffnanozwiebeln.....	32
4.2.4	Deagglomeration in der Rührwerkskugelmühle	33
4.3	Probencharakterisierung	34
4.3.1	Dynamische Lichtstreuung und ζ -Potential	34
4.3.2	Böhm- und andere Säure-/Base-Titration.....	36
4.3.3	Raman- und Photolumineszenz-Spektroskopie.....	38
4.3.4	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	39
4.3.5	Infrarotspektroskopie	39
4.3.6	Rasterelektronenmikroskop (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	40
4.3.7	Transmissionselektronenmikroskopie	40
4.3.8	Kristallgrößenmessung	40
5	Bearbeitung von dotierten und undotierten CVD-Diamanten	42

5.1	Optimierung der Vermahlungsparameter in der Planetenmühle	42
5.1.1	Variation von Mahlkörpergröße und Geschwindigkeit.....	43
5.1.2	Mahldauer und Lösemittel	47
5.2	Vermahlung von CVD-Diamantproben	60
5.2.2	Zweifaches Vermahlen.....	73
5.3	Vermahlung anderer Materialien	75
5.3.1	HPHT-Diamant.....	75
5.3.2	Siliciumcarbid.....	78
5.3.3	Rubin	80
6	Oxidative Funktionalisierung von Detonationsdiamanten	82
6.1	Herstellung stabiler kolloidaler Detonationsdiamantlösungen	82
6.1.1	Vorbehandlung von Detonationsdiamanten durch Luftoxidation	82
6.1.2	Deagglomeration von oxidierten Detonationsdiamanten.....	91
6.1.3	Verhalten in wässrigen Lösungen	93
6.1.4	Detektion der Zirconiumdioxidverunreinigungen in oxidiertem Detonationsdiamant	98
6.2	Herstellung stabiler kolloidaler Kohlenstoffnanozwiebel-Dispersionen.....	102
6.2.1	Herstellung von Kohlenstoffnanozwiebeln	102
6.2.2	Oxidation von Kohlenstoffnanozwiebeln	104
6.2.3	Deagglomeration von oxidierten Kohlenstoffnanozwiebeln.....	109
6.2.4	Verhalten in wässrigen Lösungen	111
6.3	Titrationen zur Bestimmung einer möglichen Pufferwirkung	112
7	Zusammenfassung.....	114
7.1	CVD-Diamant.....	114
7.2	Oxidierter Detonationsdiamant und Kohlenstoffnanozwiebeln	117
8	Summary.....	120
8.1	CVD-Diamond.....	120
8.2	Oxidized detonation diamond and carbon nano onions	123
9	Literatur.....	126

1 Einleitung

Nanotechnologie ist eine der Schlüsseltechnologien der Zukunft, da in Technik und Wissenschaft die Miniaturisierung immer weiter fortschreitet. Schon jetzt beinhalten viele alltägliche Produkte nanoskalige Materialien. Durch deren Einsatz lassen sich neue, äußerst interessante mechanische, elektrische, optische oder chemische Eigenschaften erzeugen.^[1] Der Grund für die besonderen Eigenschaften der Nanomaterialien liegt in der speziellen Größe der sie aufbauenden Partikel und Strukturen, am Übergang zwischen Molekül und Festkörper. Neben einer speziellen Elektronenstruktur, die zwischen den diskreten Zuständen der Molekülorbitale und der Bandstruktur im bulk-Festkörper liegt, zeichnen sich Nanopartikel durch eine große Oberfläche aus. Durch diese im Verhältnis zum Volumen große Oberfläche dominieren beim Verhalten der Nanomaterialien klar Oberflächen- und Grenzflächeneffekte.^[2]

In Forschungskreisen genießen im Moment besonders nanoskalige Kohlenstoffmaterialien eine große Aufmerksamkeit. Neben Graphen, Kohlenstoffnanoröhren und Fullerenen wird auch an Nanodiamant stark geforscht. Schon jetzt wird Nanodiamant in der Industrie als für spezielle Anwendungen geeignetes Polier- oder Schmiermittel eingesetzt. In Zukunft soll nanoskaliger Diamant durch seine Biokompatibilität und seine einzigartigen optischen Eigenschaften auch im Bereich der biomedizinischen Anwendungen zum Einsatz kommen. Darüber hinaus eröffnen sich weite Felder an möglichen Anwendungsgebieten. Von der Verwendung in Quantencomputern über Wirkstofftransport im Körper bis hin zu bildgebenden Verfahren in der Medizin reichen die aktuellen Forschungsgebiete. Voraussetzung für eine Vielzahl dieser Anwendungen sind stabile kolloidale Lösungen.

Hergestellt werden können Nanodiamanten über zwei verschiedene Verfahren, die „top down“ oder die „bottom up“ Synthese.^[3] Sie können also aus großen Diamanten durch Vermahlen gewonnen oder aber durch Umwandlung aus anderen Materialien oder molekularen Vorläufern erzeugt werden. Beide Möglichkeiten sind gut untersucht und teilweise schon in der Industrie im Einsatz. Die Herstellung reproduzierbarer und langzeitstabiler, kolloidaler Lösungen von nanoskaligen Diamantpartikeln stellt dagegen immer noch eine große Herausforderung dar. Nur durch genaue Untersuchungen wird es möglich sein, ein tiefer gehendes Verständnis für das Zusammenspiel aller wichtigen Faktoren zu gewinnen.

2 Grundlagen und Kenntnisstand

2.1 Theorie der Vermahlung

Das Thema dieser Arbeit ist die Herstellung von nanoskaligen Kolloidlösungen, vorwiegend aus Diamantmaterialien. Deshalb sollen zunächst die Theorie der Vermahlung, Grundlagen zu Herstellung und Eigenschaften von kolloidalen Lösungen sowie der Kenntnisstand zu Synthese und Eigenschaften von Diamant und Kohlenstoffnanozwiebeln erörtert werden.

2.1.1 Mechanismus der Zerkleinerung

Der Mechanismus einer Zerkleinerung hängt von vielen materialbedingten und methodischen Variablen ab. Im Grunde handelt es sich um einen außerordentlich materialspezifischen Prozess. Man unterscheidet zwischen der Zerkleinerung von Festkörpern und der Dispergierung von Agglomeraten. Für die Zerkleinerung kristalliner Festkörper wurde von Fecht *et al.*^[4] ein allgemeiner, auf empirischen Befunden beruhender Mechanismus beschrieben.

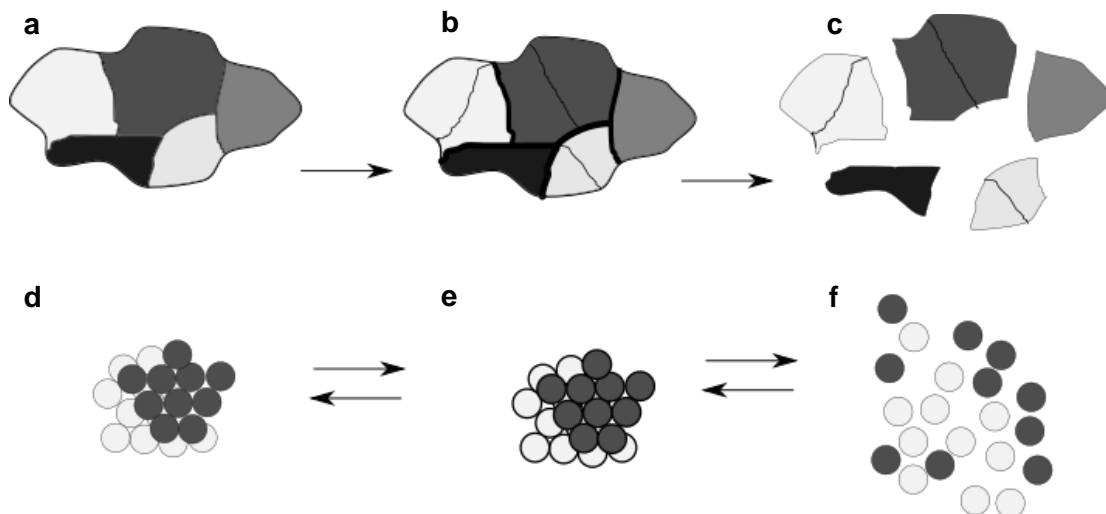


Abbildung 2.1: (a-c) Zerkleinerung von Kristallen durch Vermahlung. Durch die Zuführung von Energie kommt es zunächst an den Korngrenzen zu irreversiblen Rissbildungen und Teilung. (d-f) Dispergierung von Agglomeraten, durch Energieeintrag werden die Partikel reversibel getrennt (Abbildung wurde in Anlehnung an Lit. [5] erstellt).

Wie in Abbildung 2.1a-c gezeigt, läuft die Zerkleinerung in mehreren Teilschritten ab. Zuerst entsteht ein Scherband, in welchem die Partikel einen hohen Energieeintrag erfahren und die Energie nicht mehr weiter abgeleitet werden kann. Besonders bieten sich Defektstellen oder sonstige inhomogene Materialbereiche als Startpunkt an. Dort entsteht eine Subkristallstruktur, die nach und nach durch den kompletten Partikel propagiert.

Diese Kristallstruktur leitet die eingebrachte Energie ab. Es entstehen von den Defekten ausgehend neue Phasengrenzen innerhalb des Partikels.^[6] Anschließend werden durch weitere Stöße die einzelnen Nanopartikel herausgeschlagen. Hierbei kann die polykristalline Struktur teilweise aufgeschlossen oder einzelne Polykristalle herausgeschlagen werden. Es können aber auch die Kristalle weiter geteilt werden. Der gesamte Prozess ist irreversibel.^[5]

Bei der Dispergierung von Agglomeraten kommt es dagegen zu einer langsamen Verkleinerung der Agglomerate durch Abtrennung der äußeren Schichten, bis schließlich die Primärpartikel vorliegen (Siehe Abbildung **2.1d-f**). Dieser Prozess ist reversibel.^[5]

Insgesamt wird bei der Dispergierung von Agglomeration sehr viel weniger in die ursprüngliche Struktur des Materials eingegriffen, da es nur zur Ablösung von Kontakten auf der Oberfläche der Primärpartikel kommt und nicht zur Zerstörung der internen Kristallstruktur.

Durch Simulationen konnte gezeigt werden, dass nicht nur das Material, sondern auch die Form des zu vermahlenden Partikels einen großen Einfluss auf die Bruch-Wahrscheinlichkeiten hat.^[7, 8] Größere Abweichungen von einer Kugelform können den Partikel versteifen und führen zu einer besseren Energieableitung. Dies erschwert die Zerkleinerung.^[8]

Die erreichbare Größe wird durch das Material vorgegeben. Hierbei ist die minimal mögliche Größe diejenige, welche es dem Material ermöglicht, die durch das Mahlen entstehende thermische Energie an die Umgebung abzugeben ohne sich in eine energetisch günstigere Form umzuwandeln.^[9]

Ebenfalls wichtig für eine erfolgreiche Vermahlung im nanoskaligen Bereich ist die Verwendung von Lösemitteln. Die entstehende Suspension hält die Partikel in Bewegung. Bei Trockenvermahlungen verlangsamt sich bildendes, feines Material die weitere Zerkleinerung.^[10] Dieses Verhalten ist materialspezifisch und lässt sich empirisch bestimmen.^[11]

Daher hat sich für Vermahlungen im nanoskaligen Bereich die nasse Vermahlung durchgesetzt.

2.1.2 Einflussfaktoren

Hier werden verschiedene Parameter diskutiert, die bei einer Vermahlung relevant sind. Allgemeine Informationen wurden, soweit nicht anders angegeben, von Suryanarayana^[12] entnommen.

2.1.2.1 Art der Mühle

Zunächst werden die in dieser Arbeit verwendeten Mühlen näher beschrieben. Eine oft verwendete Mühle ist die **Vibrationsmühle** (Abbildung 2.2a). Hier wird die Mahlkammer schnell hin und her bewegt. Mit jeder Schwingung werden die Mahlkörper gegen den Mahlbecher geschleudert. Dies dient sowohl dem Zerkleinern als auch dem Vermischen, um eine homogene Probe zu erhalten. Über die Amplitude und die Frequenz der Schwingungen lässt sich der Energieeintrag regeln.

Eine weitere Mühle ist die **Planetenmühle** (Abbildung 2.2b), hier rotieren die Mahlbecher planetenartig auf einem Sonnenrad entgegengesetzt zu diesem. Die Mahlbecher bewegen sich durch eine Übersetzung schneller als das Haupttrad. Durch die Zentrifugalbeschleunigung kann so ein sehr hoher Energieeintrag erzeugt werden. Die Mühle ist besonders effektiv, da sowohl Scher- als auch Schlagkräfte auftreten.

Als drittes soll hier die **Rührwerkskugelmühle** (Abbildung 2.2c) vorgestellt werden. Bei diesem Mühlentyp sorgt ein schnell laufendes Rührwerk für die intensive Bewegung der Mahlkörper. Dabei werden die suspendierten Feststoffe durch Prall- und Scherkräfte zwischen den Mahlkörpern zerkleinert bzw. dispergiert. Über einen kontinuierlichen Prozess wird das zu vermahlende Material in Lösung durch die Mahlkammer gepumpt. Ein Filter hält gröberes Material zurück, vermahlene Material wird ausgetragen.

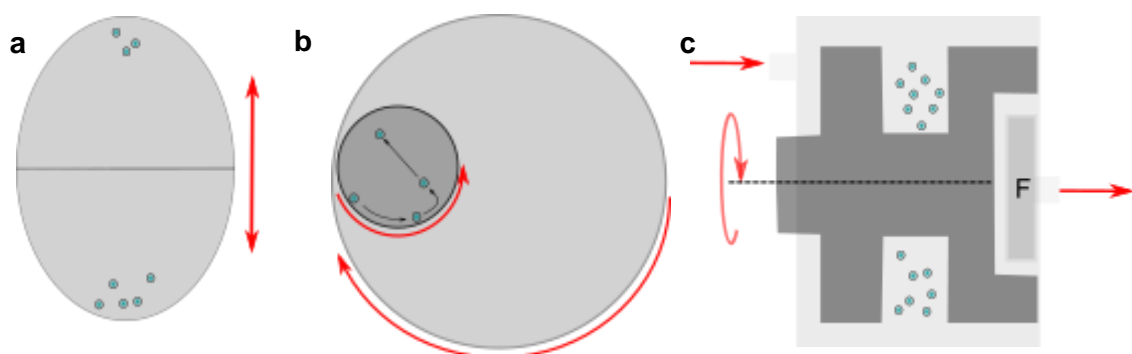


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Funktionsweisen der beschriebenen Mühlen: **(a)** Vibrationsmühle, **(b)** Planetenmühle und **(c)** Rührwerkskugelmühle.

2.1.2.2 Eingebachte Energie

Die Dreh- beziehungsweise Vibrationsgeschwindigkeit der Mühle bestimmt den Energieeintrag ins System. Je höher die Energie, desto kleiner werden in der Regel die Partikel. Die obere Grenze der Geschwindigkeit wird durch die Bewegung der Mahlkörper bestimmt. Oberhalb einer kritischen Geschwindigkeit werden die Kugeln durch die Zentrifugalkräfte an die Wand des Mahlbeckers gepresst und es finden keine Stoßprozesse mehr statt. Diese kritische Geschwindigkeit ist abhängig vom Reibungswiderstand des Materials, sowie dem Füllgrad des Mahlbehälters.^[13]

Ebenfalls limitierend wirken die im Moment des Aufpralls durch die Umwandlung der kinetischen Energie entstehenden hohen Temperaturen und Drücke. Hier kann das Mahlgut mechanisch oder thermisch zerstört oder chemisch in unerwünschte Nebenprodukte umgewandelt werden.^[14]

2.1.2.3 Mahldauer

Die Mahldauer stellt einen der wichtigsten Parameter für die Beeinflussung der Produkteigenschaften dar. Sie sollte so gewählt werden, dass eine gleichmäßige Partikelgrößenverteilung in der gewünschten Größe erhalten wird. Dies lässt sich jedoch nicht analytisch im Voraus berechnen, sondern ist ein empirischer Faktor, der von allen anderen Parametern des Mahlprozesses abhängt. Bei zu lang gewählter Mahldauer steigt u.a. die Menge an Verunreinigung durch Abrieb von den Mahlkörpern und den Behälterwänden, sowie durch ungewollte Reaktionen.^[15]

2.1.2.4 Mahlbecher

Material und Form des Mahlgefäßes haben starken Einfluss, da durch den entstehenden Abrieb die Proben verunreinigt oder durch auftretende chemische Reaktionen verändert werden können. Die Mahlkammer muss durch ihre Form den hohen auftretenden Kräften geeigneten Widerstand bieten. In den meisten Fällen wird das gleiche Material für Mahlbecher und Mahlkörper gewählt.

In **Vibrationsmühlen** haben sich Gefäße mit flachen Enden für die Bewegung der Kugeln als geeigneter herausgestellt, als Gefäße mit abgerundeten Enden.^[16]

2.1.2.5 Art, Größe und Größenverteilung der Mahlkörper

Da möglichst kleine Größenunterschiede zwischen Mahlgut und Mahlkörpern gewählt werden sollten, ist es wichtig die Dichte der Mahlkugeln möglichst hoch zu wählen, um genügend kinetische Energie für die Vermahlung zu erzeugen.^[17]

2.1.2.6 Füllmenge des Mahlbeckers

Die Füllmenge des Mahlbeckers sollte im Idealfall ca. 50 % betragen, um ausreichend Bewegungsfreiheit für die Kugeln zu gewährleisten, gleichzeitig aber auch für eine gewisse Stoßhäufigkeit zu sorgen.

Rosenkranz *et al.*^[13] konnte dies durch Hochgeschwindigkeitsaufnahmen während der Vermahlung in einer **Planetenmühle** deutlich zeigen. Abbildung 2.3a zeigt, dass sich die Kugeln bei zu geringer Füllmenge nicht von der Wand lösen und daher nicht an den Stoßprozessen teilnehmen. Das Material wird einzig durch die Scherkräfte vermahlen. Erhöht man den Füllgrad auf die Hälfte zeigt sich, dass die Kugeln sich von der Wand lösen und auch Stoßprozesse durchführen (Abbildung 2.3b). Hier kommt es zu einer idealen Vermahlung durch Scher- und Stoßprozesse. Bei zu großer Füllmenge haben die Kugeln nicht genügend Platz und ein Teil wird deshalb wie in einer Zentrifuge bewegt (Abbildung 2.3c).

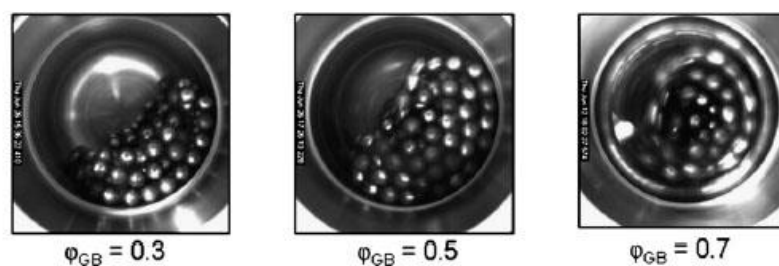


Abbildung 2.3: Bewegung der Mahlkugeln bei unterschiedlicher Füllmenge (entnommen aus Lit. [13], Copyright 2011, mit Genehmigung von Elsevier).

2.1.2.7 Verhältnis von Mahlkörpern zu Mahlgut

Zur Frage, welchen Einfluss das Verhältnis von Mahlkugeln zu Mahlgut auf die Güte der Vermahlung hat, existieren in der Literatur stark voneinander abweichende Meinungen. Von verschiedenen Gruppen werden Verhältnisse von 1:1^[18] bis zu 220:1^[19] als optimal beschrieben. Allerdings wurden diese Untersuchungen bei Trockenvermahlungen durchgeführt. Hier hat die durch das Mahlgut veränderte Reibung maßgeblichen Einfluss auf die Verteilung der Kugeln innerhalb des Mahlbeckers.^[13]

2.1.2.8 Rheologie

Für die Vermahlung in flüssigen Medien ist die Betrachtung der rheologischen Parameter von großer Bedeutung. Die zu vermahlenden Mischungen zeigen typischerweise Nicht-Newton'sche Eigenschaften.^[20] Für eine effektive Vermahlung ist es entscheidend, eine größenordnungsmäßig geeignete Viskosität zu wählen. Diese ist in einem fest/flüssig Gemisch abhängig vom Material, der Größe der Partikel sowie dem Lösemittel. Allerdings

verändern sich die rheologischen Eigenschaften während des Mahlens fortwährend. Grund hierfür ist die Verschiebung der Partikelgröße zu einem größeren Anteil kleinerer Teilchen, sowie eine Kontamination mit Partikeln aus dem Abrieb.^[21]

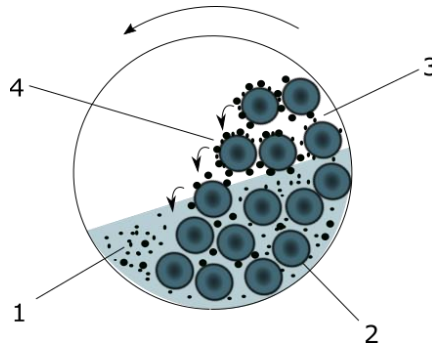


Abbildung 2.4: Schematische Bewegung der Mahlkugeln in einer Planetenmühle (Abbildung wurde in Anlehnung an Lit. [22] erstellt).

Untersuchungen mit **Planetenmühlen** hierzu haben gezeigt, dass sich generell drei Partikelkonzentrationsbereiche unterscheiden lassen:^[22]

- Verdünnte Lösungen bis etwa 20% Feststoffanteil. Hier entstehen in der in Abbildung 2.4 gezeigten Zone 1 durch die sich leicht bewegenden Kugeln heftige Turbulenzen.
- Bei einem Feststoffanteil von 30-45% verringert sich die Zone 1 immer weiter, da die Lösung durch die höhere Viskosität mit den Kugeln mitgezogen wird.
- Ab einem Feststoffanteil von über 50% ähnelt das Vermahlen zunehmend der Trockenvermahlung. Die Partikel haften an Kugeln und Mahlbecher. Hierdurch kommt es zu einer Aufspaltung der Partikelgrößenverteilung, da jetzt nur noch Partikel zerkleinert werden, die in der Aufprallzone der Kugeln haften.

Eine experimentelle Bestimmung der Viskosität durch Messungen während des Mahlgangs ist technisch nicht möglich.^[21] Auch verschiedene theoretische Modelle geben die Realität nur sehr eingeschränkt wieder. Hier besteht also weiterhin ein Mangel an in situ gewonnenen Informationen, was sich aufgrund der experimentellen Gegebenheiten jedoch nur schwer beheben lässt.

2.1.2.9 Atmosphäre

Die eingebrachten gasförmigen Medien stellen eine weitere Quelle für Verunreinigungen dar. Neben Luft werden die Vermahlungen auch unter Schutzgas durchgeführt. Durch unterschiedliche Gase, wie Stickstoff,^[23, 24] Sauerstoff^[6] oder Wasserstoff,^[25] können aber während der Vermahlung auch funktionelle Gruppen auf die Oberfläche gebracht werden.

2.1.2.10 Temperatur

Es werden prinzipiell zwei Temperaturen unterschieden: a) die lokale Temperaturverteilung, die durch die Kollision von Mahlkörpern und Mahlgut auftreten. Diese ist abhängig von der eingebrachten Energie und der Wärmeleitfähigkeit des Mahlgutes und der Mahlkörper. Eine Bestimmung der Temperatur lässt sich zum einen durch theoretische Berechnungen,^[26, 27] zum anderen durch den Vergleich der Kristallstrukturveränderungen vor und nach dem Mahlgang durchführen.^[24] b) die Gesamttemperatur im Mahlbecher. Diese hat wiederum Einfluss auf die Viskosität und die Rheologie in Mahlprozessen in flüssigen Medien.^[21]

2.2 Kolloidale Lösungen

Als kolloidale Lösungen oder Suspensionen bezeichnet man homogene Mischungen aus zwei unterschiedlichen Phasen. Hierbei ist es unerheblich, ob die Phasen fest, flüssig oder gasförmig vorliegen. Es handelt sich um keine echten Lösungen, da die dispergierte Phase (kolloidale Teilchen) mikroskopisch immer von der kontinuierlichen Phase (Lösemittel) unterscheidbar ist. Die Teilchengröße kann von 1 nm zu 1 µm variieren.^[28]

Durch ihre im Verhältnis zum Volumen großen Grenzflächen dominieren die Oberflächen gegenüber den Festkörpereigenschaften.^[29]

Aufgrund der großen Oberfläche besitzen dispergierte Kolloide eine hohe freie Oberflächenenergie. Thermodynamisch stabiler wäre daher eine Agglomeration der Partikel da die Oberfläche hierbei minimiert wird.^[30] Einer Aggregation und Sedimentation in Lösungen wirken aber sterische und elektrostatische Kräfte entgegen siehe Abbildung

2.5.

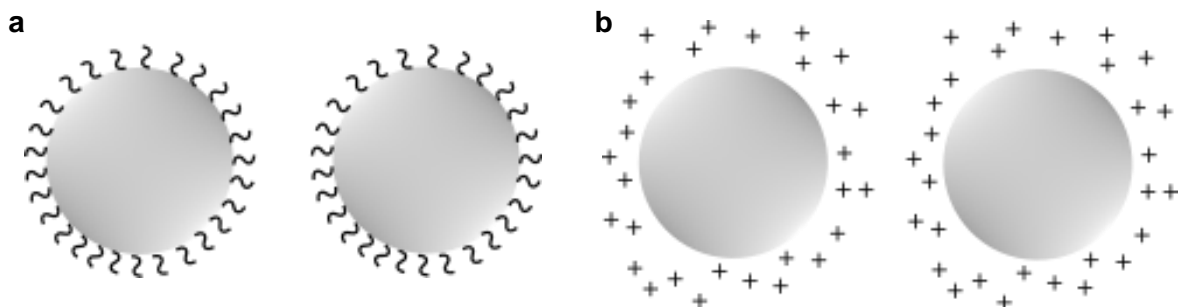


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung (a) sterische und (b) elektrostatische Stabilisierung

Eine sterische Stabilisierung kann zum Beispiel aus der Anlagerung von Polymeren an die Partikeloberflächen resultieren. Hierdurch wird die freie Energie für die Annäherung von zwei Teilchen erhöht, da bei einer Anlagerung zweier Teilchen das Polymer zuerst komprimiert oder verdrängt werden müsste. Daraus resultiert eine abstoßende Kraft zwischen den Teilchen.^[30, 31]

Bei einer elektrostatischen Stabilisierung werden die Partikel durch Ladungen auf ihren Oberflächen an der Aggregation gehindert. Diese Ladungen können auf drei unterschiedliche Arten erzeugt werden:^[29]

- Durch Adsorption oberflächenaktiver Ionen. Mit der Anlagerung von Tensiden können hydrophobe Partikel durch den hydrophilen Kopf der Tenside in polaren Lösemitteln stabilisiert werden. Die Verbindung zwischen Teilchen und Tensid kann beispielsweise durch Wasserstoffbrückenbindungen oder van-der-Waals-Wechselwirkungen erzeugt werden.
- Durch Erzeugung permanenter Ladungen. Diese können etwa durch Dotierung mit nicht ladungsgleichen Atomen in Kristallgittern erzeugt werden. Es entsteht so durch nicht abgesättigte Valenzen eine Ladung auf der Oberfläche der Partikel.
- Durch chemische Reaktionen können funktionelle Gruppen auf der Partikeloberfläche generiert werden. Beispielsweise tragen Alkohol-, Carbonsäure-, Phosphat-, oder Schwefelgruppen zu einer Stabilisierung bei. Die Ladung, die dabei erzeugt wird, ist abhängig vom Ionisierungsgrad der funktionellen Gruppen. Dieser ist wiederum stark vom pH-Wert der Lösung abhängig.

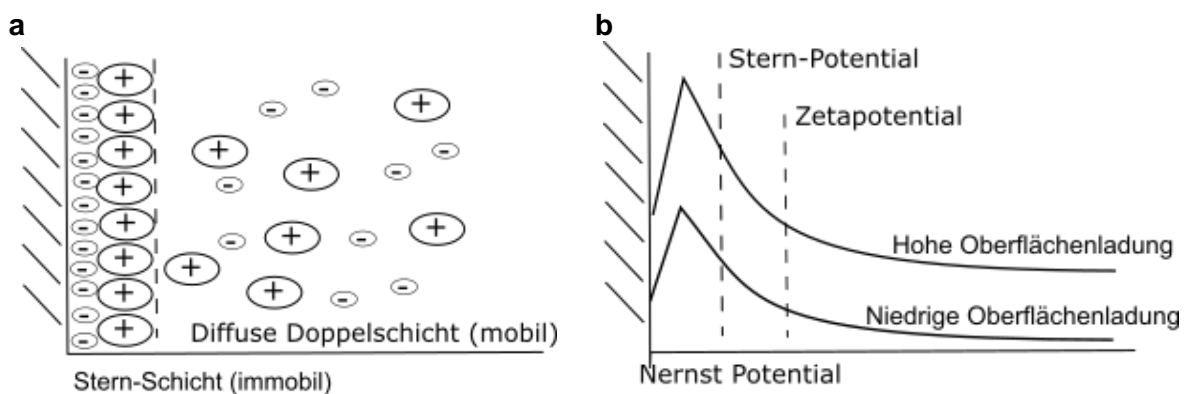


Abbildung 2.6: Einfluss der Oberflächenladung auf die Kolloidstabilität (adaptiert aus Lit. [29], Copyright 2004, mit Genehmigung von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

Aus diesen verschiedenen möglichen Ladungsanteilen summiert sich eine Gesamtladung auf der Oberfläche. Diese wechselwirkt mit den Ionen des Lösungsmittels und beeinflusst deren Verteilung.^[32, 33] Es bildet sich um die Partikel eine Doppelschicht, um die auf der Oberfläche vorhandene Ladung zu kompensieren. Wie in Abbildung **2.6a** gezeigt, gibt es eine innere Schicht stark gebundener Ionen mit dem Partikel entgegengesetzter Ladung. Diese Schicht wird als Stern-Schicht bezeichnet. Darüber hinaus bildet sich im äußeren Bereich zusätzlich eine weniger stark gebundene Schicht aus, die sogenannte diffuse-Schicht. Das an dieser Grenzfläche anliegende Potential wird als ζ -Potential bezeichnet (siehe Abbildung **2.6b**). Damit kann die Stabilität von Kolloidlösungen abgeschätzt werden. Je höher das ζ -Potential liegt, desto stärker stoßen sich die Partikel voneinander ab. Allgemein gelten Teilchen mit einem ζ -Potentialwert größer als ± 30 mV als kolloidal stabil.^[32-34]

Die gesamte Wechselwirkung, die zwischen zwei Kolloiden herrscht, lässt sich als die Summe der abstoßenden und anziehenden Kräfte beschreiben. Sie kann nach der DLVO-Theorie (nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek) berechnet werden. Berücksichtigt werden als anziehende Kraft die van-der-Waals Wechselwirkung, die umgekehrt proportional zum Quadrat des Partikelabstandes ist. Die abstoßende Kraft setzt sich aus der Doppelschichtabstoßung und der Born Kraft zusammen. Die Doppelschichtabstoßung lässt sich aus der Oberflächenladung, dem Kolloidabstand und der Elektrolytkonzentration der Lösung berechnen. Die Born-Kraft berücksichtigt Kräfte, die zwischen Partikeln im Bereich weniger Ångström wirken. Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe oder sterische Kräfte werden nicht berücksichtigt.^[29]

In Abbildung **2.7** sind die Kräfte in Abhängigkeit vom interpartikulären Abstand graphisch aufgetragen. Für eine Aggregation zweier Partikel muss das primäre Energieminimum erreicht werden. Hierfür muss die Energiebarriere überwunden werden, die einer Abstoßung bei Annäherung entspricht. Über die Stabilität der Kolloidlösung entscheidet die Größe dieser Barriere. Sie ist abhängig von der Elektrolytkonzentration, der Oberflächenladung, sowie von Sorptionsprozessen.^[35]

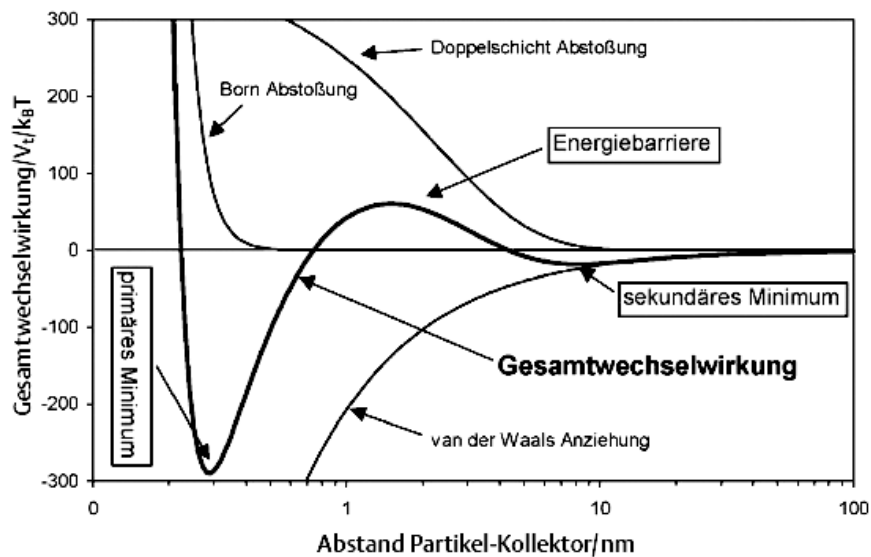


Abbildung 2.7: Berechnungen der Gesamtwechselwirkung nach der DLVO-Theorie. (Mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [29] entnommen, Copyright 2004, mit Genehmigung von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

In größerem Abstand existiert ein zweites Minimum, welches durch einen Überschuss der van-der-Waals-Wechselwirkungen geschaffen wird. Kolloide in diesem Abstand weisen nur schwache Bindungen zueinander auf und können durch Scherkräfte getrennt werden.

2.3 Diamant

Hier sollen die Eigenschaften der verwendeten Materialien und ihre Herstellung beschrieben werden. Für die Erzeugung synthetischer Diamanten gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Methoden. Zur Synthese von größeren Mengen haben sich drei Verfahren als besonders geeignet herauskristallisiert. Die Herstellung durch hohe Drücke bei hoher Temperatur (HPHT-Verfahren), die Synthese durch chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition, CVD) sowie durch die Detonation von Sprengstoff. Auf die beiden letztgenannten Methoden soll näher eingegangen werden.

2.3.1 CVD-Diamant

2.3.1.1 Herstellung

Die Synthese durch chemische Gasphasenabscheidung unterscheidet sich von den anderen Herstellungsmethoden dadurch, dass nicht die Natur nachgeahmt wird, wo hohe Drücke und hohe Temperaturen benötigt werden. Bei Drücken nah am Atmosphärendruck wächst der Diamant bei Temperaturen von einigen hundert bis zu 2000 °C auf einem Substrat. Als Kohlenstoffquelle dient Methan oder ein anderer Kohlenwasserstoff als kleiner Anteil in einem Gasgemisch mit Wasserstoff, meist wird 1 Prozent Methan beigemischt. Die Anwesenheit von Wasserstoff ist zwingend erforderlich, da dieser in molekularer Form die radikalisch verlaufende Reaktion in Gang setzt.^[36] Hierdurch werden mit Methan reaktive Methylradikale gebildet, welche die Bausteine des Diamantgitters darstellen. Auch sättigt er während des Gitteraufbaus ungesättigte Valenzen, sogenannte "dangling bonds" ab.^[37] Abbildung 2.8 zeigt schematisch die Reaktionsprozesse während des Diamantwachstums.^[36] Bei verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen weist Wasserstoff des Weiteren sehr unterschiedliche Ätzzraten auf. So wird sp^3 -Kohlenstoff kaum angegriffen, während sp^2 -Kohlenstoff vollständig entfernt wird.^[38, 39] Dies führt somit zu einer deutlichen Reduktion der nichtdiamantenen Anteile im erzeugten Diamantfilm. Die Abscheidung kann zwar auf Diamant-freiem Material geschehen, die Keimdichte kann durch die Verwendung von anderem Diamantmaterial als Impfkristalle jedoch deutlich erhöht werden.^[40, 41] Es können bis zu 10^{12} Impfstellen pro Quadratzentimeter ausgebildet werden.^[42] Diese wachsen je nach Orientierung unterschiedlich schnell. Die so gewachsenen Korngrößen auf der Oberfläche der Diamantfilme betragen im Mittel ein Zehntel der Schichtdicke.^[43] Hierdurch entstehen polykristalline Diamantfilme mit einer Dicke von bis zu 10 mm.^[44]

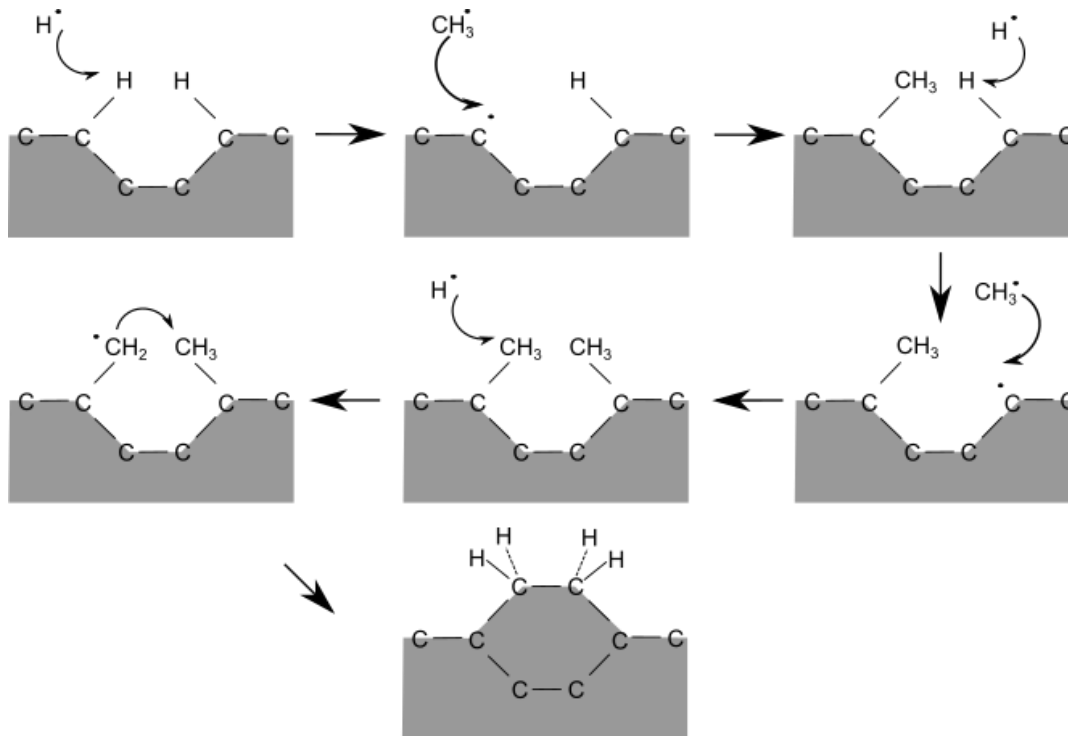


Abbildung 2.8: Reaktionen die während des Wachstums auf der Diamantoberfläche stattfinden. Adaptiert aus Lit. [36]. Copyright 1993, mit Genehmigung von Royal Society (Great Britan).

Größter Vorteil dieser Herstellungsvariante ist die gute Steuerbarkeit der Reaktion. So lassen sich Korngröße und Orientierung, Schichtdicke und Form durch Auswahl der geeigneten Parameter variieren. Ebenso können während der Wachstumsphase Fremdatome in das Diamantgitter eingebracht werden und somit die physikalischen Eigenschaften des Diamants völlig verändert werden.

2.3.1.2 Defekte und Dotierung

Während der Herstellung kommt es unter Umständen auch zum unbeabsichtigten Einbau von Defekten in die Gitterstruktur. Häufiger werden solche Defekte jedoch gezielt eingebaut, da von ihnen einzigartige Effekte ausgehen. Diamant bietet hierfür zwei Vorteile. Zum einen können die Defekte häufig durch ihre optischen Eigenschaften gut charakterisiert werden,^[45] zum anderen sind diese Farbzentren in Diamant sehr stabil.

Durch die Dotierung mit Fremdatomen lassen sich viele Eigenschaften des Diamants gezielt variieren. Es können thermische, elektrische sowie optische Parameter verändert werden. Es sind mehr als hundert unterschiedliche Farbzentren in Diamant bekannt. Viele davon wurden schon im Hinblick auf ihre Ladung und ihren Spinzustand untersucht.^[46]

Am besten untersucht sind Stickstoff-Fehlstellen (NV-Zentren) im Diamantgitter. Diese entstehen, wenn neben einem eingebauten Stickstoff ein direkt benachbarter Platz im

Gitter unbesetzt bleibt. Es können sich dabei zwei Arten von Defekten bilden, neutrale und negativ geladene NV-Zentren.

Sie unterscheiden sich durch ihren Spin von 1, beziehungsweise 1/2, sowie durch unterschiedliche Emissionslinien in ihrem Photolumineszenzspektrum. Diese Nullphononenlinien liegen bei 575 nm für das NV⁰-Zentrum sowie bei 637 nm für das NV⁻-Zentrum.^[46] Der Stickstoff wird meist während der Wachstumsphase im Gasstrom im ppm-Bereich zugegeben. Die nötigen Fehlstellen werden dann im Anschluss durch Bestrahlung mit hochenergetischer Strahlung, z.B. Elektronen, Protonen oder alpha-Teilchen erzeugt. Durch ein Ausheizen der Probe wandern diese Fehlstellen durch das Kristallgitter und rekombinieren mit dem Stickstoff. Ideal hierfür hat sich eine Temperatur von 900 °C für eine Dauer von ca. 1 h herausgestellt.^[47] Stabile NV-Zentren in Nanodiamanten konnten bis zu einer Partikelgröße oberhalb von 20 nm experimentell nachgewiesen werden.^[48] Allerdings wurde in letzter Zeit auch Arbeiten bekannt, in denen Partikel im einstelligen Nanometerbereich eine stabile NV-Lumineszenz zeigten.^[49]

Neben den NV-Zentren sind auch die optischen Eigenschaften der Silizium-Fehlstellendefekte (SiV-Zentren) in Diamant sehr interessant. Als Einzel-Photonen-Quelle zeichnen sie sich durch eine Emissionslinie bei 738 nm aus,^[50] die auch bei Raumtemperatur sehr deutlich ist. Besonders die Wellenlänge, die nah am Infrarotbereich liegt und deshalb besonders für die Verwendung der optischen Datenübertragung mittels Glasfaserkabeln geeignet ist, macht SiV-Zentren interessant.^[51]

Hergestellt werden können die Silizium-Defekte im CVD-Diamanten auf verschiedene Arten. Im einfachsten und häufigsten Fall kann dies durch die Abscheidung des Diamanten auf Siliziumsubstrat erfolgen. Auch Siliziumstücke in der Nähe des Plasmas führen dazu, dass sich mit Wasserstoff SiH_x-Radikale bilden, die dann mit in das Diamantgitter eingebaut werden.^[52, 53] Ebenso können dem Trägergas Silane beigemischt werden.^[54] Siliziumionen können auch im Nachhinein implantiert werden.^[55-57] SiV-Zentren bleiben auch in Nanopartikeln bis zu 2 nm Größe stabil.^[58] Diese und eine Wellenlänge, die nicht durch Autolumineszenz von biologischen Zellen überdeckt wird, sind gute Voraussetzungen u.a. für den Einsatz als Biomarker im medizinischen Bereich.^[59, 60]

Phosphordotierter Diamant ist für elektronische Anwendungen besonders interessant. Durch den Einbau von Phosphor in das Diamantgitter kann ein halbleitendes Material vom n-Typ hergestellt werden.^[61] Eine Dotierung erfolgt durch die Beimischung von Phosphin zum Trägergas während des CVD-Prozesses.^[62] Auch durch die Verdampfung und Ionisierung von pulverförmigen Phosphor während des Wachstumsprozesses können Diamanten dotiert werden.^[63] Im Moment ist es jedoch noch sehr schwierig, den Phosphor gleichmäßig in das Diamantgitter einzubauen.^[64]

2.3.1.3 Herstellung von Nanodiamant aus CVD-Material

Wie schon erwähnt, sind nanoskalige, dotierte CVD-Diamanten von besonderem Interesse. Für die Herstellung sind in der Literatur verschiedene Methoden zu finden. Die Diamanten können, wie in dieser Arbeit gezeigt, mithilfe von Mühlen zerkleinert werden. Dies wurde schon von Heyer *et al.*^[65] veröffentlicht. Hier wurden Bor-dotierte CVD-Diamanten mit einer Vibrationsmühle zerkleinert. So konnten nach entsprechender Reinigung und grössenselektiver Auftrennung nanoskalige Partikel gewonnen werden.

Nanodiamant lässt sich auch durch Bearbeitung von entsprechendem Ausgangsmaterial mit Ultraschall gewinnen.^[59] Hierbei werden Zirkondioxidkugeln zusammen mit dem Mahlgut einer hochenergetischen Ultraschallbehandlung ausgesetzt. Dabei lassen sich bis zu 70 nm kleine Partikel gewinnen. Nachteilig bei dieser Methode dürfte sich der hohe Eintrag an Zirkondioxidverunreinigungen auswirken. Diese lassen sich nach der Vermahlung und Dispergierung kaum noch aus der Probe entfernen.

Himics *et al.* erzeugte Nanodiamanten in einer Größenordnung von 30 bis 120 nm durch einen besonders geführten Wachstumsprozess.^[66] Hier wurde der Gasphasen-Abscheidungsprozess rechtzeitig unterbrochen. Es konnte sich somit kein vollständiger Film entwickeln, und es blieben einzelne Diamantkörner auf dem Substrat.

2.3.2 Detonationsdiamant

2.3.2.1 Herstellung und Reinigung von Detonationsdiamant

Die großtechnisch am häufigsten durchgeführte Art der Produktion von Nanodiamant ist die Detonationssynthese. Hierbei wird Sprengstoff, typischerweise Hexogen und TNT, im Mischungsverhältnis 40 zu 60 in einem druckfesten Reaktor unter Ausschluss von Luft zur Explosion gebracht. Hierdurch bilden sich in kurzer Zeit Drücke von 20-30 GPa und es werden Temperaturen von etwa 3000 °C erreicht.^[67] Der Sprengstoff dient hierbei zugleich als Kohlenstofflieferant. Die so hergestellten Diamanten haben eine durchschnittliche Größe von 2 bis 5 nm.^[68, 69] Abbildung 2.9 zeigt ein Phasendiagramm des Kohlenstoffs, in diesem sind zusätzlich noch die Verschiebung der Phasengrenzen in Abhängigkeit der Partikelgröße eingezeichnet. Nach der Detonation wachsen solange nanoskalige Kohlenstofftropfen, bis die Reaktionsbedingungen unter die Diamant-Graphit Phasengrenze fallen. Danach bildet sich nur noch sp^2 -haltiger Kohlenstoff.^[69]

Um dies zu verhindern ist es wichtig, die Temperatur nach der Explosion schnell abzusenken. Dies ist auf zwei Arten möglich. Bei der "trockenen" Methode wird die Reaktionskammer mit Inertgas gefüllt. Hierdurch kühlt sich die Reaktion langsamer ab, es entsteht mehr sp^2 -Kohlenstoff. Die andere Möglichkeit ist die "nasse" Variante, hier wird Wasser oder Eis mit in den Reaktor gegeben. Vorteil ist die schnellere Abkühlung.

Allerdings entstehen auf der Diamantoberfläche eine Vielzahl an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, die das Verhalten der Diamanten beeinflussen.

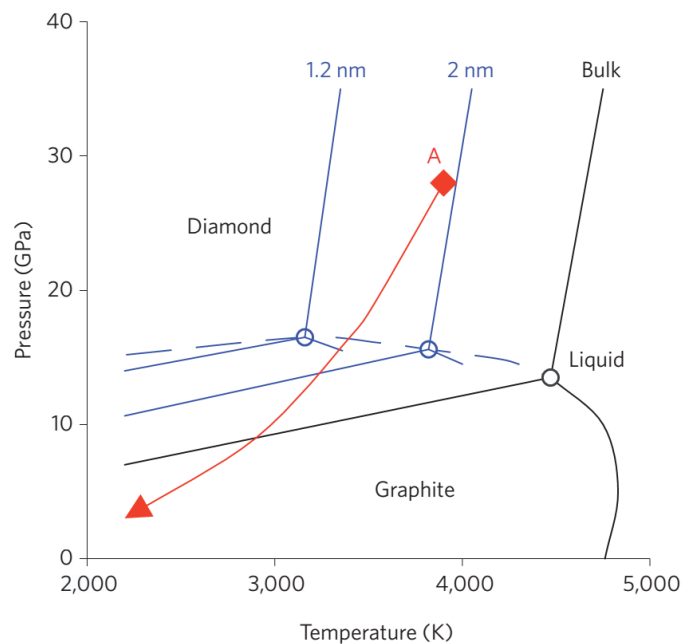


Abbildung 2.9: Phasendiagramm von Kohlenstoff. Die rote Kurve zeigt den Druck- und Temperaturverlauf während der Detonationssynthese (adaptiert aus Lit. [70], Copyright 2011, mit Genehmigung von Nature Publishing Group).

Der so erhaltene Detonationsruß kann bis zu 75 Gewichtsprozent Diamant enthalten.^[71] Zunächst müssen Verunreinigungen, wie Detonationsrückstände und amorpher Kohlenstoff, entfernt werden. Dies kann entweder mithilfe starker Säuren^[71] oder mit Ozon angereicherter Luft bei erhöhten Temperaturen erfolgen.^[72, 73] Die so aufgereinigten Diamanten besitzen eine Partikelgröße von etwa 5 nm und liegen in festen Agglomeraten vor. Diese müssen anschließend noch aufgebrochen werden. Die Deagglomeration wurde erstmals 2005 von Krüger *et al.* beschrieben.^[74] Hierbei wird ein schnell laufendes Mahlwerk mit 30-50 µm großen Mahlkugeln bestückt. Der Diamant wird in einem Ultraschallbad vordispersiert und anschließend in die Mühle gegeben. Die Rotationsgeschwindigkeit wird auf ca. 7 m/s eingestellt. Durch eine Pumpe wird die Suspension mit einer Geschwindigkeit von ca. 200 ml/min. umgewälzt, ein Sieb hält die Mahlkörper zurück. Hierbei verändert sich durch die Vermahlung die Farbe der Lösung von grau nach schwarz.^[75]

Optional kann sich noch eine Behandlung mit Ultraschall oder Zentrifugation anschließen.

Durch den Mahlgang in der Rührwerkskugelmühle kommt es zu einer Verunreinigung der Probe durch Abrieb der Zirkonoxidkugeln, welche einen ähnlichen Durchmesser wie die

Diamantpartikel besitzen. Eine chemische Entfernung ist durch die hohe Stabilität gegenüber Laugen und Säuren kaum möglich.^[76] Deswegen gibt es Bemühungen, die Zirkonoxidkugeln durch anderes Material, wie Yttriumoxid, zu ersetzen.^[75]

Ein generelles Problem bei der Diamantvermahlung tritt auch hier durch den hohen Energieeintrag auf. Berechnungen haben gezeigt, dass während den Stoßprozessen Temperaturen von 1800 °C auftreten können.^[77] Dabei kommt es zu einer partiellen Umwandlung von Diamant in sp^2 -Kohlenstoff.

2.3.2.2 Oxidation von Detonationsdiamanten

Zur Aufreinigung und zur Funktionalisierung mit Carbonyl- und Carboxylgruppen werden die Detonationsdiamanten oxidiert. Dies geschieht durch Oxidation an Luft oder an mit Sauerstoff oder Ozon angereicherter synthetischer Luft.^[78-80] Für eine erfolgreiche Oxidation an Diamant, wird üblicherweise ein Temperaturbereich von 400-430 °C gewählt.^[72]

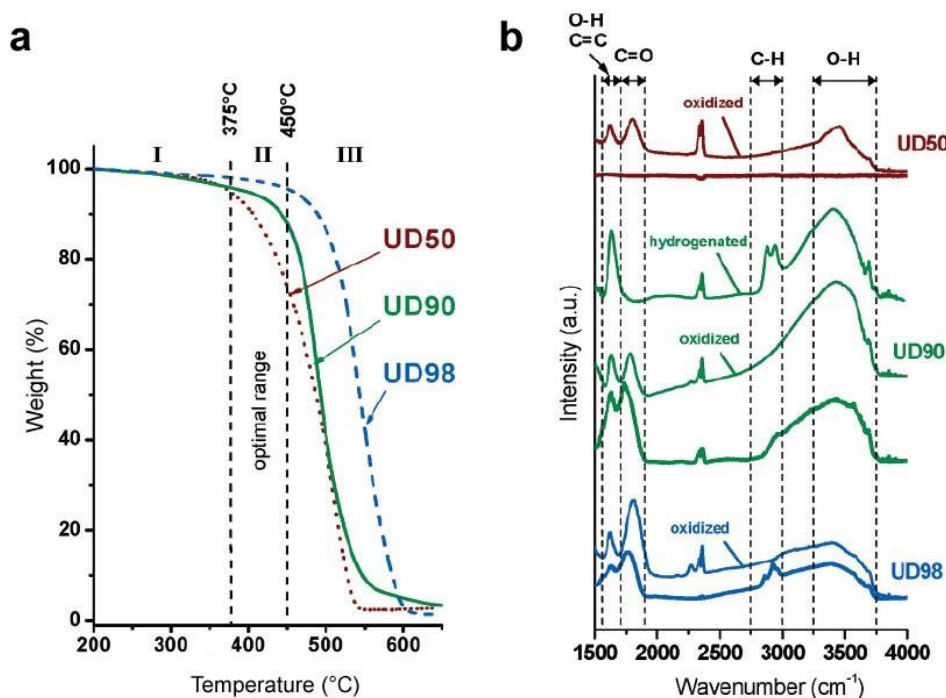


Abbildung 2.10: (a) Oxidation von Detonationsdiamant an Luft. (b) Im FTIR Spektrum zeigen sich die Unterschiede in den funktionellen Gruppen vor und nach der Oxidation. Beide Graphen entnommen aus Lit. ^[72], Copyright 2006, American Chemical Society.

In Abbildung 2.10a von Osswald *et al.* wird der Oxidationsverlauf an Luft, bei gleichmäßiger Erhöhung der Temperatur für Diamanten unterschiedlicher Reinheit

beschrieben. In Bereich I, unter 375 °C, findet keine oder nur wenig Oxidation statt. In Bereich III, über 450 °C, kommt es zu einem rapiden Masseverlust. Die hier stattfindende Oxidation ist sehr schnell und unselektiv. Es wird aller Oberflächenkohlenstoff verbrannt. Bereich II zeigt einen langsamen aber stetigen Oxidationsverlauf. Aus dem Kurvenverlauf bei unterschiedlichen Reinheitsgraden lässt sich schließen, dass die Oxidation selektiv verläuft, also das zunächst sp^2 - sowie amorpher Kohlenstoff verbrannt wird.

Durch FTIR-Spektroskopie lässt sich die Veränderung an der Oberfläche nachweisen. Abbildung **2.10b** zeigt nach einer Behandlung der Proben für 5 Stunden bei 425 °C die Abwesenheit der CH-Valenzschwingungen, sowie eine Verstärkung der OH-Bande. Auch kommt es zu einer Verschiebung der C=O-Bande um ungefähr 100 cm^{-1} . Dies ist ein Zeichen für eine Umwandlung von Ketonen, Aldehyden und Estern in Carboxyle, Anhydride oder zyklische Ketone.^[72]

2.3.3 Kohlenstoffnanozwiebeln

2.3.3.1 Herstellung

Kohlenstoffnanozwiebeln (Carbon Nano Onions, CNO oder Onion-like Carbons, OLC) werden seit ihrer Entdeckung durch Ugarte *et al.*^[81, 82] durch verschiedene Methoden hergestellt. Erwähnenswert ist die Laserablation^[83], die Unterwasser-Lichtbogenentladung^[84] oder die Verwendung hochenergetischer Elektronenstrahlung^[85].

Genauer soll hier aber auf die für diese Arbeit relevante Art der Herstellung, durch Hochtemperaturbehandlung von Nanodiamanten, näher eingegangen werden. Diese wurde zuerst von Kuznetsov *et al.*^[86] beschrieben.

Unter Vakuum beginnt ab einer Temperatur von 800 °C die Graphitisierung von Diamant, was zunächst zur Umwandlung von sp^3 in sp^2 hybridisierten Kohlenstoff und schlussendlich zur Bildung von Kohlenstoffnanozwiebeln führt.

Bis zu einer Temperatur von 700-800 °C zeigt Diamant wenig Reaktionsfreude, weder die Gitterstruktur noch der eventuell vorhandene amorphe Kohlenstoff wird beeinflusst.^[87]

Über Thermodesorption konnte gezeigt werden, dass ab einer Temperatur 900 °C alle funktionellen Gruppen, welche sich bis jetzt am Diamant befunden haben, entfernt sind. Als letztes "Nichtkohlenstoff"-Element verlässt Wasserstoff die Nanodiamantoberfläche. Oberhalb von 900 °C rekonstruiert dann zunächst die Oberfläche des Nanodiamanten zu fullerenartigen Strukturelementen mit sp^2 -Hybridisierung, der Kern bleibt jedoch noch unverändert.

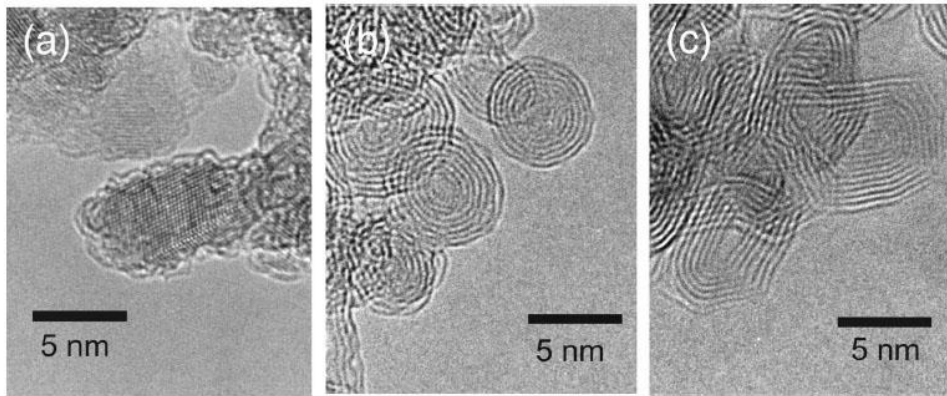


Abbildung 2.11: Struktur von Kohlenstoffnanozwiebeln bei unterschiedlichen Temperaturen. Mit freundlicher Genehmigung entnommen aus Lit. ^[87], Copyright 2001, AIP Publishing LLC.

Ab 1100 °C wandeln sich die Kerne kleinerer Partikel vollständig in sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff um, während größere Partikel ihren Diamantkern behalten. Bei einer Temperatur ab 1500 °C wandelt sich dann sämtlicher Diamant zu Kohlenstoffnanozwiebeln um, siehe Abbildung 2.11b.^[87, 88] Typischerweise besitzen die so aus Detonationsdiamanten hergestellten Kohlenstoffnanozwiebeln sechs bis sieben Graphenlagen. Als Triebkraft für diese Umwandlung gilt die Minimierung der Oberflächenenergie. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur werden andere Strukturen energetisch bevorzugt. So kommt es bis 1800 °C zur Verbindung von einzelnen Partikeln. Während die inneren Schalen noch separiert sind, verbinden sich die äußeren Graphenschichten. Bei einer nochmaligen Temperaturerhöhung auf 2100 °C werden facettierte Gebilde aus mehreren Partikeln geformt, siehe Abbildung 2.11c.^[89]

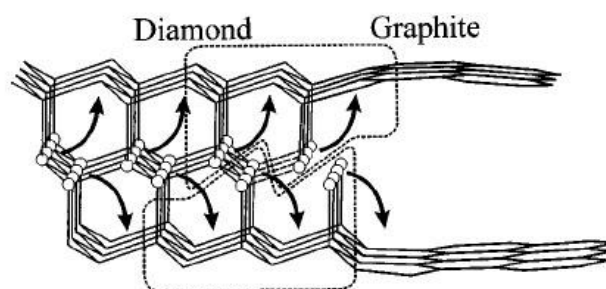


Abbildung 2.12: Von Kuznetsov *et. al* vorgeschlagener Mechanismus zur Graphitisierung von Diamant. Entnommen aus Lit. ^[88], Copyright 1999, AIP Publishing LLC.

Für eine optimale Umsetzung zu Kohlenstoffnanozwiebeln sind also Temperaturen von 1600 bis 1700 °C entscheidend. Zum einen liegt in diesem Temperaturbereich die Debye-Temperatur^[90] von Diamant (1637 °C), hier kann die Kristallstruktur relativ einfach verändert werden.^[88] Es konnte gezeigt werden, dass dieser Temperaturbereich genau

zwischen Bereichen mit langsamen und schnellen Graphitisierungsraten liegt.^[91] Je näher die Reaktionstemperatur der Debye Temperatur kommt, desto gleichmäßiger und defektfreier werden die Graphenschichten.^[92]

Es handelt sich hier um empirisch ermittelte Werte, der genau Mechanismus ist allerdings noch nicht vollständig verstanden. Aus TEM-Aufnahmen ist bekannt, dass sich die verschiedenen Kristallebenen des Diamants unterschiedlich schnell umwandeln. Bereits entstandene Graphenschichten verschmelzen mit den noch vorhandenen obersten Diamantebenen. Auch konnte anhand von TEM-Bildern gezeigt werden, dass sich zwei Graphenlagen aus drei (111) Diamantkristallebenen bilden.^[86, 93] Abbildung **2.12** zeigt den von Kuznetsov *et al.*^[88] vorgeschlagenen Bildungsmechanismus. Hierbei werden die Atome aus der mittleren Diamantebene zu gleichen Teilen in die obere und untere Ebene eingebaut.

Herstellung von Kohlenstoffnanozwiebeln unter Vakuum

Ausgehend von ersten Untersuchungen der Umwandlung von Nanodiamanten zu Nanozwiebeln durch hochenergetische Bestrahlung während der Transmissionselektronenmikroskopie, wurde sehr schnell eine Syntheseroute für größere Mengen gefunden.^[86] Hierbei wird vor dem Aufheizen ein Hochvakuum angelegt, um ein Verbrennen in Luftatmosphäre zu verhindern. Typischerweise wird ein Druck von 10^{-6} mbar erzeugt.^[92, 94]

Das Herstellen eines konstanten Vakuums erweist sich allerdings als sehr schwierig. Bei höherer Temperatur kommt es zum Ausgasen der Probe. Unter anderem können CO_2 , CO , H_2O oder auch H_2 für einen Anstieg des Druckes verantwortlich sein.^[91] Für eine gleichbleibende Qualität wird daher darauf geachtet, dass der Druck bis 1000 °C nicht über 10^{-4} mbar und bei mehr als 1000 °C nicht über 10^{-5} mbar steigt.^[92]

Herstellung von Kohlenstoffnanozwiebeln bei Überdruck unter Schutzgas

Einen anderen und relativ neuen Weg zur Erzeugung von Kohlenstoffnanozwiebeln zeigen Echegoyen *et al.*. Dabei wird der Ofen zunächst mit Schutzgas gespült und anschließend ein Druck von 11 bar Helium angelegt.^[95-98] Die so hergestellten Kohlenstoffnanozwiebeln werden danach noch unter Luftatmosphäre bei 400 °C oxidiert, um amorphe Anteile zu entfernen.^[95, 96]

2.3.3.2 Oxidation von Kohlenstoffnanozwiebeln

Die Kohlenstoffnanozwiebeln sind nach der Synthese, bedingt durch die sp^2 -Kohlenstoffoberfläche, stark hydrophob. Durch diese unpolare Oberfläche bietet sich eine Dispergierung und Funktionalisierung in unpolaren, organischen Lösemitteln an.^[95, 99-102] Durch diese Eigenschaften lassen sich Kohlenstoffnanozwiebeln allerdings nicht stabil in Wasser dispergieren. Um dies dennoch umzusetzen, sind in der Literatur bereits verschiedene Lösungsansätze veröffentlicht worden. Allerdings wurde in allen Veröffentlichungen nur Wert auf eine Stabilisierung in Wasser gelegt. Messungen der Partikelgrößen wurden nicht veröffentlicht.

Luftoxidation

Eine gebräuchliche Methode ist die Oxidation an atmosphärischer oder auch synthetischer Luft mit erhöhtem Sauerstoffgehalt bei erhöhter Temperatur. Gebräuchlich ist hierbei eine Oxidation bei ca. 400 °C bei unterschiedlich langen Verweildauern.^[97] Hierbei sollen nicht nur die amorphen Kohlenstoffreste verbrennen, sondern sich durch den verwendeten Sauerstoff auch Carbonyl- und Carboxylgruppen bilden. Auch eine Kombination verschiedener Oxidationsmethoden, wie von Rettenbacher *et al.*^[102] gezeigt, ist denkbar. Hierbei wurden die durch Lichtbogenentladung erhaltenen Kohlenstoffnanozwiebeln zunächst für 1 h bei 400 °C in Luft ausgeheizt, anschließend 48 h in 3 M Salpetersäure zum Sieden erhitzt. Von Mykhailiv *et al.*^[103] wurden Kohlenstoffnanozwiebeln bei verschiedenen Temperaturen hergestellt, unterschiedlich thermisch nachbehandelt und charakterisiert.

Bei 1650 °C bzw. 1750 °C hergestellte Kohlenstoffnanozwiebeln wurden im Anschluss wahlweise in Stickstoff-, Luft- oder CO₂-Atmosphäre bei 450 °C bzw. 750 °C bei CO₂ ausgeheizt. Die anschließende Charakterisierung der Materialien zeigte allerdings keine Carboxylgruppen auf der Oberfläche.^[103]

Säureoxidation

Für eine Oxidation in wässrigem Medium bieten sich ähnliche Reaktionsmischungen an wie für die Arbeit mit Nanodiamant, Kohlenstoffnanoröhren oder Graphen. Auch hier soll die oxidative Wirkung der Säuren zu einer Bildung von Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen führen. Die oxidative Wirkung muss hier ähnlich wie bei der Reinigung von Graphen oder Kohlenstoffnanoröhren richtig dosiert werden, da sonst der gesamte sp^2 -Kohlenstoff entfernt und somit die Grundstruktur zerstört wird. In der Literatur finden sich hauptsächlich die Anwendung von Salpetersäure sowie einer Mischung aus Salpeter- und Schwefelsäure (Nitriersäure) in unterschiedlichen Stärken.

In Tabelle 2.1 findet sich ein Auszug der in der Literatur verwendeten Methoden. Hierbei zeigt sich, dass vor allem die auf diesem Gebiet führende Gruppe von Professor Echegoyen Salpetersäure in unterschiedlichen Mischungen verwendet. Es wird in den Veröffentlichungen zwar immer von stabilen Dispersionen geschrieben, allerdings gibt es, wie oben schon erwähnt, keine Angaben zu Teilchengröße oder ζ -Potential.

Tabelle 2.1 In der Literatur verwendete Säuren, Reaktionszeiten und Methoden zur Oxidation von Kohlenstoffnanozwiebeln.

Verwendetes Oxidationsmittel	Konzentration [mol/l]	Zeit [h]	Temperatur	Mischgerät	Quelle
Salpetersäure	3	3	reflux	Ultraschall	[98]
Schwefelsäure	0.1	8	RT	Ultraschall	[104]
Salpetersäure	3	48	Reflux	Rühren	[95]
Salpetersäure Schwefelsäure	konz. konz.	48	Reflux	Rühren	[95]
Salpetersäure NaOH	3 3	48 -	Reflux RT	rühren rühren	[96]

Oxidation in Kaliumhydroxid-Schmelze

Eine weitere Möglichkeit ist die von Gao et. al.^[105] beschriebene Methode der Oxidation in einer Kaliumhydroxid-Schmelze. Dabei wurden in einer Versuchsreihe Kohlenstoffnanozwiebeln in Lösungen von Kaliumhydroxid mit Konzentrationen von 4 M bis 7 M zunächst im Ultraschallbad dispergiert und anschließend für 23 h bei Raumtemperatur gerührt. Über die pH-Wertänderung wurde abgeschätzt, wieviel Kaliumhydroxid für die Aktivierung verbraucht wurde. Nach der Trocknung der Proben wurden sie in einem Ofen bei 800 °C im Stickstoffstrom ausgeheizt. Durch diese Oxidation wurde nicht nur die Hydrophilie stark erhöht, auch zeigten sich Strukturänderungen in der Kohlenstoffzwiebel selbst. Durch TEM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Oberfläche, sondern auch tiefer liegende sp^2 -Lagen angegriffen werden.

Alterung und Autooxidation

Neben der gewollt herbeigeführten Oxidation müssen aber auch die natürlich stattfindenden Oxidationsprozesse berücksichtigt werden. Auch wenn zu diesem Themengebiet noch keine Daten speziell für Nanodiamant oder auch Kohlenstoffnanozwiebeln vorliegen, lassen sich doch aus Arbeiten über Kohle und Kohlenstoff Informationen auf diese speziellen Kohlenstoffderivate übertragen.^[106] Die

Oxidation an der Oberfläche bei niedrigeren Temperaturen, auch Alterung genannt, verläuft zunächst sehr schnell, verlangsamt sich dann aber (siehe Abbildung 2.13).

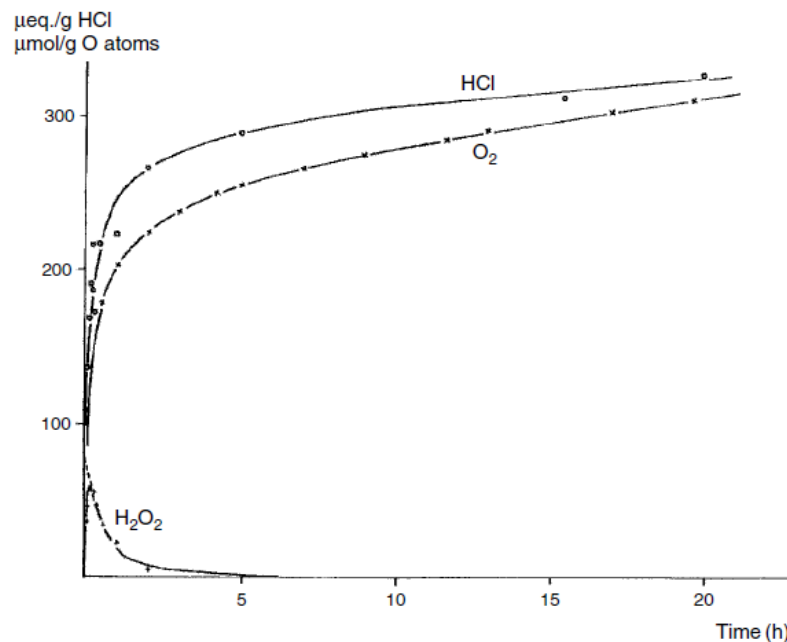


Abbildung 2.13: Die Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit der Zeit. Entnommen aus Lit. ^[107], Copyright 1970, mit Genehmigung von Elsevier.)

Der Alterungsprozess dauert mehrere Wochen bis Monate und ist abhängig von Temperatur und Luftfeuchtigkeit. Untersuchungen hierzu haben gezeigt, dass vor allem die Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf die Oxidationsrate hat. Die Erhöhung der Temperatur spielt dagegen weniger eine Rolle.^[108] Auch aktivierende Metalle wie z.B. Palladium, können einen Einfluss auf den Alterungsprozess haben.^[108] Während der Alterung nimmt die Hydrophilie immer mehr zu. Bei offenporigen Partikeln, welche man unter Umständen mit agglomerierten Nanopartikeln vergleichen kann, wird zunächst die äußere Partikeloberfläche oxidiert und nur in einem sehr langsamen Prozess werden auch die innenliegenden Poren oxidiert.^[109] Als Konsequenz kommt es zu einem unterschiedlichen chemischen und physikalischem Verhalten der inneren und äußeren Oberflächen.

2.3.4 Böhm-Titration

Alle in diesem Kapitel entnommenen Informationen stammen, sofern nicht anders angegeben, aus dem Buch von Prof. Böhm.^[110]

Zur Bestimmung der auf der Oberfläche vorhandenen Gruppen bietet sich die sog. Böhm-Titration^[111] an. Die Vorteile dieser Methode gegenüber der Charakterisierung

mittels IR-Spektroskopie liegen zum einen in der Möglichkeit, die einzelnen Gruppen zu quantifizieren, zum anderen ist sie bei den Kohlenstoffnanozwiebeln die einzige Möglichkeit, eine Aussage über die Oxidation zu treffen, da die durch die tiefschwarze Farbe verursachte starke Absorption eine DRIFTS-Messung unmöglich macht.

Sauerstoff kann auf der Partikeloberfläche von Kohlenstoffmaterialien in verschiedenen funktionellen Gruppen vorliegen. Diese sind aus der organischen Chemie hinlänglich bekannt. Unterscheiden kann man grob nach Carboxylgruppen und ihren Derivaten, wie den Carboxylanhydriden, Lactolen und Lactonen, sowie Carbonylgruppen und Hydroxylgruppen mit phenolischem Charakter. Bei der Titration macht man sich die unterschiedlichen Säurestärken der verschiedenen Gruppen zu Nutze. Es werden Materialproben in drei unterschiedlich starke Basen gegeben. Dabei handelt es sich um Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat. Aus der Titration dieser Lösungen mit einer Säure kann geschlossen werden, wieviel Base an den funktionellen Gruppen auf der Oberfläche verbraucht wurde.

Während Natriumhydroxid mit allen Brønsted-Säuren, eben auch den phenolischen Hydroxylgruppen, reagiert, werden diese bei einer Titration mit der schwächeren Base Natriumcarbonat nicht mehr neutralisiert. Bei einer anschließenden dritten Titration mit der schwachen Base Natriumhydrogencarbonat reagieren nur noch die Carbonsäuren. Aus den Differenzen der ermittelten Stoffmengen geht hervor, welche und wieviel der jeweiligen Gruppen auf der Oberfläche vorhanden ist.

2.3.5 Anwendung von Diamant- und Nanozwiebelmaterialien in Energiespeicheranwendungen

Eine in der letzten Zeit sehr stark beforschte Anwendung für Kohlenstoffnanozwiebeln und Nanodiamant sind Energiespeichermaterialien.

Superkondensatoren haben hohe Leistungsdichten, schnelle Lade-/Entladeraten, lange Zyklenlebensdauer und große Betriebstemperaturbereiche, was sie zu einem der vielversprechendsten elektrochemischen Energiespeicher macht.^[113, 114]

Der Einsatz von Nanodiamanten und Kohlenstoffnanozwiebeln als Aktivmaterial wird aufgrund ihrer großen Oberfläche, guten mechanischen Eigenschaften, hohen chemischen Stabilität und relativ hohen Leitfähigkeit in Energiespeichervorrichtungen geprüft.^[115-117]

3 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung nanoskaliger Partikel aus verschiedenen diamantbasierten Materialien.

Die hierbei verwendeten Diamanttypen unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich ihrer Herstellungsmethoden, nämlich durch Gasphasenabscheidung und Detonationsynthese, sondern auch in der Art ihrer Verarbeitung. Folglich ist eine Gliederung der Arbeit in zwei Themengebiete nötig.

3.1 Diamant aus chemischer Gasphasenabscheidung

Für die Herstellung von sehr sauberen Diamantnanopartikeln ohne Verunreinigungen beziehungsweise mit definiert eingebrachten Defektzentren, bietet sich eine sogenannte top-to-bottom Herangehensweise an. Hierbei werden Diamantfilme aus verschiedenen Quellen z.B. von Kooperationspartnern sowie der Industrie bezogen. Die Wahl der Herstellungsparameter erlaubt dabei die Einstellung unterschiedlicher Eigenschaften, wie Korngröße und Dotierungen. Ziel ist es, diese Filme durch mechanisches Vermahlen in nanoskalige Partikel zu verwandeln und diese zu charakterisieren. Im Anschluss sollen diese dann für verschiedene Anwendungen bei Kooperationspartnern untersucht werden. Zum einen sollen die physikalischen Eigenschaften erforscht, zum anderen sollen sie aber auch im CVD-Prozess selbst, zur Herstellung hochreiner CVD-Filme, wieder als Bekeimungsmaterial eingesetzt werden.

Der mechanische Vermahlungsprozess bietet eine große Auswahl an einstellbaren Parametern zur optimalen Zerkleinerung. In dieser Arbeit sollen auf dem Weg zu nanoskaligen Diamantmaterialien verschiedene Fragestellungen erörtert werden. So sollen möglichst kleine Partikel möglichst effizient hergestellt werden. Durch die Verwendung unterschiedlicher Mühlen lassen sich unterschiedliche Prozessparameter, wie Energieeintrag, unterschiedliche Größen an Mahlkörpern, unterschiedliche Lösemittel sowie verschiedene Mahlzeiten untersuchen.

Untersucht werden soll weiterhin, wie sich eine unterschiedliche Kristallgröße und Schichtdicke auf die Zerkleinerung auswirkt. Hierbei wird auf von Kooperationspartnern bereitgestelltes Material zurückgegriffen.

3.2 Detonationsdiamant und Kohlenstoffnanozwiebeln

Zusammen mit dem Zentrum für Angewandte Energieforschung wird an der Entwicklung von neuartigen Elektroden für Superkondensatoren mit hoher Leistungs- und Energiedichte gearbeitet. Zu diesem Zweck sollen, ausgehend von Nanodiamanten, Kompositelektroden hergestellt und erforscht werden. Dadurch sollen Anwendungsgebiete, unter anderem der Bereich der Speicherung von Bremsenergie, besser erschlossen werden.

Hierfür ist eine genaue Untersuchung der für die Herstellung der Aktivmaterialien erforderlichen Kolloidlösungen nötig. Zunächst werden daher Diamantdispersionen auf ihre Stabilität in unterschiedlichen pH-Bereichen untersucht. Ziel ist eine gute Stabilität im Basischen, da die für die Herstellung der Aktivmaterialien aus Resorcin-Formaldehyd basierten Vorläufern pH-Werte deutlich oberhalb von pH7 erforderlich sind. Hierfür müssen die Diamanten zunächst chemisch modifiziert und ferner genau charakterisiert werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Untersuchung von Kohlenstoffnanozwiebeln, deren Einsatz in Superkondensatoren großes Potential zeigt. Analog zur Modifikation der Nanodiamanten sollen diese Materialien soweit modifiziert werden, dass sie eine ebenso stabile Suspension ergeben, die in das Komposit eingeführt werden kann.

4 Methoden und Durchführung

In diesem Kapitel wird die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Proben beschrieben. Anschließend soll auf die durchgeführte Probencharakterisierung eingegangen werden, wobei zunächst das grundlegende Vorgehen vorgestellt wird; genaue Angaben zu den einzelnen Versuchen finden sich in den entsprechenden Kapiteln.

4.1 Probenpräparation von CVD-Diamanten sowie Siliciumcarbid und Rubin

Da sich die Bearbeitung von CVD-Diamanten, Siliciumcarbid und Rubin auf der einen und Detonationsdiamanten und sowie Kohlenstoffnanozwiebeln auf der anderen Seite grundlegend unterscheidet, wird dies nacheinander besprochen.

4.1.1 Vermahlung von CVD-Diamant

Der CVD-Diamant wurde gemäß den Anforderungen an Partikelgrößenverteilung, Probenmenge, Materialeigenschaft und Materialstärke mit unterschiedlichen Mühlen zerkleinert. Es wurde mit verschiedenen Mahldauern, Kugelgrößen und auch Lösemitteln experimentiert. Damit eine effektive Reduktion der Teilchengröße stattfinden kann, wurde bei jeder Vermahlung ein Lösemittel zugesetzt. Die eingesetzten Kugeln bestanden aus gehärtetem Stahl mit definierten Durchmessern von 0.2 mm, 3 mm sowie 5 mm.

4.1.1.1 Vibrationsmühle

Zur Vermahlung kleiner Probenmengen, sowie zur Vorbereitung von Proben für die Vermahlung in der Planetenmühle, wurde eine Vibrationsmühle PULVERISETTE 23 der Firma Fritsch verwendet. Die eingesetzten Mahlbecher waren ebenso wie die Kugeln aus gehärtetem Stahl gleicher Güte. Die kugelförmigen Mahlbecher sind zweigeteilt und besitzen ein Fassungsvermögen von 10 ml oder 15 ml. Da bauartbedingt nur die untere Halbkugel des Mahlbechers gefüllt werden konnte, betrug die Füllmenge an Mahlkörpern im 10 ml Gefäß 10 g und im 15 ml Gefäß 15 g unabhängig vom Durchmesser der Mahlkörper. Als Lösemittel wurde vor allem Ethanol und Isopropanol verwendet, die genauen Mengen sowie das jeweilige Lösemittel wird bei der Besprechung der einzelnen Versuche detailliert erläutert. Der Mahlbecher kann mit einer Frequenz von maximal 50 Hertz, bei einer festen Amplitude von 9 mm bewegt werden. Die Vermahlungsdauer wurde individuell gewählt. Sie ist bei den einzelnen Versuchen angegeben und liegt

zwischen 2 und 12 Stunden, abhängig von der Beschaffenheit des Materials sowie der projektierten Partikelgröße. Nach jeweils zwei Stunden permanenter Vibration wurde pausiert um den korrekten, festen Sitz des Mahlbechers in der Mühle zu überprüfen.

4.1.1.2 Planetenmühle

Für die Vermahlung größerer Mengen bei einem gleichzeitig höherem Energieeintrag stand eine Planetenmühle PULVERISETTE 7 premium line der Firma Fritsch zur Verfügung. Es rotieren dabei zwei 20 ml fassende Mahlbecher, ebenfalls aus gehärtetem Stahl, auf einem Sonnenrad mit einem Durchmesser von 140 mm und gleichzeitig mit einem Übersetzungsfaktor von 2 um sich selbst. Hierdurch kann die Zentrifugalbeschleunigung der Mahlkörper bis 95 g ($g = 9.81 \text{ m/s}^2$) betragen.

Verwendet wurden ebenfalls alle drei Größen der bereits für die Vibrationsmühle angegebenen Mahlkörper. Die Geschwindigkeit des Sonnenrades kann für Mahlkugeln bis 5 mm bis zu 1000 U/min^{-1} und für Mahlkugeln unter 5 mm bis zu 1100 U/min^{-1} frei gewählt werden. Durch den hohen Energieeintrag muss die Vermahlung regelmäßig unterbrochen werden, um ein Überhitzen der Proben zu verhindern. Bei allen hier beschriebenen Versuchen folgte auf eine zweiminütige Vermahlung eine achtminütige Abkühlungsphase. Hiermit konnte Probenverlust durch das Sieden des Mediums vermieden werden.

4.1.2 Reinigung von CVD-Diamant und Sortierung nach Größe

Durch die Vermahlung in der Vibrations- und Planetenmühle entstand eine schwarze, hochviskose Suspension. Diese enthielt neben dem vermahlenden Substrat auch noch große Mengen Eisenabriebs von Mahlbecher und -Kugeln, sowie die Mahlkugeln selbst. Die Lösung wurde zunächst mit dem in der Vermahlung eingesetzten Lösemittel in einen Kolben überführt. Hier wurden vorhandene Kugeln mithilfe eines Neodym-Magneten abgetrennt. Anschließend wurde das Lösemittel destillativ entfernt und gegen 20 ml Wasser getauscht.

Zur Entfernung des Eisenabriebs wurde konzentrierte Salzsäure so zugesetzt, dass durch die Verdünnung eine Säurekonzentration von circa 10 vol-% entsteht. Diese Lösung wurde für mindestens 4 h im Ölbad bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ zum Rückfluss erhitzt.

Die erhaltene, grünliche Lösung wurde auf 1.5 ml große Eppendorf Gefäße verteilt und in einer Hettich EBA 21 Tischzentrifuge bei $15\,000 \text{ min}^{-1}$ zentrifugiert und der Überstand abgenommen und verworfen. Der erhaltene dunkle Rückstand wurde einmal mit Wasser überschichtet, im Ultraschallbad für 10 min dispergiert und nochmals zentrifugiert. Der wässrige Überstand wurde verworfen, der Rückstand vorsichtig mit konzentrierter

Schwefelsäure aufgenommen und in einen Kolben überführt. Zur Schwefelsäure wurde im Verhältnis 3:1 Salpetersäure (65 %) gegeben. Die so hergestellte Nitriersäure wurde für eine effektive Oxidation für mindestens 4 h auf 160 °C im Ölbad unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen und Verdünnen wurde die hellgraue bis weiße milchige Suspension vorsichtig in 1,5 ml Eppendorf Gefäße überführt. Nach Zentrifugation (siehe oben) wurde der Überstand verworfen und der Rückstand mit Milli-Q Wasser überschichtet, redispergiert und wiederum zentrifugiert. Nach mehrmaligem Wiederholen bildete sich ab einem pH-Wert von ca. 3 ein stabiler, gräulich-brauner Überstand. Dieser wurde gesammelt, es handelt sich hierbei um die Fraktion mit den kleinsten Diamantpartikeln. Wurde nach weiteren Waschgängen der Überstand wieder klar, wurde zunächst die Zentrifugationszeit und anschließend die Zentrifugationsgeschwindigkeit sukzessive verringert. Die bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Zeiten gesammelten Fraktionen werden getrennt gesammelt und mittels Dynamischer Lichtstreuung (siehe Kapitel 4.3.1) charakterisiert.

Fraktionen die keinen neutralen pH-Wert aufwiesen, wurden im Anschluss durch Dialyse gereinigt. Hierzu wurden die Fraktionen in Dialyseschläuche mit einer Porengröße von 12-14 000 Daltons der Firma Mediacell International Ltd gefüllt und bei Raumtemperatur langsam in einem abgedeckten Becherglas in Milli-Q Wasser gerührt. Durch den osmotischen Druck kam es zu einer Verringerung der Ionenkonzentration. Das Wasser wurde für fünf Tage, alle 24 Stunden getauscht, bis sich ein pH-Wert von 6-7 eingestellt hat.

4.1.3 Rotationsbeschichtung mit CVD-Diamant

Um neue Abfolgen von Bestrahlung von Diamant zur Erzeugung von Gitterdefekten und Vermahlung validieren zu können, wurde eine auf 1 µm vermahlene CVD-Diamantsuspension auf Iridium beschichtete Siliziumwafer aufgebracht. Wichtig für die weitere Bearbeitung war das gleichmäßige und einschichtige Aufbringen des Materials. Hierfür eignet sich besonders das Rotationsbeschichtungsverfahren (engl. spin coating). Ein n-dotierter 4 Zoll großer Siliziumwafer mit einer 130 nm dicken Iridiumschicht, bereitgestellt Prof. Mathias Schreck aus Augsburg wurde in 20 quadratische Stücke mit einer Kantenlänge von 2 cm geteilt. Diese Größe war durch die Haltergeometrie während der Bestrahlung vorgegeben. Zur Reinigung und gleichzeitigen Erhöhung der Hydrophilie wurden die Substrate in einem Plasmaofen PlasmaFlecto 10 der Firma Plasma Technology zunächst mit einem 250 Watt Sauerstoffplasma 10 Minuten bei einem Druck von 0.2 mbar und anschließend mit einem 70 Watt Argonplasma für zwei Minuten behandelt. Diese Behandlung dient zur Reinigung der Oberfläche sowie zur Herstellung einer homogenen hydrophilen Oberfläche.

Zur Beschichtung wurde ein SPS 150 Rotationsbeschichter der Firma SPS-EUROPE verwendet. Für eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Partikel haben sich folgende Parameter als geeignet herausgestellt. Auf das plasmabehandelte Substrat wurden mit Hilfe einer Eppendorfpipette 100 μl Diamantsuspension gegeben. Nach einer Wartezeit von 5 Minuten wurde überschüssiges Material durch 120 sec Rotation mit einer Beschleunigungsrate von $500 \text{ min}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 2000 min^{-1} entfernt.

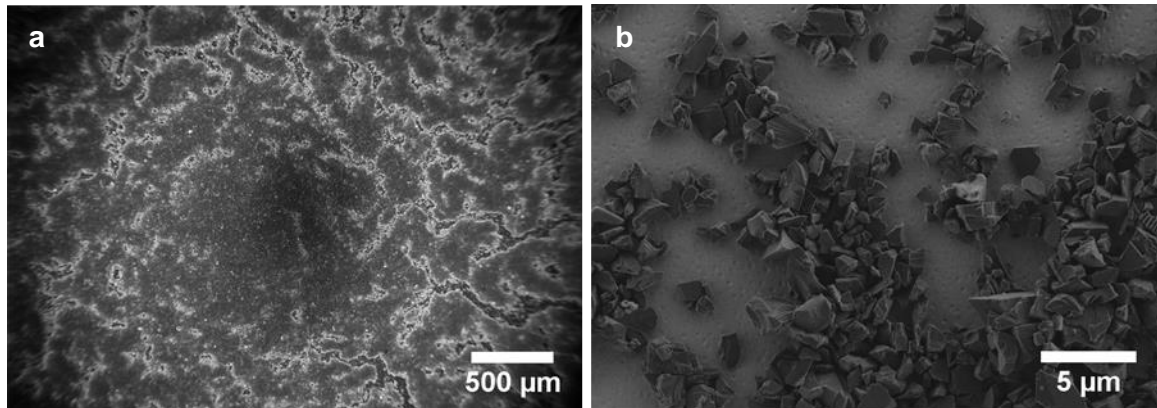


Abbildung 4.1 Beispielhafte Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer mit gemahlenem CVD-Diamant beschichteten Probe. **(a)** Zeigt eine Übersichtsaufnahme der gleichmäßigen Verteilung der Partikel, **(b)** in der Detailaufnahme wird die einschichtige Auftragung ersichtlich.

Zur Kontrolle wurde jedes Substrat im Rasterelektronenmikroskop auf eine gleichmäßige Beschichtung kontrolliert. Abbildung 4.1a zeigt eine typische gleichmäßige Verteilung der Partikel nach dem Auftragen. Aus Abbildung 4.1b ist der einschichtige Auftrag ersichtlich.

4.2 Präparation von Detonationsnanodiamanten und Kohlenstoffnanozwiebeln

Detonationsnanodiamanten werden wie beschrieben bereits in großtechnischem Maßstab hergestellt, der in dieser Arbeit als Ausgangsmaterial verwendete Nanodiamant stammt von der Firma Gansu Lingyun Corporation, Lanzhou, China. Dieser wurde durch Detonationssynthese hergestellt und bereits durch den Hersteller mittels einer Säurebehandlung gereinigt. Für die Herstellung kolloidaler Lösungen in neutralem bis leicht saurem wässrigem Medium ist bereits seit längerem eine durch von Krüger *et al.* etablierte Methode bekannt.^[74] Um stabile Suspensionen von Nanodiamanten in wässrigen alkalischen Lösungen zu erhalten wurde deren Oberfläche durch die hier beschriebenen Behandlungen modifiziert.

Die oben genannten Detonationsnanodiamanten dienen zudem als Ausgangsmaterial bei der Herstellung von Kohlenstoffnanozwiebeln. Es werden im Folgenden die technischen

Voraussetzungen für deren Herstellung und Verarbeitung zu stabilen Suspensionen beschrieben.

4.2.1 Oxidation von Detonationsnanodiamant

Der Detonationsnanodiamant wurde zunächst gemäß einer Literaturvorschrift^[72] für 2 h bei 425 °C in einem Rohro 36 1500 W Rohrofen der HORST GmbH in Luftatmosphäre oxidiert. Nach einer genaueren Untersuchung des Oxidationserfolgs mithilfe von Thermogravimetrie und Infrarotspektroskopie (siehe Kapitel 6.1.1) wurde die Oxidationszeit auf 4 h verlängert. Für die Oxidation wurde 10 g Detonationsnanodiamant auf zwei Keramikschiffchen verteilt und mittig im Ofen platziert. Durch die Oxidation verfärbt sich das Diamantpulver leicht von hell- nach dunkelgrau.

4.2.2 Herstellung von Kohlenstoffnanozwiebeln

Zur Herstellung von Kohlenstoffnanozwiebeln wurde Detonationsdiamant in Glühschalen aus Aluminiumoxid eingewogen, und vorsichtig im Keramikrohr des Hochtemperaturröhrofen STF16/450 der Firma Carbolite platziert. Anschließend wurden Hizeschilde eingesetzt und die Rohrenden mit Metallplatten verschlossen. Durch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe wurde im Ofen ein Feinvakuum von durchschnittlich 10^{-5} mbar erzeugt. Durch einen programmierbaren Temperaturregler konnten Temperatur und Temperaturverlauf gesteuert werden. Die Diamantproben wurden mit einer Heizrate von 5 K/min auf die im Versuch festgelegte jeweilige Endtemperatur von 1400 °C oder 1500 °C gebracht. Nach einer Verweildauer von jeweils 2 h wurde der Ofen wieder mit 5 K/min abgekühlt.

4.2.3 Oxidation von Kohlenstoffnanozwiebeln

Durch ihre stark hydrophobe Oberfläche können wässrige Suspensionen aus Kohlenstoffnanozwiebeln nicht direkt hergestellt werden. Die Oberflächen müssen daher modifiziert werden. Hier wird die allgemeine Oxidation von Kohlenstoffnanozwiebeln erläutert, die Versuche und Testreihen die zu dieser Anleitung geführt haben sind in Kapitel 6.2.2 beschrieben.

Es wurden 10 g Kohlenstoffnanozwiebeln zusammen mit 100 ml 65 prozentiger Salpetersäure für acht Tage unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde mit 100 ml Wasser verdünnt und bei 6000 min^{-1} für 20 min in 30 ml Zentrifugenröhrchen zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen, das Sediment mit Milli-Q Wasser überschichtet, im Ultraschallbad dispergiert und wiederum zentrifugiert. Dieses Vorgehen wurde wiederholt bis sich ab einem pH-Wert von 2 kein klarer Überstand mehr bildete. Für pH neutrale Suspensionen wurden die Proben dispergiert und in Dialyseschläuche mit

einer Porengröße von 12 000-14 000 Dalton der Firma Medicell International Ltd. gefüllt und in Milli-Q Wasser dialysiert. Das Dialysewasser wurde alle 24 Stunden gewechselt. Nach etwa 10 Tagen hat sich ein pH-Wert von 5 eingestellt.

4.2.4 Deagglomeration in der Rührwerkskugelmühle

Zur Deagglomeration wurde eine MiniCER Mühle der Firma Netzsch verwendet. Es handelt sich im technischen Sinne um ein offenes System, welches über eine Schlauchpumpe im Zirkulationsprinzip betrieben wurde. Hierdurch konnten auch im laufenden Betrieb Versuchsparameter bestimmt oder nachjustiert werden. Der Umlauf durch das System kann über die Geschwindigkeitsreglung einer eingebauten Schlauchpumpe von 1.3 bis 133 l/h frei gewählt werden. In die Mahlkammer aus NETZSCH-Ceram Z wurden Zirkoniumdioxidkugeln mit einem Durchmesser von 50 μm verwendet. Der Füllgrad betrug 85 Prozent. Mahlkugeln und größere Agglomerate wurden durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 30 μm in der Mahlkammer gehalten. Die Geschwindigkeit des Rotors kann stufenlos von 600 bis 4200 min^{-1} gesteuert werden. Während des Betriebs lassen sich Druck und Temperatur im Mahlbereich überwachen. Zum Schutz des Motors ist eine Überdruckgleitdichtung verbaut. Hier muss das zur Vermahlung passende Lösemittel, in diesem Fall Milli-Q Wasser, eingesetzt werden.

Zum Start der Vermahlung wurde die Mahlkammer mit Zirkonkugeln und 250 ml Milli-Q Wasser gefüllt und die Mühle bei niedriger Drehzahl auf Leckage überprüft. Typischerweise wurden kolloidale Lösungen von 2.5 Gew.% hergestellt. Hierfür wurden 12,5 g oxidiertes Diamant in 200 ml Milli-Q Wasser für 30 min im Ultraschallbad dispergiert. Während der Dispergierung im Ultraschallbad wurde der pH-Wert mithilfe einer geeigneten Base auf ca. 9 eingestellt. Hierfür wurden Ammoniumhydroxidlösung oder Natriumcarbonatlösung verwendet. Die Dispergierung hat unmittelbar vor dem Einfüllen in die Rührwerkskugelmühle zu erfolgen, da der oxidierte Detonationsdiamant sehr schnell sedimentiert und damit die Gefahr einer Siebverstopfung besteht. Bei niedriger Drehzahl (600 min^{-1}) des Rotors wurde die im Ultraschallbad dispergierte Diamantlösung portionsweise eingefüllt und dem Becherglas anhaftende Reste mit 50 ml Wasser aufgenommen und der Vermahlung zugeführt. Anschließend wurde die Drehzahl auf den gewünschten Bereich eingestellt.

Während des Mahlens wurden im Abstand von ca. 15 Minuten Proben (ca. 1 ml) aus dem Umlaufbehälter entnommen und mithilfe der dynamischen Lichtstreuung die Teilchengröße bestimmt. Während der Vermahlung verändert die Lösung ihre Farbe, von trüb grau zu einem transparenten Braunschwarz. Sobald sich eine stabile Partikelgrößenverteilung einstellte wurde die Geschwindigkeit des Rotors reduziert (600 min^{-1}) und die Mühle mithilfe der Schlauchpumpe entleert. Zur Bestimmung der

Kohlenstoffkonzentration wurde eine geeignete Menge der Lösung eingetrocknet, die Masse bestimmt und hieraus die Gewichtskonzentration errechnet.

4.3 Probencharakterisierung

Zur Charakterisierung der hergestellten Proben werden verschiedene Messmethoden eingesetzt, um Qualität und Quantität der Partikel zu untersuchen und aus den gewonnenen Daten Schlüsse für Prozessverbesserungen ziehen zu können.

4.3.1 Dynamische Lichtstreuung und ζ -Potential

Zur Bestimmung der wichtigen Kenngrößen ζ -Potential und Partikelgrößen wurde eine Messanordnung bestehend aus einem Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.), sowie einem MPT-2 Autotitrator (Malvern Instruments Ltd.) mit pH-Sonde und Vakuumentgaser verwendet.

4.3.1.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Als Lichtquelle im Messaufbau dient ein monochromatischer Laser mit 633 nm Wellenlänge. Zwischen dem Laser und der mit Probenlösung gefüllten Küvette ist ein Abschwächer montiert, um die an der Küvette eintretende Laserintensität zu regulieren. Das an der Probe in alle Richtungen gestreute Licht wird durch einen im 173°-Winkel zur optischen Achse angebrachten Detektor registriert und zu einem Digitalkorrelator weitergeleitet. Dieser liefert die Daten an einen Computer, an welchem die endgültige Analyse stattfindet.

Alle Partikelgrößenmessungen erfolgten bei einer Temperatur von 25 °C. Die Auswahl der Messposition und des Abschwächers erfolgte automatisch. Angegeben werden die Partikelgrößen mit drei Parametern D10, D50 und D90. D50 beschreibt den Median, D90 beschreibt den Partikeldurchmesser, bei welchem 90 % der Partikel bezogen auf ihr Volumen einen Partikeldurchmesser unterhalb dieses Wertes aufweisen, analoges gilt bei D10 und D50. Hierdurch kann die Partikelgrößenverteilung einer Probe vollständig beschrieben werden. Bei polydispersen Suspensionen oder Verteilungen mit mehreren, weit auseinanderliegenden Maxima, wie bei der Vermahlung von CVD-Diamant, liefert die Betrachtung der einzelnen Volumenverteilungen ein genaueres Bild als die bloße Betrachtung der mittleren Partikelgröße.

4.3.1.2 ζ -Potential

Die im Zetasizer Nano ZS integrierte Vorrichtung zur Messung des ζ -Potentials, wird ebenfalls mit einem 633 nm-Laser als Lichtquelle betrieben. Der Laserstrahl wird im weiteren Verlauf durch einen Strahlteiler in einen Referenz- und einen Probenstrahl aufgespalten. Letzterer trifft auf einen Abschwächer, um die an der Küvette eintretende Laserintensität zu regulieren. Der Probenstrahl wird mit dem geeignet modulierten Referenzstrahl in der Kombinationsoptik zusammengeführt. Der kombinierte Strahl trifft im Folgenden auf den Detektor, welcher das gemessene Signal an einen digitalen Signalprozessor weiterleitet. Dieser wiederum liefert die Daten an einen Computer, an welchem die endgültige Bearbeitung und Analyse stattfindet.

4.3.1.3 Titrationsreihen

Die Titrationsreihen zur Teilchengrößenmessung wurden mit dem am Zetasizer Nano ZS angeschlossenen MPT-2 Autotitrator durchgeführt. Dieser besitzt eine Verteilereinheit, welche die Zugabe von verschiedenen Lösungen aus 3 separaten Vorratsbehältern erlaubt. Zur Änderung des pH-Wertes wurde 0.1 molare Natriumhydroxid-Lösung und 0.1 molare Salzsäure verwendet. Die Probenlösung wird in einen weiteren, mit einem Magnetrührer und einer pH-Sonde ausgestatteten Vorratsbehälter gefüllt. Bei Bedarf werden entsprechende Lösungen über die Verteilereinheit, nach Passieren des Vakuumentgasers, in die Probenlösung getropft. Die Probenlösung wird zur Messung mittels einer Pumpe durch eine im Zetasizer Nano ZS platzierte Durchflussküvette zirkuliert. Zur Vermeidung von Gasblasenbildung im Leitungssystem und der Durchflussküvette, ist entgegen der ursprünglichen Konfiguration des Herstellers, die Zu- und Abflussrichtung der Pumpe vertauscht worden. Folglich können die im Pumpsystem entstandenen Gasblasen direkt in das Probengefäß abtransportiert werden, ohne vorher die Durchflussküvette passieren zu müssen.

Die Titrations zur Messung des ζ -Potentials wurden in dieser Arbeit nicht automatisch durchgeführt. Da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass die Anlegung eines elektrischen Feldes Auswirkungen auf die Stabilität der Partikel hat, wurden die Probenlösungen mithilfe des MPT-2 Autotitrators auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Es wurde eine Probe entnommen, das ζ -Potential gemessen und die Probe anschließend verworfen.

4.3.2 Böhm- und andere Säure-/Base-Titration

Da aus durchgeführten Versuchen oftmals nur wenig Material zur Untersuchung bereitstand, war es wichtig, bei den notwendigen Titrationen mit möglichst wenig eingesetztem Probenmaterial arbeiten zu können. Deshalb wurden die Titrationen mit dem am Zetasizer angeschlossenen MPT-2 Autotitrator durchgeführt. Die Zugabemengen können bei diesem Aufbau von 2 µl bis 1 ml variiert werden. Auch die Menge an benötigter Startlösung lässt sich von 1.6 ml bis 25 ml beliebig wählen. Je nach zugegebener Menge Maßlösung wird zwischen zwei Titrationsschritten mindestens 20 Sekunden gewartet, bis die Probenlösung mithilfe eines Magnetrührers gleichmäßig vermischt ist.

Der jeweilige pH-Wert wurde mithilfe der angeschlossenen pH-Sonde detektiert und dokumentiert. Es wurde jeweils eine volle Titrationskurve aufgenommen, um den Äquivalenzpunkt zu bestimmen.

4.3.2.1 Böhmtitration

Um eindeutige Messkurven zu erhalten und systematische sowie methodische Fehler zu vermeiden, wurden die Titrationen so weit wie möglich nach der Methode von Böhm *et al.*^[111] durchgeführt, an die sich auch die bereits veröffentlichte Titration von Kohlenstoffnanozwiebeln anlehnt^[96]. Beachtet wurden ebenfalls die Anmerkungen und Hinweise von Oickle und Goertzen *et al.*^[118, 119], die sich um eine Standardisierung des Verfahrens bemüht haben, hier wurde vor allem die Methode zur Entfernung von CO₂ übernommen.

Zur Titration wurden, mit Ausnahme der oxidierten Kohlenstoffnanozwiebeln, drei Proben von 20 bis 30 mg in getrennten Probengefäßen jeweils mit 1.8 ml einer 0.05 M Maßlösung von Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat versetzt. Die Proben wurden für 24 h gerührt und zwei Mal im Ultraschallbad für je 30 min dispergiert. Die Proben wurden danach bei 15 000 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert. Für die Titration wurde ein Anteil von 300 µl des Überstands entnommen und zusammen mit 1.2 ml 0.05 molarer Salzsäure im Analysegefäß vereinigt.

Anschließend wurde die Lösung mit Parafilm abgedeckt und 10 min im Ultraschallbad entgast, um störendes CO₂ zu entfernen. Während dieser Zeit wurde Stickstoff mit Hilfe eines dünnen Schlauches durch die Lösung geleitet (ca. 20 - 30 Blasen pro Minute).

Die so hergestellte Probenlösung wurde gegen 0.05-molare Natriumhydroxidlösung in 10 µl-Schritten titriert.

Die Proben der oxidierten Kohlenstoffnanozwiebeln wurden aufgrund ihrer großen kolloidalen Stabilität in alkalischem Milieu anderweitig vorbereitet. Es wurden in 15 ml Falcontubes jeweils 20 bis 30 mg der Probe eingewogen, sowie mit 1.8 ml Maßlösung der jeweiligen Basen versetzt (siehe oben). Nach einem Tag Rühren und zweimaliger

Ultraschallbehandlung für je 30 min wurden zur Abtrennung der Kohlenstoffzwiebeln jeweils 7.2 ml 0.05 molare Salzsäure hinzugefügt. Hierdurch wurde die Kolloidstabilität herabgesetzt und die Kohlenstoffnanozwiebeln konnten bei 6000 min^{-1} innerhalb von 15 min sedimentiert werden. Vom Überstand wurden jeweils 1.5 ml entnommen und wie oben beschrieben entgast und titriert.

Zur Berechnung der Stoffmenge an funktionellen Gruppen n_{funct} wurde die unten gezeigte Formel verwendet.

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} + (n_B - n_{\text{funct}}) \frac{V_a}{V_B}$$

$$n_{\text{funct}} = n_B + (n_{\text{HCl}} - n_{\text{NaOH}}) \frac{V_B}{V_a}$$

Dabei ist n_{HCl} die Stoffmenge der eingesetzten Salzsäure, n_{NaOH} die Stoffmenge der zur Titration eingesetzten Natriumhydroxidlösung und n_B die Stoffmenge der jeweilig verwendeten Base also Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat. V_a ist das zur Titration eingesetzte Volumenaliquot der jeweiligen Probe, V_B ist das Gesamtvolumen der in der verwendeten Base. Das Verhältnis von Volumenaliquot V_a zu Gesamtvolumen der verwendeten Base V_B ergibt die Gesamtanzahl der Oberflächengruppen. Zur Bestimmung der Oberflächenbelegung wird diese in das Verhältnis zur eingesetzten Masse des Kohlenstoffs gesetzt.

Jede Titration wurde dreimal durchgeführt. Zur Messung des Hintergrunds wurden Titrations ohne Diamant- oder Kohlenstoffzwiebelmaterial durchgeführt und Kaliumhydrogenphthalat (KHP) wurde als primärer Standard verwendet.

Die erhaltene Menge an Carboxylgruppen ist durch die Titration mit Hydrogencarbonat gegeben. Die Differenz aus den Titrations mit Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat gibt die Menge an Lactonen wieder, während die Differenz von Natriumhydroxid und Natriumcarbonat die Menge an phenolartigen Gruppen angibt.^[111]

4.3.2.2 Titration zur Bestimmung der Pufferkapazität von oxidiertem Detonationsdiamant

Für die Titrationsen wurde 60 mg Substanz in 1.6 ml Milli-Q Wasser gegeben und für 10 min im Ultraschallbad beschallt, hierbei wurde Stickstoff (ca. 20 – 30 Blasen pro Minute) durch eine Kapillare in die Probe geleitet um CO₂ zu entfernen. Die Probenlösung wurde anschließend mit 0.05 M Natriumhydroxid in 25 µl-Schritten titriert. Die Änderung des pH-Wertes wurde mit der pH-Elektrode des MPT-2 Autotitrators gemessen und erfasst.

4.3.3 Raman- und Photolumineszenz-Spektroskopie

Für die spektroskopische Charakterisierung der Proben stand ein Ramanmikroskop DXR der Firma Thermo Fisher Scientific zur Verfügung. Es bietet die Möglichkeit, die Anregungswellenlänge zwischen 445 nm und 532 nm zu wechseln. Zudem lassen drei Objektive Vergrößerungen zwischen 40 x, 100 x und 500 x zu. Die Leistung beider Laser lässt sich von 0.1 mW bis 10 mW regulieren, eine Zusammenfassung der wichtigen Kenndaten des Geräts findet sich in Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1: Kenndaten des Ramanmikroskops.

Laserwellenlänge	Spotgröße 40x	Spotgröße 100x	Spotgröße 500x
445 nm	4.4 µm	1.8 µm	0.6 µm
532 nm	5.3 µm	2.1 µm	0.7 µm

Der Aufbau eignet sich beim Einsatz des 532 nm Lasers zur Messung der Photolumineszenz der Stickstoff- und Siliziumdefektstellen in Diamant. Um einen größeren Spektralbereich abzudecken, stehen Gitter mit verschiedenen Gitterkonstanten zur Verfügung. Tabelle 4.2 gibt über den hierdurch abgedeckten Wellenlängenbereich, sowie die zu erreichende Auflösung Auskunft. Ausgewertet wurden die Spektren mithilfe der geräteeigenen Software OMNIC.

Tabelle 4.2: Verwendete Gitter im Ramanmikroskop für Photolumineszenzmessungen.

Laserwellenlänge	Gitter-Linien	Wellenlängen-Bereich	Wellenzahlbereich	Auflösung
445 nm	1200 mm	446-538 nm	38-3908 cm ⁻¹	3.0-4.4 cm ⁻¹
532 nm	900 mm	533-657 nm	27-3576 cm ⁻¹	2.7-4.2 cm ⁻¹
532 nm	400 mm	533-812 nm	11-6448 cm ⁻¹	4.0-9.3 cm ⁻¹

4.3.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Für thermogravimetrische Untersuchungen wurde ein Messgerät der Firma Perkin Elmer (STA6000) verwendet. Als Gase wurden Stickstoff (5.0), sowie synthetische Luft mit einer Zusammensetzung 80 Prozent Stickstoff und 20 Prozent Sauerstoff mit einer Durchflussrate von 60 ml/min verwendet. Die typischen Einwaagen liegen zwischen 5 und 15 mg. Um Veränderungen der Waage durch die sich verändernde Temperatur oder durch Wechsel der Gasatmosphäre auszugleichen, wurden zusätzlich leere Tiegel vermessen und als Hintergrund von der Messkurve abgezogen.

Für eine Untersuchung angebundener funktioneller Gruppen wurden die Proben unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} auf 900 °C Grad erhitzt, wobei bei 130 °C die Temperatur für 30 Minuten konstant gehalten wurde, um der Probe etwaige adsorbierte Feuchtigkeit zu entziehen und so ein reproduzierbares Startgewicht zu erhalten.

Ebenso wurden mit dem Gerät STA 6000 die in den Kapiteln 6.1.1 und 6.2.2.1 beschriebenen Oxidationsversuche durchgeführt. Hierzu wurden die Proben unter Stickstoff für 20 min auf 150 °C Grad erhitzt, um eventuell adsorbierte Feuchtigkeit zu entfernen. Anschließend wurde die Temperatur auf den gewünschten Messbereich mit einer Heizrate von 40 K min^{-1} erhöht. Für Detonationsdiamant lag der untersuchte Temperaturbereich zwischen 150 und 500 °C , für Kohlenstoffnanozwiebeln zwischen 400 und 725 °C . Die Temperatur wurde für 5 Minuten gehalten, danach wurde die Gasatmosphäre von Stickstoff auf synthetische Luft gewechselt und hierdurch die Oxidation gestartet. Die Dauer der Oxidation wurde von 3.5 Minuten bis 16 Stunden variiert. Ausgewertet wurden die Masseverlustkurven mit der geräteeigenen Software Pyris.

4.3.5 Infrarotspektroskopie

Die Oberflächengruppen auf den Diamantpartikeln wurden mithilfe der Diffuse-Reflektions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) untersucht. Es wurde ein Nicolet iS 5 Spektrometer der Firma Thermo Scientific zusammen mit einem idFoundation Adapter zur Messung der diffusen Reflektion verwendet. 36 Einzelspektren wurden bei jeder Messung mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Der leere Probenhalter wurde als Hintergrund vermessen. Ausgewertet wurden die Daten mit dem geräteeigenen Programm Omnic.

4.3.6 Rasterelektronenmikroskop (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Alle rasterelektronenmikroskopischen Abbildungen wurden mit einem Gemini FE-SEM (UltraPlus) der Firma Zeiss aufgenommen. Flüssige Proben wurden auf ca. 2 x 2 cm große Siliziumwafer getropft und getrocknet. Für hoch aufgelöste Aufnahmen wurde der In-lens-SE-Detektor verwendet, für Aufnahmen, die die Topographie besonders betonen, wurde der HE-SE2-Detektor eingesetzt. Bei beiden Detektoren wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 1-2 keV gearbeitet. Für Aufnahmen mit dem Angle-selective-backscattered-electron-Detektor (AsB), mit dem sowohl Materialkontrast als auch topographische Informationen gemessen werden können, wurden 8 keV verwendet. Die Elektronen wurden mithilfe einer Wolframzirkonoxid-Elektrode erzeugt.

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde mit einem 10 mm² SSD Detektor von Oxford Instruments bei einer Beschleunigungsspannung von 10 keV durchgeführt. Ausgewertet wurden die Daten mit der gerätespezifischen Software INCA.

4.3.7 Transmissionselektronenmikroskopie

Hochaufgelöste Aufnahmen einzelner Nanopartikel wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) FEI Titan 80 - 300 (S)TEM erhalten. Die emittierten Elektronen wurden mit einer Spannung von 300 kV beschleunigt. Zur Präparation wurden verdünnte wässrige Suspensionen auf Kohle-Loch-Filme beschichtete Kupfernetzchen (lacey carbon) getropft.

4.3.8 Kristallgrößenmessung

Die durchschnittliche Korngröße der verschiedenen polykristallinen CVD-Diamantproben wurde aus Übersichtsaufnahmen mithilfe des Linienschnittverfahrens bestimmt.^[120, 121]

Hierbei werden pro Aufnahme 10 Messstrecken durch das Bild gelegt, durch die Grenzlinien der einzelnen Kristalle entstehen Schnittsehnen mit den Messstrecken. Die mittlere Korngröße ist definiert als der Quotient aus der Anzahl der Schnittpunkte und der Länge der Messlinie.

5 Bearbeitung von dotierten und undotierten CVD-Diamanten

CVD Diamanten standen vor allem als polykristallin gewachsene Filme in unterschiedlichen Schichtdicken zur Verfügung. Zur Zerkleinerung konnte auf zwei unterschiedliche Mühlen zurückgegriffen werden, neben der für kleinere Mengen geeigneten Vibrationsmühle auch auf die für größere Mengen ausgelegte Planetenmühle. Die Vibrationsmühle wurde schon erfolgreich für die Vermahlung von CVD-Diamant eingesetzt.^[122] Für die Planetenmühle mussten zunächst geeignete Bedingungen für eine zufriedenstellende Zerkleinerung des Materials gefunden werden.

Die von anderen Arbeitskreisen zur Verfügung gestellten oder kommerziell erworbenen Diamantfilme wurden vor, während und nach der Vermahlung untersucht, um mögliche Zusammenhänge von Korngröße und Schichtdicke auf die Effektivität der Vermahlung zu ermitteln.

Hieraus gewonnene Erkenntnisse konnten erfolgreich auf weitere Materialien übertragen werden.

5.1 Optimierung der Vermahlungsparameter in der Planetenmühle

Damit eine effektive Vermahlung in der Planetenmühle möglich wird, wurden verschiedene Parameter variiert und die aus den verschiedenen Versuchsreihen gewonnenen Erkenntnisse in Bezug zueinander gesetzt. Variiert wurden verschiedene Geschwindigkeitsstufen, Mahlkugelgrößen, Mahldauern sowie verschiedene Lösemittel. Analysiert wurden sowohl die maximal erreichbare Feinheit in nach Partikelgröße getrennten Fraktionen, sowie die Partikelgrößenverteilung der gesamten Probe. Als Ausgangsmaterial für alle Versuche wurde ein kommerziell erhältlicher polykristalliner CVD-Diamantwafer der Firma Element Six verwendet.

Der Wafer wies eine Dicke von 25 μm auf, die durchschnittliche Korngröße auf der Oberfläche, wie in Abbildung **5.1a** zu sehen, betrug 5.8 μm . Abbildung **5.1b** zeigt ein Ramanspektrum des Ausgangsmaterials. Es zeigt eine sehr scharfe Diamantbande bei 1332 cm^{-1} , sp^2 -Kohlenstoff ist durch die Ramanmessung nicht nachweisbar.

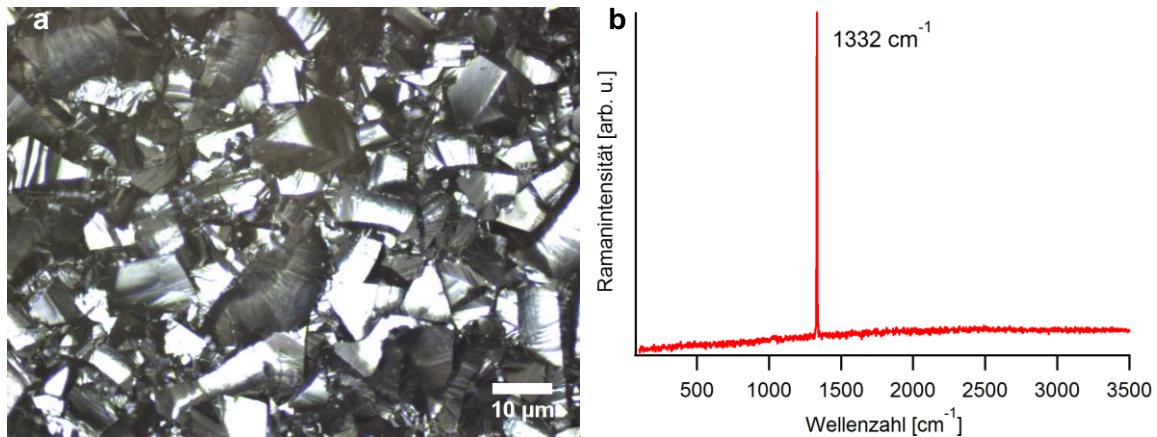


Abbildung 5.1: (a) Die Oberfläche des verwendeten Element Six-Diamants im Lichtmikroskop bei 100 facher Vergrößerung. (b) Ramanspektrum der Oberfläche (Anregungswellenlänge 445 nm).

Pro Versuch wurden etwa 200 mg des CVD-Diamanten zusammen mit jeweils 6 ml des getesteten Lösemittels und 28 g Mahlkörpern eingesetzt. Für eine Untersuchung während der Vermahlung wurden zu festen Zeiten jeweils geringe Probenmengen (ca. 1 ml) entnommen und separat aufgearbeitet. Jeder entnommene Überstand aus den einzelnen Waschgängen wurde einzeln mithilfe der dynamischen Lichtstreuung vermessen. Die hieraus gewonnenen Ergebnisse wurden miteinander verglichen. Die gemessenen Partikel sind über mehrere Fraktionen verteilt, um die Daten miteinander zu vergleichen wurde die Probe mit den kleinsten Messwerten ausgewählt. Diese manuelle Auswahl ist nötig, da speziell zu Beginn der Vermahlung nur wenige kleine Partikel vorhanden sind. Deren Stabilität ist stark pH-Wert abhängig, somit können Spuren von Säuren in den ersten Waschgängen zu deren Agglomeration führen, während in späteren Waschgängen aufgrund der geringen Mengen keine kleinen Partikel mehr nachzuweisen sind.

Für die Versuche wurde zunächst Ethanol als Lösemittel verwendet, da Wasser eine starke Oxidation des fein vermahlenden Eisens verursachte. Hierdurch hatte sich starker Überdruck im Mahlbecher aufgebaut. Dies konnte durch die Verwendung von Ethanol vermieden werden.

Das Verhältnis von Mahlgut zu Mahlkörpern wurde nicht variiert und betrug bei allen Versuchen etwa 1 : 160. Ebenso wurde die Beladung der Mahlbecher nicht verändert, sie betrug in allen Fällen etwa 60 Prozent der maximalen Beladungskapazität.

5.1.1 Variation von Mahlkörpergröße und Geschwindigkeit

Zunächst wurde die Vermahlungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Mahlkugelgröße untersucht. Verwendung fanden 0.2 mm, 3 mm und 5 mm Stahlkugeln. Größere Teile des für die Versuche verwendeten Element Six-Materials zeigten die

negative Eigenschaft, in der Planetenmühle, bedingt durch die Bauart des Mahlbeckers, in der Mitte des Deckels zu haften. Somit fand beim Einsatz kleiner Mahlkörper keine effektive Vermahlung statt, nur durch 5 mm Kugeln und auch nur bei höheren Geschwindigkeiten konnte das Startmaterial zerkleinert werden. Daher wurde das Startmaterial für zwei Stunden in der Vibrationsmühle mit 5 mm Stahlkugeln vorzerkleinert. Als Lösemittel wurde jeweils Ethanol verwendet.

Dieses Material wurde anschließend in die Planetenmühle überführt. Das Gerät lässt Geschwindigkeiten bis 1100 min^{-1} für Mahlkugeln kleiner als 5 mm und bis zu 1000 min^{-1} für Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm oder größer zu. Entsprechend des im vorhergehenden Kapitel genau beschriebenen Vorgehens, wurde der Diamant jeweils für 30 Minuten vermahlen, anschließend wurde eine Probe entnommen und die Mahlgeschwindigkeit stufenweise auf die maximal mögliche Geschwindigkeit erhöht. Alle gesammelten Proben wurden entsprechend aufgearbeitet.

Um abschätzen zu können, welche Partikelgrößen erreicht werden können, wurden bei der Auswertung zunächst die ersten, nach dem Aufreinigen erhaltenen stabilen Überstände betrachtet. Darin sind die potentiell kleinsten Partikel enthalten.

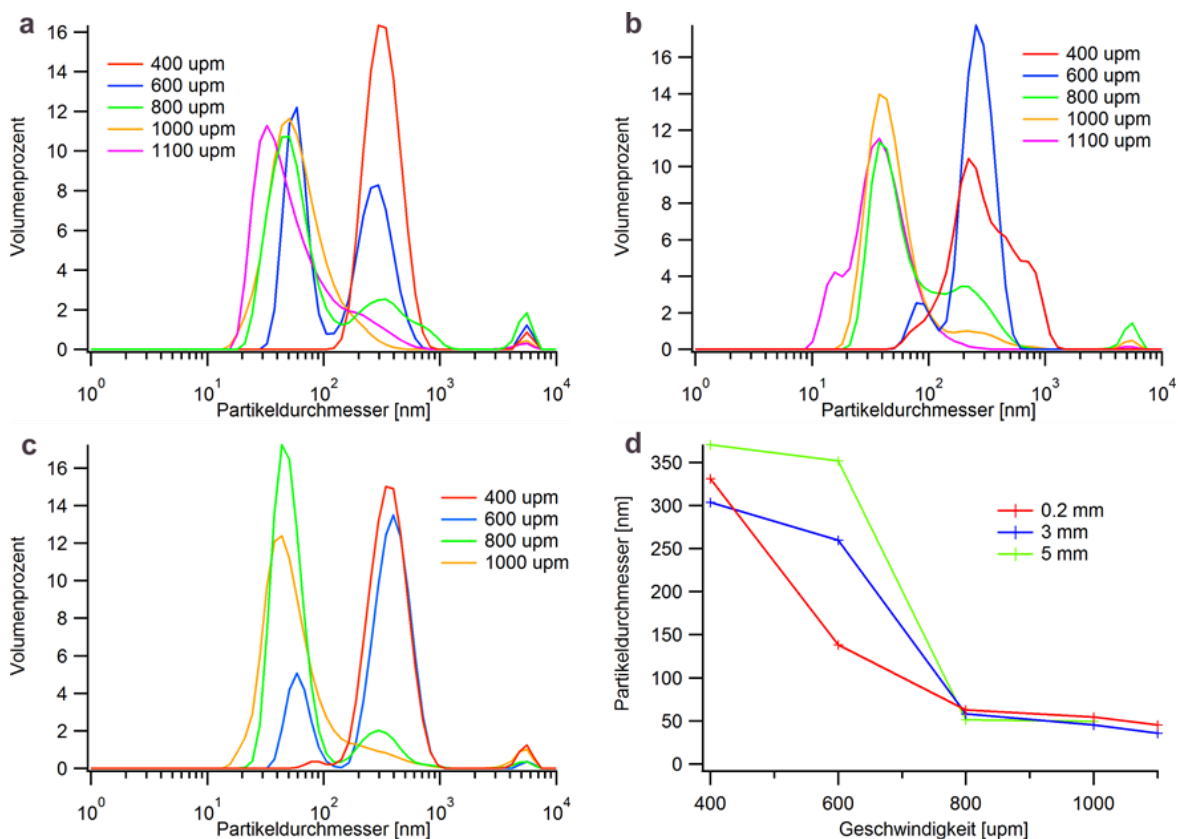


Abbildung 5.2: Partikeldurchmesser in Abhängigkeit der drei unterschiedlichen Mahlkörpergrößen (a) 0.2 mm, (b) 3 mm und (c) 5 mm bei verschiedenen Geschwindigkeiten. (d) Direkter Vergleich der erreichbaren mittleren Partikelgröße (D50) in Abhängigkeit von Mahlkörpergröße und Geschwindigkeit.

In Abbildung **5.2a-c** sind die Partikelgrößenverteilungen bei verschiedenen Geschwindigkeiten und für die unterschiedlichen Kugelgrößen der ersten stabilen Fraktionen dargestellt.

Mit dieser Testreihe konnte gezeigt werden, dass die erreichbare Endgröße nicht abhängig von den eingesetzten Mahlkugeln ist. Wie in Abbildung **5.2d** erkennbar, genügt eine Geschwindigkeit 800 upm um die Partikel auf eine mittlere Größe von 50 nm zu zerkleinern. Eine weitere Erhöhung der der Geschwindigkeit führt zu keiner weiteren Reduktion der Größe, vermutlich entsteht durch den erhöhten Energieeintrag sogar verstärkt amorpher Kohlenstoff.

Um Aussagen über die Effektivität treffen zu können, wurde neben den minimal erreichbaren Partikelgrößen, auch die quantitative Ausbeute betrachtet. Bei den geringen vorhandenen Mengen ist eine zuverlässige quantitative Bestimmung durch Gravimetrie nicht möglich, jedoch lässt sich eine Abschätzung der Effizienz aus den Spektren der Dynamischen Lichtstreuung vornehmen. Hierzu wurden die aufgereinigten Proben im Ultraschallbad dispergiert und vermessen. Um die einzelnen Messungen untereinander vergleichen zu können, wurden die bei 400 min^{-1} vermahlenden Proben als Startpunkt verwendet. Von allen folgenden gemessenen Proben wurde diese Kurve als Basislinie subtrahiert. Aus der Differenz lässt sich die Veränderung der Partikelgrößen bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten bestimmen (siehe Abbildung **5.3** und Tabelle **5.1**). Um die Veränderung auch quantitativ erfassen zu können, wurde die Fläche im Bereich von 1 bis 1000 nm integriert, um so den Zugewinn an nanoskaligem Material ermitteln und darstellen zu können.

Die in Abbildung **5.3a-c** gezeigten Kurvenverläufe für die gesamten Proben zeigen die selbe Tendenz wie die in Abbildung **5.2a-c** gezeigten Kurven der Überstände. Auch hier verschieben sich die Partikelgrößen mit erhöhter Geschwindigkeit hin zu kleineren Durchmessern.

Mit allen Mahlkugeldurchmessern können Partikel im nanoskaligen Bereich erzeugt werden, Unterschiede ergeben sich allerdings ab welcher Geschwindigkeit diese hergestellt werden. In Abbildung **5.3d** sind die aus den Integralen ermittelten Werte aus Tabelle **5.1** graphisch aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass der Zugewinn an nanoskaligem Material bei Mahlkugeln mit 3 mm und 5 mm Durchmesser schon ab 600 upm einsetzt, während bei 0.2 mm Kugeln zwischen 800 und 1000 upm der meiste Zugewinn zu verzeichnen ist.

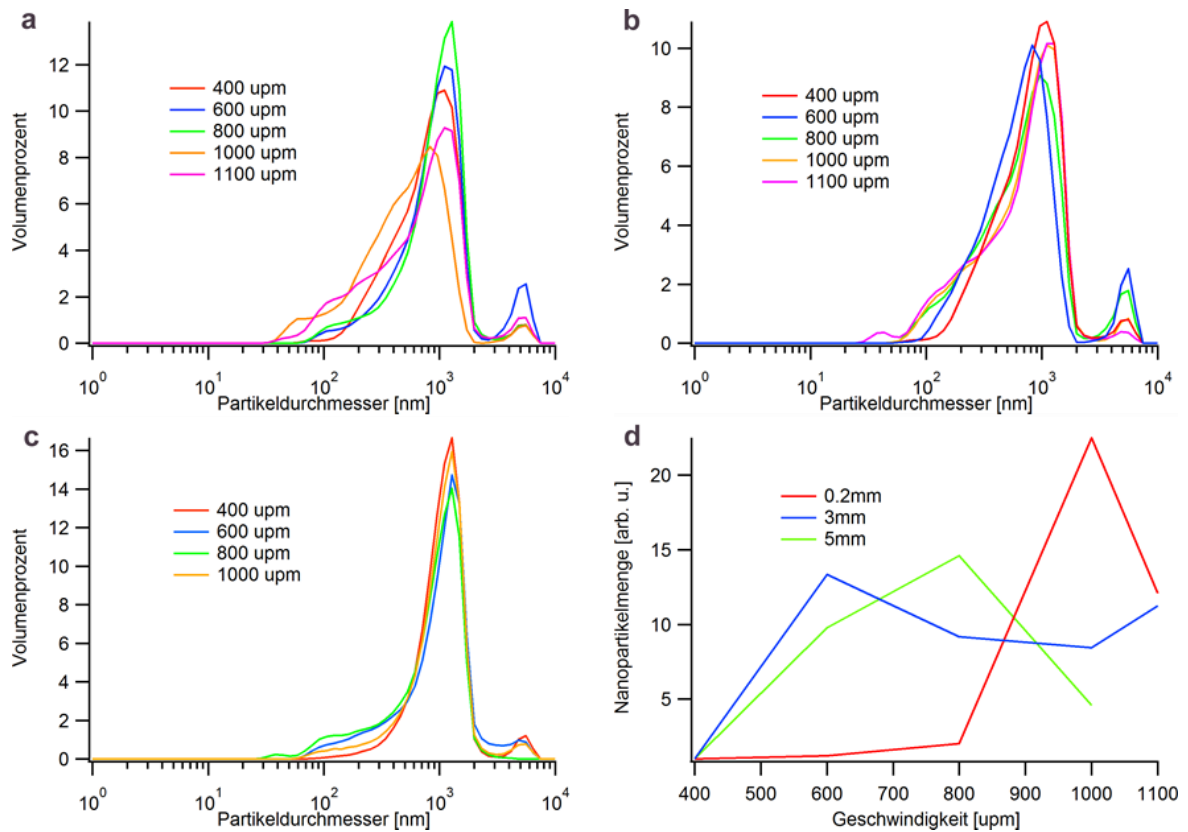


Abbildung 5.3: Größenverteilungen der komplett vermessenen Proben während der Vermahlung mit verschiedenen Geschwindigkeiten für **(a)** 0.2 mm, **(b)** 3 mm sowie **(c)** 5 mm große Mahlkörper. **(d)** Zugewinn an nanoskaligem Material im Bereich von 10 bis 1000 nm während der Vermahlung bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten für verschiedene Kugelgrößen.

Tabelle 5.1: Normierte Verhältnisse der Flächen aus den DLS-Messungen bis 1000 nm für unterschiedliche Kugelgrößen und Geschwindigkeiten. Die Kurven bei 400 upm wurde als Ausgangswert verwendet und mit 1 bewertet.

Geschwindigkeit	0.2 mm	3 mm	5 mm
400 upm	1	1	1
600 upm	1.2	13.34	9.78
800 upm	2.01	9.18	14.61
1000 upm	22.55	8.44	4.59
1100 upm	12.08	11.24	-

Nach dem Durchschreiten eines Maximums nimmt die Menge an nanoskaligem Material wieder ab. Der Grund hierfür ist vermutlich der hohe Energieeintrag, durch den viele Diamantpartikel, insbesondere die sehr kleinen, in amorphen Kohlenstoff umgewandelt werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Mahlkörpergröße keinen Einfluss auf den Mahlgrad der Diamanten hat. Ab 800 upm kann eine stabile kolloidale Lösung erzeugt werden, deren Partikelgrößenverteilung zwischen 20 und 70 nm liegt. Betrachtet man die gesamte Probe, zeigt sich, dass die Verwendung von möglichst kleinen Mahlkugeln vorteilhaft ist, da hier die quantitative Vermahlung erst ab 800 upm einsetzt.

Erklären lässt sich dies dadurch, dass beim Einsatz kleinerer Kugeln durch diese eine höhere kinetische Energie eingebracht werden muss. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben ist es von Vorteil eine möglichst hohe Stoßhäufigkeit von Mahlgut und Mahlkörpern anzustreben. Dies ist mit dem Einsatz von möglichst kleinen Kugeln gewährleistet. Ebenfalls für die Benutzung von möglichst kleinen Mahlkugeln spricht die geringere Abnutzung der Mahlbecher. Eine größere Menge kleinere Kugeln reduziert die Energie und die Wahrscheinlichkeit auf den Mahlbecher zu treffen. Dadurch können diese länger benutzt werden.

Für die weiteren Untersuchungen wurden deshalb 0.2 mm große Stahlkugeln bei einer Geschwindigkeit von 800 upm gewählt.

5.1.2 Mahldauer und Lösemittel

Die Veränderung der Mahldauer hat entscheidenden Einfluss auf die Partikelgröße. Da hierzu verschiedene Lösemittel getestet werden sollen und dies nicht voneinander getrennt durchgeführt werden kann, werden die Einflüsse von Mahldauer und Lösemittel gemeinsam diskutiert. Zunächst werden die Ergebnisse für die einzelnen Lösemittel in Abhängigkeit der Mahldauer untersucht und anschließend die Ergebnisse in Relation zueinander gesetzt.

Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über die verwendeten Lösemittel.

Tabelle 5.2: Verschiedene in der Planetenmühle getestete Lösemittel.

Lösemittel	Dichte bei 20 °C g/cm ³	Viskosität bei 20 °C mPa s
Toluol	0.870	0.6
Wasser	0.998	1.0
Ethanol	0.789	1.2
Isopropanol	0.780	2.3
Triethylenglycol	1.120	47.8
Glycerin	1.126	1480

Ausschlaggebend für die Wahl der Lösemittel waren verschiedene Kriterien. Sie sollen einen hohen Siedepunkt besitzen, möglichst unbedenklich für die Gesundheit sein und sich unter erhöhtem Druck und Temperatur nicht zersetzen. Zudem müssen sie mit den Diamantpartikeln eine stabile Suspension bilden können. Außerdem sollten keine Reaktionen mit Mahlgut oder Mahlkörpern stattfinden.

Die im vorhergehenden Kapitel ermittelten Parameter, 0.2 mm großen Kugeln bei 800 upm, wurden bei allen Versuchen ausgewählt.

5.1.2.1 Ethanol

Um Oxidationsprozesse von Wasser mit Eisen zu vermeiden, wurde das für die Vermahlung verwendete Ethanol über Molsieb getrocknet.

Primäres Ziel ist die Herstellung möglichst kleiner Diamantpartikel, bei der Vermahlung stellt sich aber heraus, dass die Mahldauer keinen großen Einfluss auf die Partikelgröße hat.

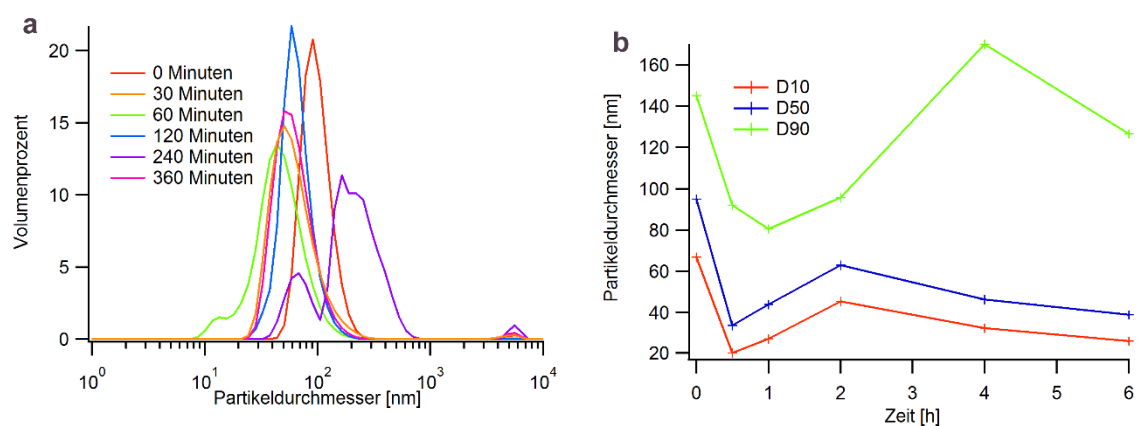


Abbildung 5.4: (a) Erreichbare Größen an Nanopartikeln durch Vermahlung mit Ethanol in Abhängigkeit von der Vermahlungsdauer. (b) D10-, D50- und D90-Werte der einzelnen Proben.

Es sind keine wesentlichen Unterschiede in den erreichbaren Partikelgrößen messbar (siehe Abbildung 5.4a). In Abbildung 5.4b sind die D10-, D50- und D90-Werte der Überstände aus Tabelle 5.3 graphisch aufgetragen.

Schon durch die Einwirkung der Vibrationsmühle werden kleine Partikel erzeugt. Nach 30 Minuten können Partikel mit einer Durchschnittsgröße von 40 nm isoliert werden. Auch bei längerer Vermahlung kann die Größe nicht weiter reduziert werden. Unabhängig von der Mahldauer konnten keine Partikel unter 20 nm generiert werden. Dies stellt die untere Grenze dar, die mit dieser Art der Vermahlung erreicht werden kann. Die Schwankungen der Gesamtprobe (D90) lassen sich durch das geringe Probenvolumen erklären, wodurch sich die Entnahme des Überstandes sehr diffizil gestaltet.

Tabelle 5.3: Partikelgrößenverteilung der kleinsten Fraktionen für die Vermahlung mit Ethanol.

Zeit	Überstand			Gesamte Probe		
	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
0 min.	66.9*	95.0*	145.0*	393.0*	842.8*	1465*
30 min.	20.4	33.8	91.9	295.6	990.6	2078
60 min.	27.2	43.8	80.5	258.2	854.6	1654
120 min.	45.3	63.0	95.7	223.2	835.6	4604
240 min.	32.5	46.3	170.0	291.2	1086.4	5036.0
360 min.	26.2	38.9	126.6	114.14	463.4	1294.0

*Startmaterial für zwei Stunden in der Vibrationsmühle mit 5 mm Stahlkugeln vorzerkleinert.

Da auch hier aufgrund der geringen Mengen eine quantitative Bestimmung durch Wiegen nicht möglich ist, lässt sich eine Abschätzung der Effizienz durch Betrachtung der Dynamischen Lichtstreuungsspektren der gesamten Probe ermitteln.

Abbildung **5.5a** zeigt die Partikelgrößenverteilung der gesamten Probe über die Zeit. Startpunkt ist das mikrokristalline Material, welches in der Vibrationsmühle hergestellt wurde. Eine Komplettaufnahme ist mit der Dynamischen Lichtstreuung nicht möglich, da Partikel größer als 6 µm nicht mehr gemessen werden können. In Abbildung **5.5b** werden die D10-, D50- und D90-Werte während des Versuchs dargestellt. Die Werte sind aus Tabelle **5.3** entnommen. Hier ist auch die Problematik deutlich zu erkennen, dass stark polydisperse Proben durch diese Kennzahlen nur schwer zu beschreiben sind. Während in Abbildung **5.5a** der Zugewinn an nanoskaligem Material über die Versuchszeit gut zu erkennen ist, lässt sich diese Information aus Abbildung **5.5b** nicht entnehmen. Um eine bessere Aussage über die Effektivität treffen zu können und den relevanten Bereich bis 1000 nm besser begutachten zu können, wurde deshalb die Fläche im Bereich bis 1000 nm integriert. Als Basislinie dienen die Messwerte nach der Behandlung mit der Vibrationsmühle. Die daraus erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung **5.5c** gezeigt. Dargestellt ist hierbei der Zugewinn an nanoskaligem Material. Abbildung **5.5d** zeigt den durch die Integration der Flächen aus Abbildung **5.5c** bestimmten Zugewinn an nanoskaligem Material.

Die exakten Zahlenwerte und der Vergleich mit den anderen Mahlgängen, können auch aus Tabelle **5.8** am Ende dieses Kapitels entnommen werden.

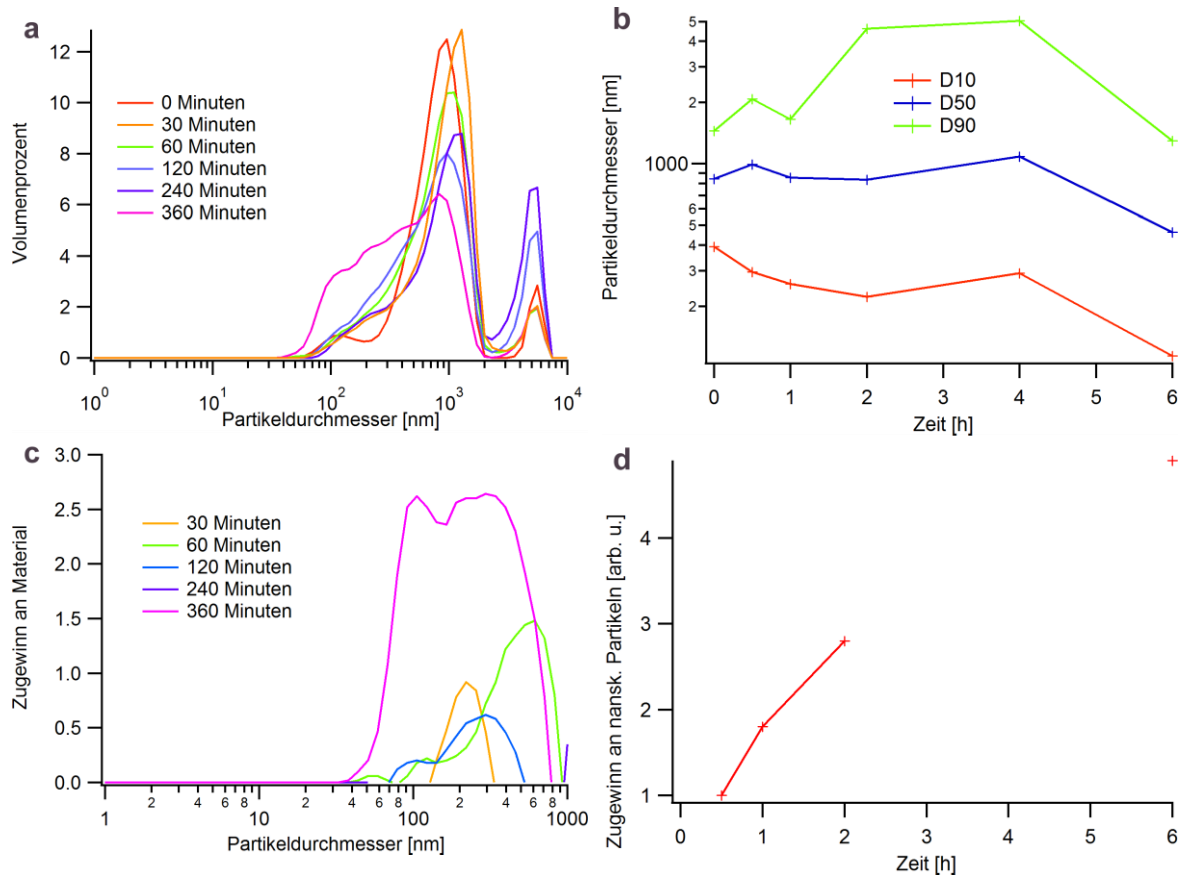


Abbildung 5.5: (a) Größenverteilung der gesamten Proben bei unterschiedlicher Mahldauer in Ethanol. (b) D10-, D50- und D90-Werte der einzelnen Proben. (c) Auszug aus einem Teilchengrößendiagramm hier zeigt sich die Veränderung in Bezug auf das Ausgangsmaterial. (d) Auftragung der aus Abbildung c bestimmten Integrale.

Eine Ursache für die nachlassende Effektivität ist eine Erhöhung der Viskosität während der Vermahlung. Durch die lange Vermahldauer bildet sich vom Mahlbecher und insbesondere von den Mahlkugeln sehr viel Abrieb, der die Viskosität stark erhöht. Farbe und Verhalten der Suspension verändert sich von anfänglich hellgrau und dünnflüssig beim Start (0 min) zu einer immer zähflüssigeren, schwarzen Masse (30 min). Zwischen 60 und 240 min lässt sich die Mischung als "Ketchup-artig" beschreiben, bis schließlich bei 360 min eine honigähnliche Konsistenz erreicht ist, in der sich Mahlkörper und Mahlgut nicht mehr bewegen können. Eine weitere Vermahlung ist hier nicht mehr möglich. Das rheologische Verhalten lässt sich allerdings nicht vermessen, da der Eisenabrieb pyrophor ist. Hierdurch kommt es an Luft zu einer schnellen und starken Erwärmung, die zur Verdunstung beziehungsweise Verbrennung des Lösemittels und zur raschen Austrocknung der Probe führt.

Um den Einfluss der Viskosität zu überprüfen, wurde die Vermahlung nochmals durchgeführt. Dabei wurde bei jeder Probenentnahme der Eisenabrieb mittels Magneten entfernt und Massenverluste durch Zugabe von Ethanol ausgeglichen.

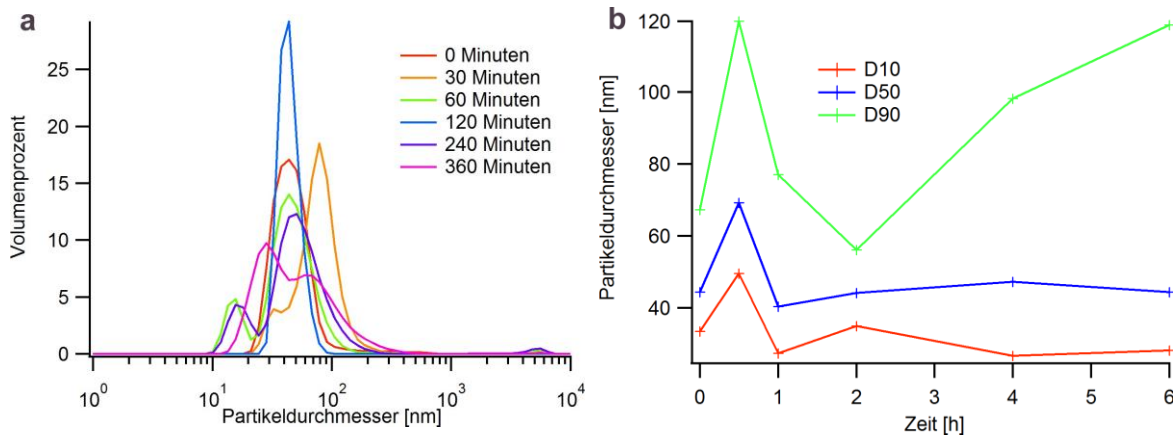


Abbildung 5.6: Erreichbare Größen an Nanopartikeln durch Vermahlung mit Ethanol und schrittweisem Entfernen des Eisenabriebs. Gezeigt sind (a) die einzelnen Messkurven und (b) die D10, D50 und D90 Werte.

Tabelle 5.4: Partikelgrößenverteilung der kleinsten Fraktionen für die Vermahlung mit Ethanol bei Entfernung des Eisenabriebs.

Zeit	Überstand			Gesamte Probe		
	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
0 min	33.5*	44.4*	67.2*	316.6*	943.0*	1558.0*
30 min	49.6	69.2	119.6	245.6	952.4	1984.0
60 min	27.4	40.4	77.0	118.7	744.2	4176.0
120 min	35.0	44.1	56.1	90.7	744.4	3742.0
240 min	26.7	47.2	98.1	109.4	473.4	3148.0
360 min	28.2	44.4	118.6	228.4	686.8	1282.0

*Startmaterial für zwei Stunden in der Vibrationsmühle mit 5 mm Stahlkugeln vorzerkleinert.

Die erreichbaren Partikelgrößen sind in Abbildung 5.6 sowie Tabelle 5.4 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass es auch durch die niedrigere Viskosität zu keiner weiteren Zerkleinerung der Partikel kommt. Die Werte ähneln denen der Vermahlung ohne Entfernung des Eisenabriebs. Es konnte eine durchschnittliche Größe von 45 nm erreicht werden.

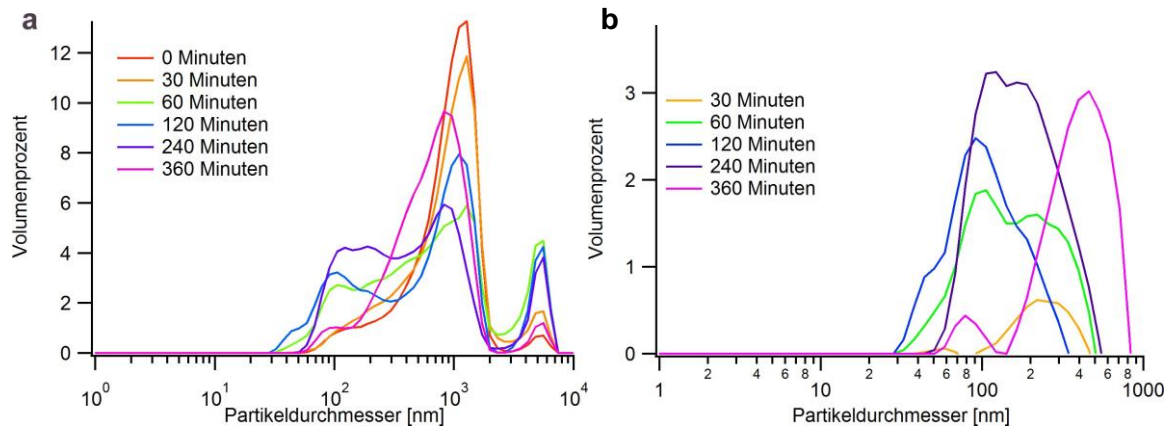


Abbildung 5.7: (a) Größenverteilung der gesamten Proben nach Entfernung des Eisenabriebs bei unterschiedlicher Mahldauer in Ethanol. (b) Auszug aus einem Teilchengrößendiagramm hier zeigt sich die Veränderung in Bezug auf das Ausgangsmaterial.

Unterschiede zeigen sich jedoch bei der Betrachtung der gesamten Probe. Diese wird durch die geringere Viskosität schneller quantitativ vermahlen. Hier zeigt sich in Abbildung 5.7a, dass die Vermahldauer bei 2 bis 4 h ein Optimum durchläuft, danach verringert sich die Menge an kleinsten Partikeln wieder. Besonders deutlich wird dies auch in Abbildung 5.7b, nach 4 h ist die optimale Mahldauer bereits überschritten, vermutlich werden die sehr kleinen Diamantpartikel durch die weitere Vermahlung in amorphen Kohlenstoff umgewandelt. Nachteilig wirken sich die Verluste an Diamantmaterial durch die Entnahme des Eisenabriebs aus. Diese und der stark erhöhte Arbeitsaufwand bei gleichbleibenden Resultaten führte dazu, dass dieser Ansatz nicht weiterverfolgt wurde.

Es konnte gezeigt werden, dass im Medium Ethanol eine befriedigende Vermahlung durchführbar ist. Allerdings kommt es auch in Ethanol immer noch durch Oxidation zur Erzeugung eines Überdrucks. Zwar liegt dieser in wesentlich geringeren Druckbereichen als in Wasser, jedoch kommt es trotzdem zu Materialverlust durch Entweichen am Überdruckventil. Das Testen weiterer Lösemittel erschien daher sinnvoll.

5.1.2.2 Isopropanol

Um vorhandenes Wasser zu binden, wurde das zur Vermahlung verwendete Lösemittel erneut über einem Molsieb getrocknet. Während der Vermahlung bildete sich nur ein leichter Überdruck, über das Überdruckventil wurde im Gegensatz zu der Vermahlung mit Ethanol kein Material mehr aus der Mahlkammer ausgetragen.

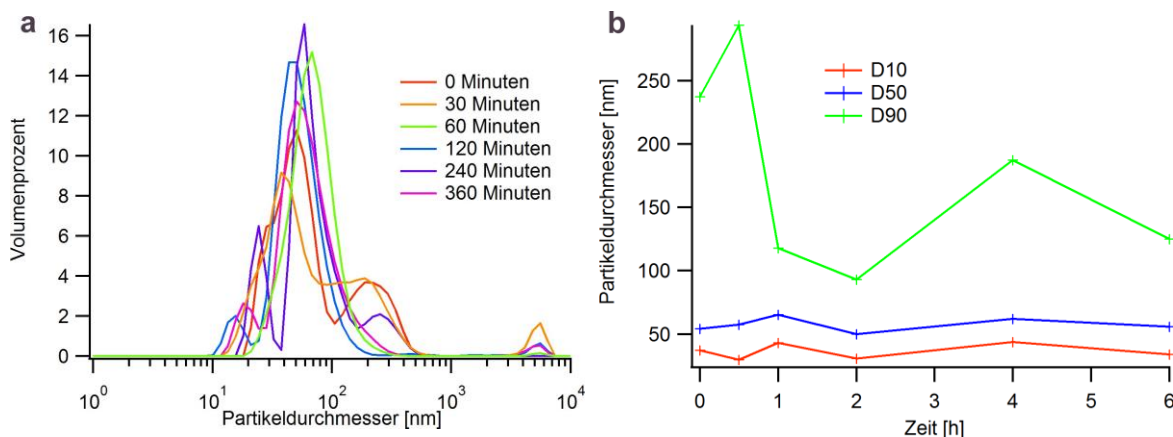


Abbildung 5.8: (a) Erreichbare Größen an Nanopartikeln durch Vermahlung in Isopropanol. (b) Veränderung der Partikelgröße während des Versuchs.

Wie in Abbildung 5.8 zu sehen ist, unterscheiden sich die erhaltenen Größen wenig. Wie schon bei der Vermahlung mit Ethanol gezeigt, gibt es auch hier eine Durchschnittsgröße (D50) der Partikelüberstände, die 50 nm nicht unterschreitet (siehe Tabelle 5.5).

Tabelle 5.5: Partikelgrößenverteilung für eine Vermahlung mit Isopropanol.

Zeit	Überstand			Gesamte Probe		
	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
0 min	37.1*	54.1*	237.2*	516.2*	1192.4*	3302.0*
30 min	29.6	57.4	293.8	423.8	1046.8	4114.0
60 min	42.9	65.2	117.8	504.4	1076.8	1722.0
120 min	30.5	49.7	92.8	124.9	407.2	1442.8
240 min	43.8	61.8	187.4	100.3	186.2	365.6
360 min	33.9	55.7	124.8	95.6	367.0	2576.6

*Startmaterial für zwei Stunden in der Vibrationsmühle mit 5 mm Stahlkugeln vorzerkleinert.

Zum Quantifizieren wurden auch hier die Messungen der dynamischen Lichtstreuung an den gesamten Proben verwendet. Abbildung 5.9a zeigt die Partikelgrößenverteilung dieses Mahlgangs. Dabei tritt nach 120 min eine signifikante Veränderung auf. Es zeigt sich eine Aufspaltung der Probe hin zu einer stark polydispersen Größenverteilung.

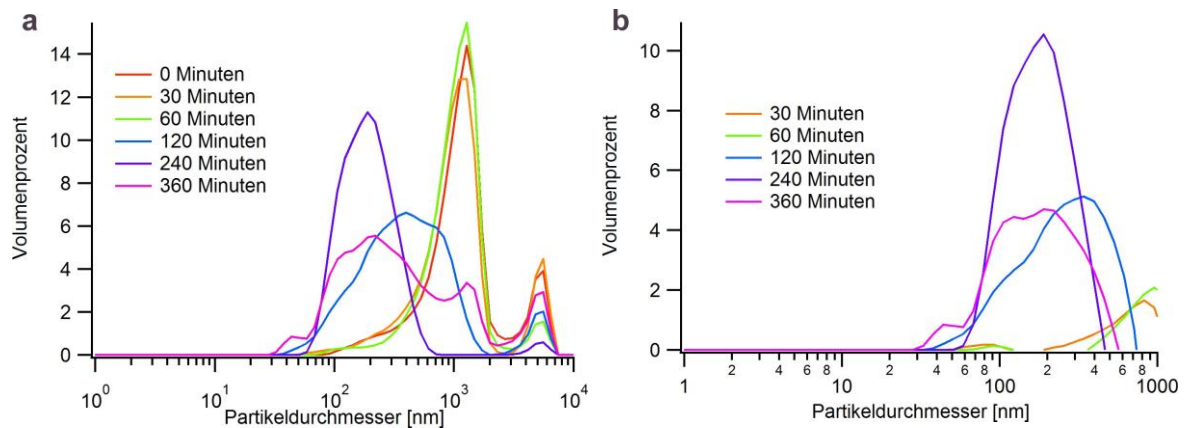


Abbildung 5.9: (a) Größenverteilung der gesamten Proben nach unterschiedlicher Mahldauer in Isopropanol. (b) Auszug aus der Teilchengrößenverteilung in Bezug auf das Ausgangsmaterial.

Nach insgesamt vier Mahlstunden hat sich wieder eine homogene Verteilung mit einer mittleren Teilchengröße von 200 nm gebildet. Hier liegt eine sehr enge Teilchengrößenverteilung vor. Verlängert man die Mahldauer nochmals um 2 h kommt es wieder zu einer Abnahme des Anteils kleiner Partikel. Die Betrachtung der Teilchengrößenverteilung in Bezug auf das Ausgangsmaterial bestätigt dieses Ergebnis (Abbildung 5.9b). Die hieraus bestimmten Flächen finden sich in Tabelle 5.8. Es zeigt sich ein linearer Verlauf, der bei zu langer Mahldauer abbricht. Mit den hier diskutierten Ergebnissen lässt sich deutlich zeigen, dass das Optimum bei einer Mahlzeit von 4 h erreicht wird. Bei Überschreitung kommt es zu einer ungünstigen Veränderung der Partikelgröße.

5.1.2.3 Triethylenglycol (TEG)

Ein weiterer Versuch wurde mit Triethylenglycol als Lösemittel durchgeführt. Während der Durchführung bildete sich kein Überdruck. Die Dispersion verfärbte sich schnell nach schwarz, im Laufe des Versuchs konnte keine Zunahme der Viskosität beobachtet werden. Abbildung 5.10 zeigt die erreichbaren Partikeldurchmesser.

Der Kurvenverlauf unterscheidet sich nicht wesentlich von den vorhergegangenen Versuchen. In Tabelle 5.6 wurden die Teilchengrößen in Abhängigkeit der Mahldauer zusammengefasst.

Die kleinsten Partikel weisen eine Größe von ca. 30 nm auf, während der Durchschnitt bei ca. 50 nm liegt. Betrachtet man die in Abbildung 5.11a gezeigte Partikelgrößenverteilung der Gesamtprobe, fällt auf, dass sich der Kurvenverlauf kaum ändert. Die meisten Partikel sind nicht weiter zerkleinert worden.

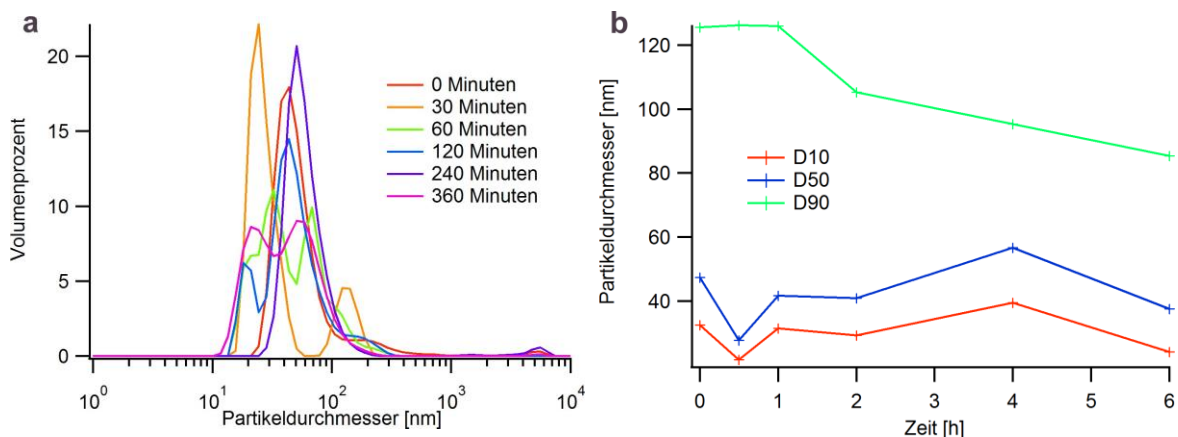


Abbildung 5.10: (a) Größen an Nanopartikel durch Vermahlung mit TEG im Überstand. (b) D10-, D50- und D90-Werte im Verlauf der Vermahlung.

Tabelle 5.6: Partikelgrößenverteilung für eine Vermahlung mit Triethylenglycol.

Zeit	Überstand			Gesamte Probe		
	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
0 min	32.4*	47.3*	125.5*	710.6*	1188.0*	2320.0*
30 min	21.6	27.7	126.2	634.4	1176.0	3806.0
60 min	31.4	41.6	125.9	412.4	1000.2	1740.0
120 min	29.2	40.9	105.2	404.8	1027.0	2774.0
240 min	39.4	56.6	95.3	302.2	913.2	2670.0
360 min	24.0	37.5	85.3	615.4	1162.0	1744.0

*Startmaterial für zwei Stunden in der Vibrationsmühle mit 5 mm Stahlkugeln vorzerkleinert.

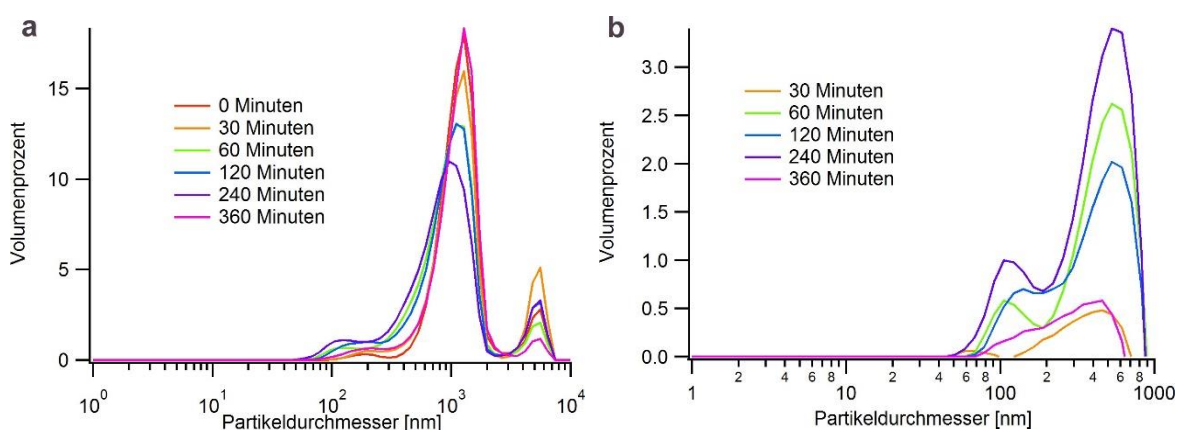


Abbildung 5.11: (a) Größenverteilung der gesamten Proben nach unterschiedlicher Mahldauer in TEG. (b) Auszug Teilchengrößenverteilung in Bezug auf das Ausgangsmaterial.

Für das Teilchengrößendiagramm in Bezug auf das Ausgangsmaterial in Abbildung 5.11b zeigt sich, dass es während der ersten 4 h zu einer Vermahlung kommt, während zwei

zusätzliche Stunden nicht zur Effektivität der Vermahlung beitragen. Insgesamt sind die Ergebnisse wesentlich schlechter als bei der Verwendung von Ethanol und Isopropanol. Vermutlich hat die erhöhte Viskosität von Triethylenglycol im Vergleich zu Ethanol und Isopropanol das Mahlverhalten stark beeinflusst. Um dies zu bestätigen, wurde ein weiterer Versuch mit einem höher viskosen Lösemittel durchgeführt.

5.1.2.4 Glycerin

Glycerin wurde als Lösemittel mit der höchsten Viskosität in die Versuchsreihe aufgenommen. Auch hier konnten wie Tabelle 5.7 gezeigt, kleine Partikel erhalten werden. Allerdings zeigt sich mit Blick auf die gesamte Probe in Abbildung 5.12, dass keine nennenswerte Zerkleinerung in Glycerin stattfindet. Durch die hohe Viskosität können die 0.2 mm großen Mahlkugeln nicht genügend Geschwindigkeit und somit nicht genügend Energie aufbauen. Die beobachteten kleinen Partikel stammen aus dem Vormahlgang mit größeren Kugeln.

Tabelle 5.7: Partikelgrößenverteilung für eine Vermahlung mit Glycerin.

Zeit	Überstand			Gesamte Probe		
	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
0 min	32.4*	47.3*	125.5*	574.6*	1142.0*	1746.0*
30 min	21.6	27.7	126.2	555.6	954.4	1474.0
60 min	31.4	41.6	125.9	524.4	1025.0	1596.0
120 min	29.2	40.9	105.2	546.6	1099.0	2362.0
240 min	39.4	56.6	95.3	625.8	1176.0	1682.0
360 min	24.0	37.5	85.3	568.2	1152.0	1854.0

*Startmaterial für zwei Stunden in der Vibrationsmühle mit 5 mm Stahlkugeln vorzerkleinert.

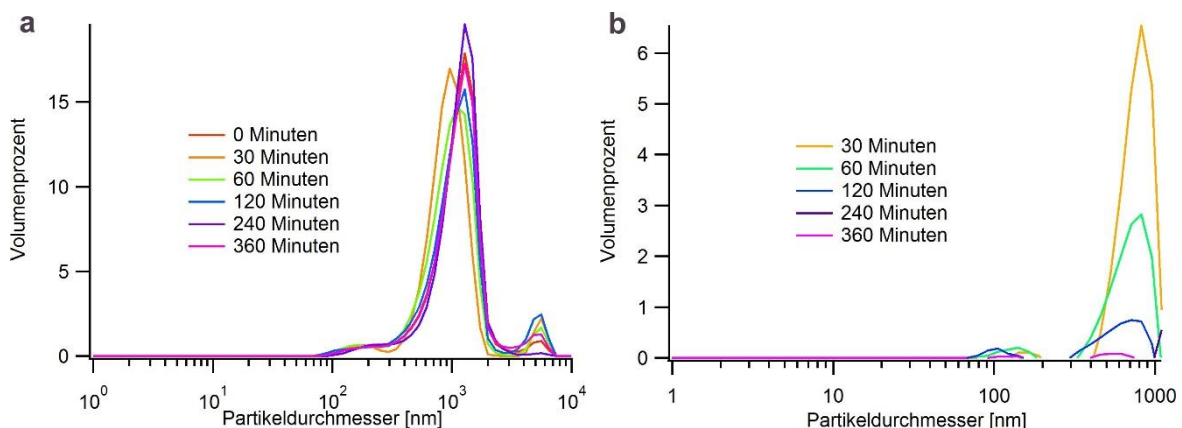


Abbildung 5.12: (a) Größenverteilung der gesamten Proben nach unterschiedlicher Mahldauer in Glycerin. (b) Auszug aus einem Teilchengrößendiagramm hier zeigt sich die Veränderung in Bezug auf das Ausgangsmaterial.

5.1.2.5 Wasser

Wasser stellt das auf den ersten Blick das optimale Lösemittel dar, da der Diamant in Wasser aufgearbeitet, gewaschen und gelagert wird. Allerdings kommt es in Verbindung mit dem Stahl von Mahlbecher und Mahlkugeln unter dem Energieeintrag der Vermahlung zur Oxidation des metallischen Materials und hierdurch verursachte Wasserstoffentwicklung. Hierdurch baut sich im Inneren des Mahlbeckers ein starker Druck auf, der durch die Dichtung und das vorhandene Überdruckventil entweicht. Dabei wird viel Material und sehr viel Lösemittel ausgetragen, die Vermahlung ähnelt nach kurzer Zeit einer Trockenvermahlung. Die Versuche mit Wasser wurden deshalb abgebrochen. Dieses Lösemittel kann nur Anwendung kommen, wenn Mahlbecher und -kugeln aus einem anderen, chemisch inerten Material eingesetzt werden.

5.1.2.6 Toluol

Toluol wurde als unpolarstes Lösemittel in dieser Reihe eingesetzt. Der Versuch wurde aber nach 2 h abgebrochen. Es fand keine Zerkleinerung statt. Durch das unpolare Lösemittel, konnte sich keine stabile Suspension der Partikel ausbilden. Die Diamanten hafteten an den Mahlkugeln und am Becher, das Lösemittel war, auch nach längerer Vermahlung immer noch klar und enthielt keine kleinen Partikel.

5.1.2.7 Vergleich der verschiedenen Lösemittel

Um die einzelnen Mahlgänge miteinander vergleichen zu können, wurden die positiven Flächen nach Abzug der bei 0 Minuten vorhandenen Partikel im Bereich zwischen 10 und 1000 nm integriert. Die Werte aus den einzelnen Versuchen werden in Tabelle 5.8 aufgelistet und in Abbildung 5.13 graphisch aufgezeigt.

Tabelle 5.8: Verhältnisse der Flächen aus den DLS Messungen bis 1000 nm.

Zeit	Ethanol	Ethanol (Aufgereinigt*)	Isopropanol	Triethylen- glycol	Glycerin
30 min	3.7	4.0	8.8	3.6	20.1
60 min	2.7	21.3	10.7	18.9	11.9
120 min	10.6	21.2	55.8	16.6	3.6
240 min	-	32.9	86.4	26.8	0.2
360 min	18.3	22.7	53.3	4.9	0.2

*Entfernung des entstehenden Eisenabriebs während des Mahlgangs.

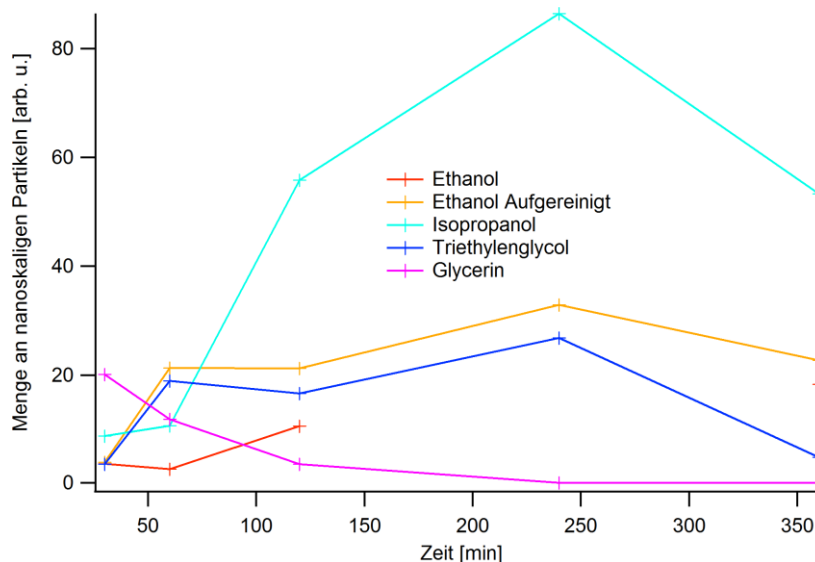


Abbildung 5.13: Verlauf des Zugewinns an nanoskaligen Partikeln im Bereich von 10 bis 1000 nm während der Vermahlung.

Durch die Integration über den relativ großen Bereich gehen genaue Informationen zu den Größen verloren. Diese Daten wurden aber schon bei den einzelnen Mahlgängen diskutiert. Glycerin ist als Lösemittel ungeeignet, es kommt zu einer kontinuierlichen Abnahme an nanoskaligem Material, was dafürspricht, dass keinerlei Vermahlung stattfindet. Bei der Vermahlung mit Ethanol konnte für die bei 240 min entnommene Probe kein Ergebnis ermittelt werden.

Alle übrigen Mahlgänge zeigen relativ gleichmäßiges Verhalten. Während der ersten 60 bis 120 min steigt die Menge an nanoskaligem Material schnell an, nach 4 h wird ein Maximum erreicht, danach fällt die Menge wieder.

Unberücksichtigt in der Grafik bleibt jedoch, dass sich die Menge an 20-100 nm großen Partikeln, also den Zielgrößen, am stärksten verringert.

Durch die ermittelten Werte lassen sich über die Verwendung von Lösemitteln folgende Schlussfolgerungen ziehen: Es sollen möglichst polare Lösemittel verwendet werden, um die Diamanten mit ihren funktionellen Gruppen gleichmäßig zu dispergieren. Bei Verwendung unpolarer Lösemittel agglomerieren die Partikel stark. Durch die verringerte Oberfläche wird die Effektivität der Vermahlung stark minimiert.

Es konnte gezeigt werden, dass sich eine höhere Viskosität bei den angestrebten Endgrößen und den dazugehörigen kleinen Mahlkörpern ungünstig auswirkt. Stattdessen sollte bei Verwendung von sehr kleinen Mahlkörpern ein Lösemittel mit möglichst geringer Viskosität gewählt werden.

Durch die Verwendung von Stahl als Mahlkörper und Gefäß muss darauf geachtet werden, dass die Lösemittel wasserfrei sind. Dadurch ist Isopropanol gegenüber Ethanol das bessere Lösemittel, da es einfacher zu trocknen ist und auch weniger hygroskopisch ist. Eine Entfernung von Eisenabrieb während des Vermahlens ist nur bedingt sinnvoll. Der erhebliche Aufwand, sowie der durch die Aufreinigung unvermeidliche Materialverlust führen nicht zu einer erhöhten Ausbeute an Nanopartikeln. Auch eine etwaige Zeitersparnis ist nicht zu erkennen.

5.2 Vermahlung von CVD-Diamantproben

In diesem Teil wird untersucht, welchen Einfluss unterschiedliche Kristallgrößen und Schichtdicken auf die Vermahlung und die dabei erreichbaren Partikelgröße der besitzen. Bei den verwendeten Ausgangsmaterialien handelt sich hauptsächlich um mit unterschiedlichen Verfahren hergestellte und mit unterschiedlichen Elementen dotierte Filme und Kristalle. Während undotiertes Material für die im vorherigen Kapitel beschriebenen Versuche in großen, gleichbleibenden Mengen zur Verfügung stand, ist dies bei dotierten oder speziell gewachsenen Materialien nicht der Fall. Sie wurden von anderen Arbeitskreisen im Rahmen von Kooperationen nach unterschiedlichen Verfahren, speziell nach den Anforderungen der einzelnen Projekte, hergestellt. Dies führt zu einer begrenzten Vergleichbarkeit der Proben, welche bei der Diskussion berücksichtigt werden muss.

Aufgrund der geringen Mengen boten sich auch kaum Möglichkeiten zur Optimierung von Arbeitsabläufen oder Mahlprozessen. Die Eigenschaften einzelner Proben werden deshalb vor und nach dem Mahlen so genau wie möglich beschrieben.

Diskutiert werden daher die einzelnen Vermahlungen, sowie Tendenzen bei vergleichbaren Materialien.

5.2.1.1 Diamantmaterialien mit SiV-Defektzentren

Die nachfolgenden Diamantmaterialien stammen aus dem Arbeitskreis von Prof. Williams, Cardiff. Während des CVD-Kristallwachstums wurden Siliziumstücke neben den Substraten in den Reaktor gelegt. Hierdurch kam es zu einer Dotierung des Diamants mit Silicium.

Der Diamant PolySiV-1 wurde bei einem Druck von 40 Torr, einer Leistung von 3500 Watt und einer Temperatur von 836 °C für 690 min gewachsen. Zusätzlich wurde dem Wasserstoffstrom noch 1 % Methan hinzugefügt. Es entstand ein Diamantfilm mit einer Dicke von 1.3 µm und einer durchschnittlichen Kristallitgröße von 387.5 nm auf der Oberfläche.

Die Vermahlung wurde in der Vibrationsmühle nach dem Standardverfahren, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, durchgeführt. Nach 6 h mit 3 mm-Kugeln in Isopropanol wurden 8 mg Diamant aufgereinigt und nach Größe separiert. Die Teilchengrößen können Abbildung 5.14a sowie Tabelle 5.9 entnommen werden.

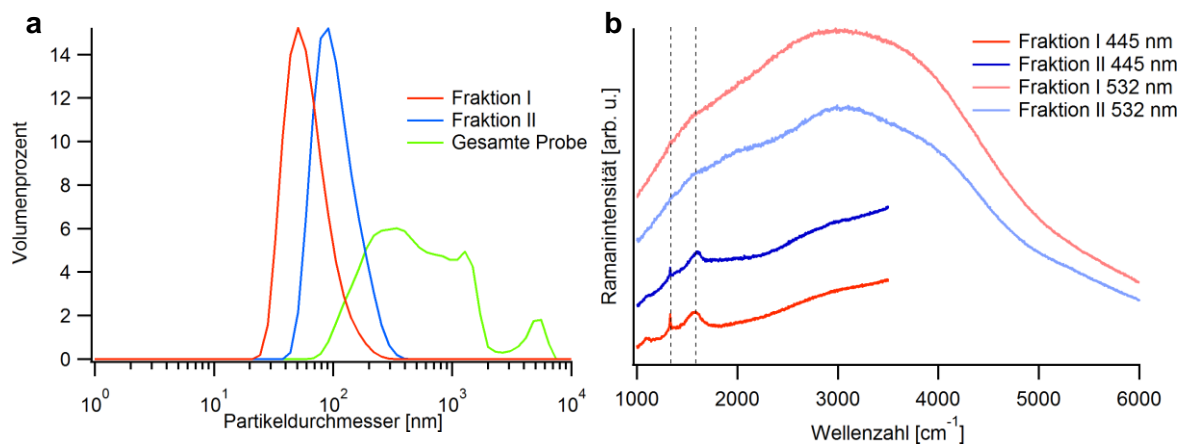


Abbildung 5.14: (a) Partikelgröße der Probe PolySiV-1 nach Vermahlung, dargestellt sind die kleinste (I) und eine mittlere Fraktion (II) sowie die Messung der Gesamtprobe. (b) Ramanspektren beider Fraktionen (Anregung mit 445 nm- bzw. 532 nm-Laser).

Die Vermahlung wurde in der Vibrationsmühle nach dem Standardverfahren, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, durchgeführt. Nach 6 h mit 3 mm-Kugeln in Isopropanol wurden 8 mg Diamant aufgereinigt und nach Größe separiert. Die Teilchengrößen können Abbildung 5.14a sowie Tabelle 5.9 entnommen werden.

Hier zeigte sich im Nachhinein, dass die Vermahlungsdauer wohl zu kurz gewählt wurde, da sich noch eine signifikante Menge größerer Partikel in der Lösung befand. Von einer nochmaligen Vermahlung wurde aber aufgrund der geringen Menge abgesehen. Das Ramanspektrum in Abbildung 5.14 zeigt beide Fraktionen bei Anregung jeweils zwei unterschiedlichen Laserwellenlängen.

Tabelle 5.9: Angabe der Teilchengrößen für die Vermahlung von PolySiV-1.

Fraktionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Erste	36.8	56.7	104.0
Zweite	63.7	98.5	180.2
Gesamt	160.8	566.4	1914.6

Bei 445 nm können in den Raman-Spektren in beiden Proben die sp^3 -Bande bei 1332 cm^{-1} sowie die sp^2 -Bande bei 1580 cm^{-1} nachgewiesen werden. Mit dem 532 nm-Laser können, falls vorhanden, auch die Photolumineszenz der SiV-Defektstellen bei 738 nm (5250 cm^{-1}) nachgewiesen werden. Diese sind aber bei diesen Proben nicht zu erkennen. Durch eine starke Autofluoreszenz werden auch die sp^3 - und sp^2 -Banden überdeckt.

Bei Probe PolySiV-2 wurde dem Wasserstoffstrom ebenfalls 1 % Methan beigefügt, bei gleicher Leistung von 3500 Watt, gleichem Druck von 40 Torr bei einer Temperatur von

843 °C wurde nach 568 min ein Wafer von 0.94 µm Dicke erhalten. Die durchschnittliche Kristallitgröße auf der Oberfläche betrug 273.8 nm.

Es wurden 24 mg Diamant mit 3 mm Stahlkugeln in Isopropanol, im Gegensatz zum vorhergehenden Versuch jedoch 12 h vermahlen. Abbildung 5.15a zeigt die hierbei gewonnenen Teilchengrößen. Die genauen Werte können aus Tabelle 5.10 entnommen werden.

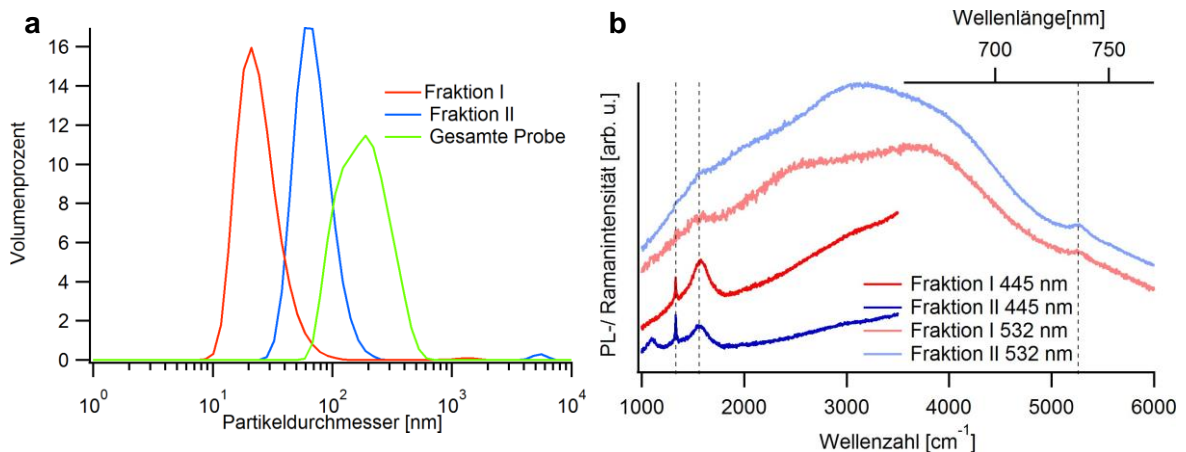


Abbildung 5.15: (a) Partikelgröße nach der Vermahlung von PolySiV-2, dargestellt sind die kleinste, eine mittlere Fraktion sowie die Messung der Gesamtprobe. (b) Ramanmessungen mit einem 445 nm- und einem 532 nm-Laser. Durch Anregung mit 532 nm wird die für SiV-Zentren markante Photolumineszenzlinie bei 738 nm sichtbar.

Es zeigt sich, insbesondere im Vergleich zur Probe PolySiV-1, dass sich die Gesamtpartikelgröße halbiert hat. Der D90-Wert liegt nun mit 330 nm deutlich im nanoskaligen Bereich.

Tabelle 5.10: Angabe der Teilchengrößen von Probe PolySiV-2.

Fraktionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Erste	15.1	22.8	40.7
Zweite	45.3	66.8	112.0
Gesamt	97.3	177.0	330.0

Die Ramanmessungen in Abbildung 5.15b mit dem 445 nm-Laser zeigen ein für Nanodiamant typisches Spektrum. Schön ersichtlich ist in den Spektren, aufgenommen mit dem 532 nm-Laser, die Photolumineszenzbande der Defektzentren bei 738 nm. Hierdurch kann gezeigt werden, dass sich selbst in der kleinsten Fraktion noch SiV-Zentren befinden.

Des Weiteren wurde der Diamantfilm PolySiV-3, welcher auf einem Siliziumsubstrat bei 800 °C Grad für 12 h in einer 1 %-igen Methan-Atmosphäre gewachsen wurde,

verarbeitet. Die Dicke betrug 1.50 μm mit einer Kristallitgröße auf der Oberfläche von 363.2 nm. Die Vermahlung wurde in der Vibrationsmühle durchgeführt, nach 6 h mit 3 mm-Kugeln in 4 ml Isopropanol wurden 8 mg Diamant aufgereinigt und separiert. Die erhaltenen Teilchengrößen können Abbildung 5.16a sowie der Tabelle 5.11 entnommen werden.

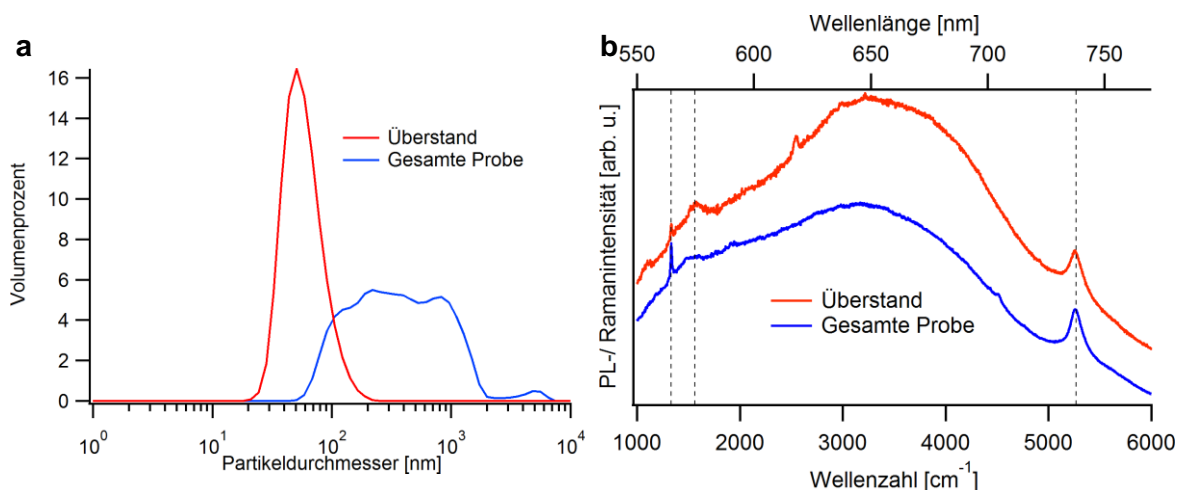


Abbildung 5.16: (a) Partikelgrößen von Probe PolySiV-3 nach Vermahlung, dargestellt sind der Überstand sowie die Gesamtprobe. (b) Ramanmessungen mit einem 532 nm-Laser; bei 738 nm ist zusätzlich noch die für SiV-Zentren markante Photolumineszenzlinie erkennbar.

Tabelle 5.11: Teilchengrößen nach der Vermahlung von PolySiV-3.

Fractionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Überstand	36.3	54.8	93.8
Gesamt	109.1	352.4	1148

Da bei dieser Probe von Seiten der Kooperationspartner nur Wert auf Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 50 nm gelegt wurde, wurde darauf verzichtet, größere Partikel in weitere Fraktionen aufzutrennen.

Im Ramanspektrum, Abbildung 5.16b, wird ersichtlich, dass es sich bei beiden Fraktionen um Diamant handelt. Ebenfalls erkennbar ist die Photolumineszenzbande bei 738 nm. Hierdurch kann gezeigt werden, dass sich selbst in der kleinsten Fraktion noch SiV-Zentren befinden.

Unter den gleichen Bedingungen wie PolySiV-3 wurde auch die Probe PolySiV-4 hergestellt. Die Schichtdicke des Diamantfilms betrug 0.80 mm, mit einer Kristallitgröße auf der Oberfläche von 300.4 nm. Diese Probe wurde in der Vibrationsmühle nach dem

Standardverfahren bearbeitet. Die 2 mg Diamant wurden mit 3 mm-Stahlkugeln für 6 h in 4 ml Isopropanol vermahlen. Die Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 5.17 und Tabelle 5.12 zusammengefasst.

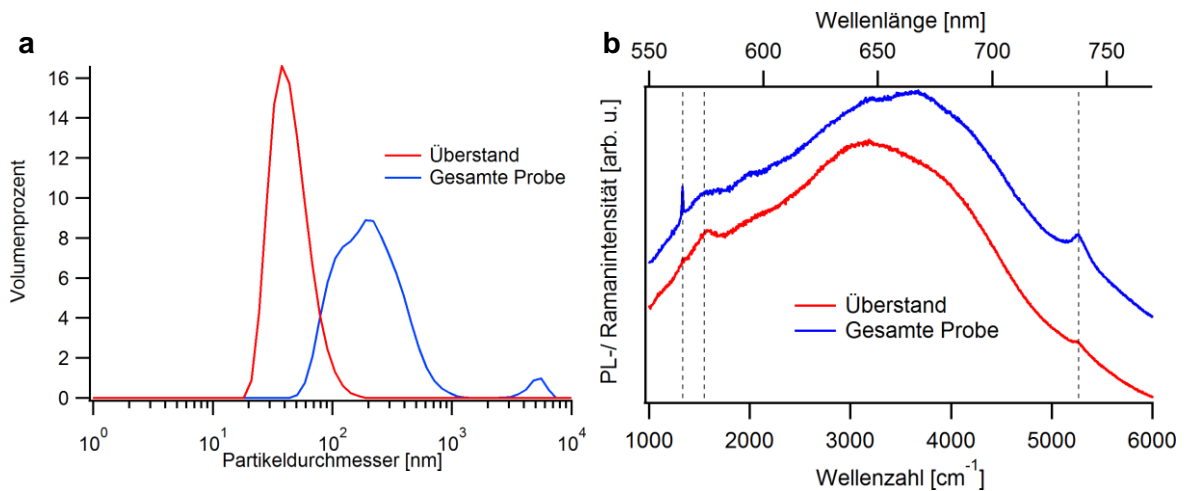


Abbildung 5.17: (a) Partikelgröße vom Vermahlungsversuch mit PolySiV-4, dargestellt ist die Teilchengröße des Überstands sowie der gesamten Probe. (b) Ramanmessungen mit einem 532 nm-Laser; ebenfalls sichtbar ist die Photolumineszenz der SiV-Defekte bei 738 nm.

Tabelle 5.12: Teilchengrößen nach Vermahlung der Probe PolySiV-4.

Fraktionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Überstand	28.1	42.3	72.1
Gesamt	92.4	197.8	472.6

Auch hier wurde auf die Aufreinigung größerer Fraktionen verzichtet. Das Ramanspektrum in Abbildung 5.17b zeigt neben den sp³- und sp²-Banden bei 1332 cm⁻¹ bzw. 1560 cm⁻¹ ebenfalls noch die Photolumineszenz des SiV-Defektzentrums bei 738 nm.

Ebenfalls wurden zwei Silizium-dotierte Proben von Stepan Potocky aus dem Arbeitskreis von Prof. Kromka in Prag bearbeitet. Die Proben, PolySiV-5 und PolySiV-6 unterschieden sich in der Herstellung nur durch unterschiedlich lange Wachstumsdauern von 8 beziehungsweise 57 h. Hierdurch unterschieden sich die Dicke der Proben, sowie die Korngröße der Kristallite.

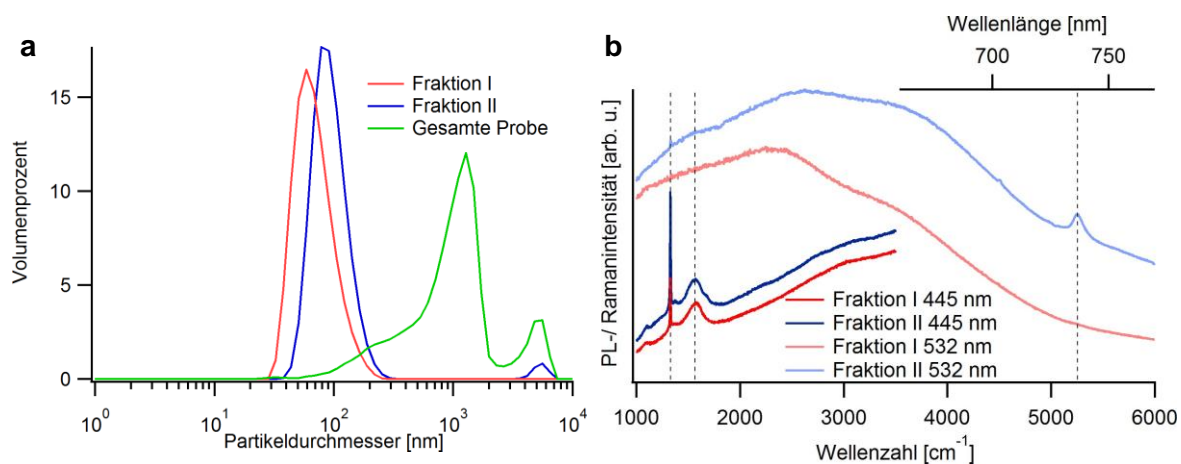


Abbildung 5.18: (a) Partikelgrößen der Fraktionen aus Vermahlung von PolySiV-5, dargestellt ist der Überstand sowie die Gesamtprobe. (b) Ramanmessungen mit einem 445 nm- sowie 532 nm-Laser, neben den sp³- und sp²-Banden des Kohlenstoffs bei 1332 cm^{-1} und 1560 cm^{-1} ist zusätzlich noch die für SiV-Zentren markante Photolumineszenzlinie bei 738 nm sichtbar.

Tabelle 5.13: Teilchengrößen für Vermahlungsversuch von PolySiV-5.

Fraktionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Erste	43.1	65.1	112.4
Zweite	61.4	89.8	153.2
Gesamt	274	1045.6	3345

Das Gewicht der über 8 h gewachsenen Probe betrug 29 mg, mit einer Schichtdicke von 1.2 μm und einer Kristallitgröße von 991.4 nm. Auch hier wurde, aufgrund der geringen Menge von 29 mg, die Probe für sechs Stunden in der Vibrationsmühle vermahlen. Es wurden 3 mm Kugeln verwendet, als Lösemittel wurde Isopropanol eingesetzt. Tabelle 5.13 gibt die Partikelgrößen der einzelnen Fraktionen an. Für die kleinste Fraktion konnte eine mittlere Partikelgröße von 65.1 nm erreicht werden. Abbildung 5.18a zeigt die Größenverteilung der einzelnen Fraktionen. Insgesamt konnte in der gesamten Probe eine mittlere Partikelgröße von 1 μm erreicht werden. Abbildung 5.18b zeigt die Ramanspektren der einzelnen Fraktionen. Mit einer Anregungswellenlänge von 445 nm sind die Diamantbande bei 1332 cm^{-1} , sowie die G-Bande des sp²-Kohlenstoffs bei 1560 cm^{-1} deutlich sichtbar. Bei Anregung mit 532 nm werden diese Schwingungen durch starke Autofluoreszenz überlagert. Ebenfalls sichtbar ist die Photolumineszenzbande der SiV-Defektzentren in Fraktion II bei 738 nm.

Die für 57 h gewachsene Probe PolySiV-6 wies eine Dicke von 8.78 μm und eine durchschnittliche Kristallitgröße von 6.31 μm auf. Zur Vergleichbarkeit wurde die Probe unter gleichen Bedingungen vermahlen wie PolySiV-5. Die erhaltenen Größen können aus Tabelle 5.14 entnommen werden.

Tabelle 5.14: Teilchengrößen für Vermahlungsversuch von PolySiV-6.

Fraktionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Erste	57.5	80.2	120.0
Zweite	92.4	133.8	211.6
Gesamt	535.2	1028.4	5132

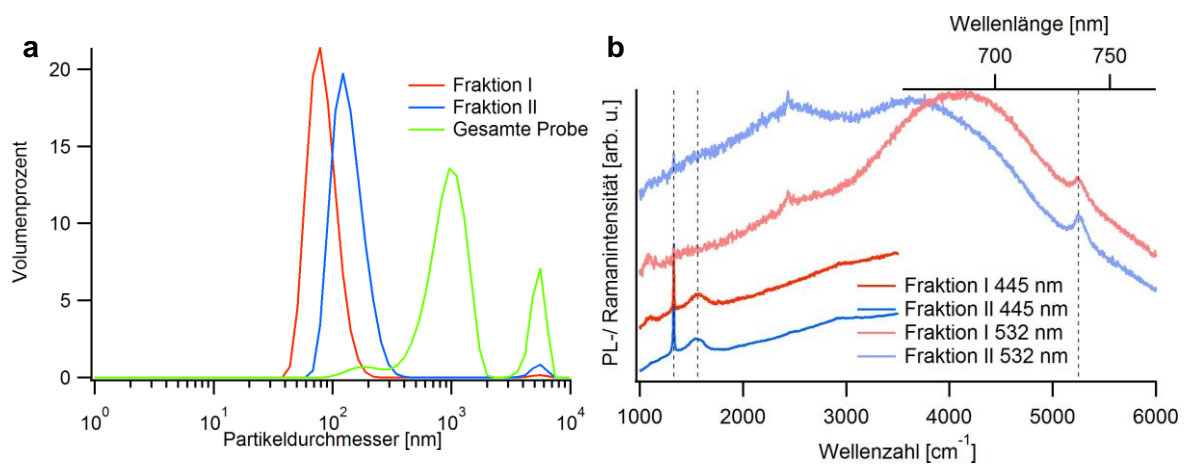


Abbildung 5.19: (a) Partikelgröße nach Vermahlung von PolySiV-6, dargestellt ist der Überstand sowie die Gesamtprobe. (b) Photolumineszenz-/ Ramanspektrum aufgenommen mit einem 445 nm- bzw. 532 nm-Laser. Sichtbar sind die Diamantbande bei 1332 cm^{-1} , die G-Bande bei 1560 cm^{-1} sowie Photolumineszenzlinie der SiV-Defektzentren bei 738 nm.

Abbildung 5.19a zeigt die Partikelgrößenverteilung. Es konnte in der ersten Fraktion eine mittlere Partikelgröße von 80 nm erreicht werden. Die gesamte Probe erreichte eine mittlere Teilchengröße von etwa 1 μm . Das Ramansignal der Proben (siehe Abbildung 5.19b) bei einer Anregungswellenlänge von 445 nm zeigt neben der Diamantbande bei 1332 cm^{-1} , eine sp^2 -Bande bei 1560 cm^{-1} . Bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm werden diese Signale durch Autofluoreszenz überlagert. Bei beiden Fraktionen kann eine Photolumineszenz der SiV-Defektzentren bei 738 nm nachgewiesen werden.

5.2.1.2 Phosphor-dotierte Diamanten

Ebenfalls vermahlen wurden Phosphor-dotierte Diamantproben. Bei beiden hier vermahlenden Proben, PolyP-1 und PolyP-2, konnte keine Kristallgröße bestimmt werden, da die Oberfläche (Abbildung 5.20a) stark mit etwa 10 bis 20 nm großen Partikeln bedeckt ist. Darunter befinden sich, wie in Abbildung 5.20b gezeigt, weitere, größere Strukturen. Ramanmessungen an der Ober- und Unterseite der Diamantfilme (Abbildung 5.20c) zeigen eine deutliche sp^2 -Bande bei 1560 cm^{-1} und ein schwaches sp^3 -Signal bei 1332 cm^{-1} . Durch was der hohe sp^2 -Anteil hervorgerufen wurde, ließ sich abschließend nicht mehr klären, die besonderen Wachstumsbedingungen für phosphordotierten Diamant spielen hier jedoch eine wichtige Rolle und die besondere Oberflächenmorphologie macht die Bestimmung der Kristallgröße unmöglich.

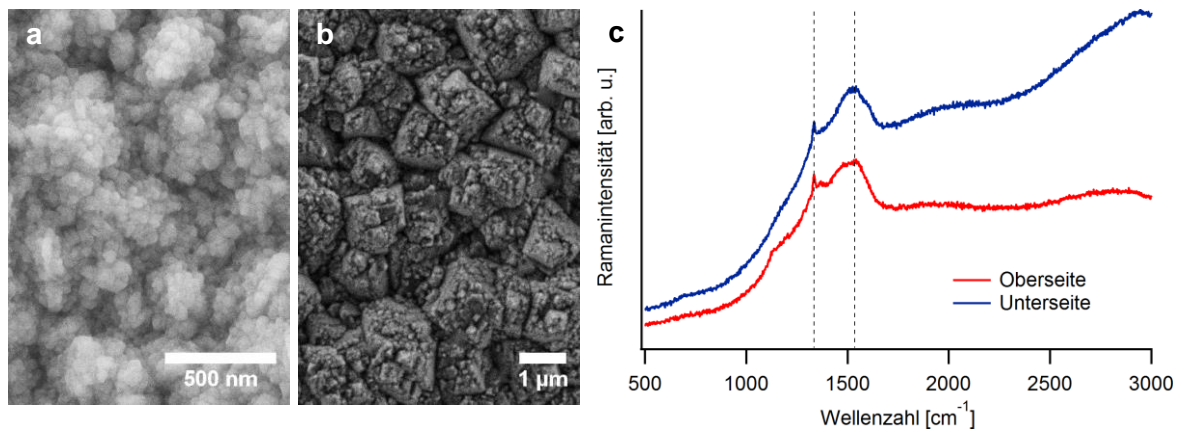


Abbildung 5.20: Elektronenmikroskopaufnahmen der Filmoberfläche von (a) PolyP-1 und (b) PolyP-2. (c) Ramanspektren von Probe PolyP-1 von der Ober- und Unterseite (Anregungswellenlänge 445 nm).

Der Diamantfilm PolyP-1 wurde von Sien Drijkoningen aus dem Arbeitskreis von Prof. Haenen von der Universität Hasselt (Belgien) hergestellt. Das Trägergas während des Kristallwachstums enthielt 1 % CH_4 mit 10 000 ppm PH_3 bei 2000 Watt Leistung sowie einem Druck von 70 Torr. Es herrschte eine Temperatur von 850-900 °C und nach 29 h war eine ca. 24 µm dicke Schicht gewachsen.

Eine Probenmenge von 114 mg wurde für 6 h in der Vibrationsmühle mit 3 mm-Stahlkugeln und Isopropanol vermahlen. Nach dem Aufarbeiten wurde der Diamant mit der Zentrifuge fraktioniert. Zusätzlich zur Sammlung der kleinen Partikel wurde eine Fraktion unter 300 nm abgetrennt. Tabelle 5.15 gibt die genaue Partikelgrößenverteilung wieder.

Die Messungen aus Abbildung 5.21a zeigen einen typischen Verlauf der Partikelgrößen für diese Mahldauer. Während die erste Fraktion eine mittlere Größe von knapp 40 nm aufweist, liegt dieser Wert für die gesamte Probe bei knapp 1000 nm. Für die Abtrennung der dritten Fraktion wurde für 5 min bei 1000 upm zentrifugiert. Die Ramanspektren in Abbildung 5.21b zeigen für alle Fraktionen eine sp^3 -Bande bei 1332 cm^{-1} . Ebenso sind in jeder Probe Schwingungen amorphen Kohlenstoffs bei 1560 cm^{-1} sichtbar.

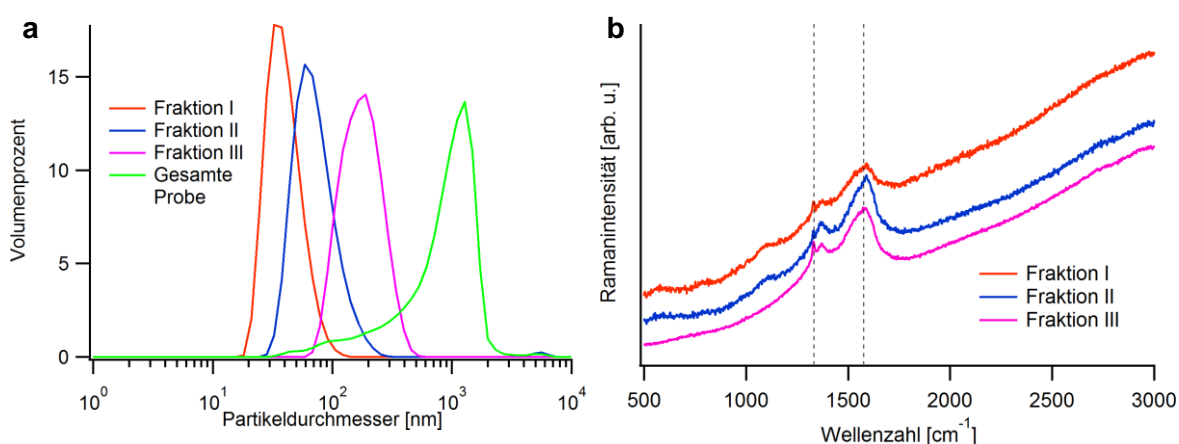


Abbildung 5.21: Partikelgrößen nach der Vermahlung von PolyP-1, dargestellt sind die drei getrennten Fraktionen sowie die Messung der Gesamtprobe. **(b)** Ramanspektren der drei Fraktionen gemessen mit einer Anregungswellenlänge von 445 nm. Neben der Diamantbande bei 1332 cm^{-1} ist bei 1560 cm^{-1} die sp^2 -Kohlenstoffbande gut erkennbar.

Tabelle 5.15: Gemessene Teilchengrößen für Probe PolyP-1.

Fraktionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Erste	25.8	37.8	61.3
Zweite	44.0	67.2	120.6
Dritte	104.4	172.8	287.6
Gesamt	248.8	949.0	1538.0

Die Probe PolyP-2 wurde ebenfalls von Sien Drijkoningen hergestellt. Die Wachstumsparameter waren zu großen Teilen ähnlich, 1 % CH_4 mit 10 000 ppm PH_3 wurde bei nur 1800 Watt Leistung und einem Druck von 60 Torr bei 850 °C für ebenfalls 29 h gewachsen. Es wurde eine Schichtdicke von $23\text{ }\mu\text{m}$ erreicht.

Eine Probenmenge von 122 mg wurde für 6 h in der Vibrationsmühle mit 3 mm-Stahlkugeln und Isopropanol vermahlen. Nach dem Aufarbeiten wurde der Diamant mit der Zentrifuge fraktioniert. Zusätzlich zur Sammlung der kleinen Partikel wurde eine Fraktion unter 300 nm abgetrennt.

Tabelle 5.16: Gemessene Partikelgrößen von Probe PolyP-2.

Fraktionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Erste	22.1	32.4	54.7
Zweite	38.2	57.1	111.6
Dritte	91.5	144.8	244.2
Gesamt	518.0	1054.0	1646.0

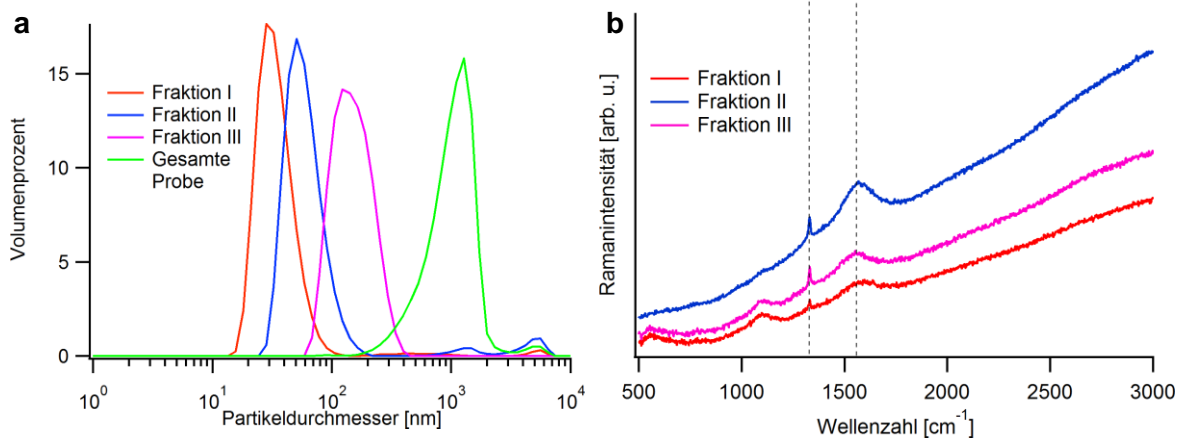


Abbildung 5.22: (a) Partikelgrößenverteilung der drei abgetrennten Fraktionen, sowie der gesamten Probe aus der Vermahlung von PolyP-2. (b) Ramanmessungen an den drei abgetrennten Fraktionen, sichtbar sind die Diamantbande bei 1332 cm^{-1} sowie die sp^2 -Kohlenstoffbande bei 1560 cm^{-1} (Anregungswellenlänge 445 nm).

Abbildung **5.22a** zeigt die Größenverteilung der Fraktionen der DLS-Messungen. Hier zeigt sich ein sehr ähnliches Ergebnis wie bei der vorhergehenden Probe. Tabelle **5.16** gibt die genaue Partikelgrößenverteilung wieder. Die Ramanmessungen in Abbildung **5.22b** zeigen, dass es sich auch bei der kleinsten Fraktion um Diamant handelt.

Beim Vergleich der Ramanspektren von PolyP-1 und PolyP-2 zeigt sich bei der zweiten Probe eine deutliche Diamantbande, während sich die Ramanspektren von PolyP-1 vor und nach der Vermahlung kaum unterscheiden. Die in Abbildung **5.20b** erkennbaren großen Kristallstrukturen bei Probe PolyP-2 sind vermutlich für die besseren Ramanspektren verantwortlich.

5.2.1.3 Direkte Gegenüberstellung der erhaltenen Ergebnisse

Die hier beschriebenen Ergebnisse der acht Proben mit Silizium- und Phosphordefektstellen sollen nun miteinander verglichen werden. Zum direkten Vergleich der Überstände sind jeweils die Werte der ersten Fraktionen interessant. Hierdurch können eventuelle Abhängigkeiten zwischen erreichbarer Partikelgröße und Dicke oder auch der Kristallgröße erkannt werden. Die Daten aus den einzelnen Mahlgängen sind in Tabelle 5.17 zusammengefasst. Diese sind zur Visualisierung auch in Abbildung 5.23a graphisch dargestellt.

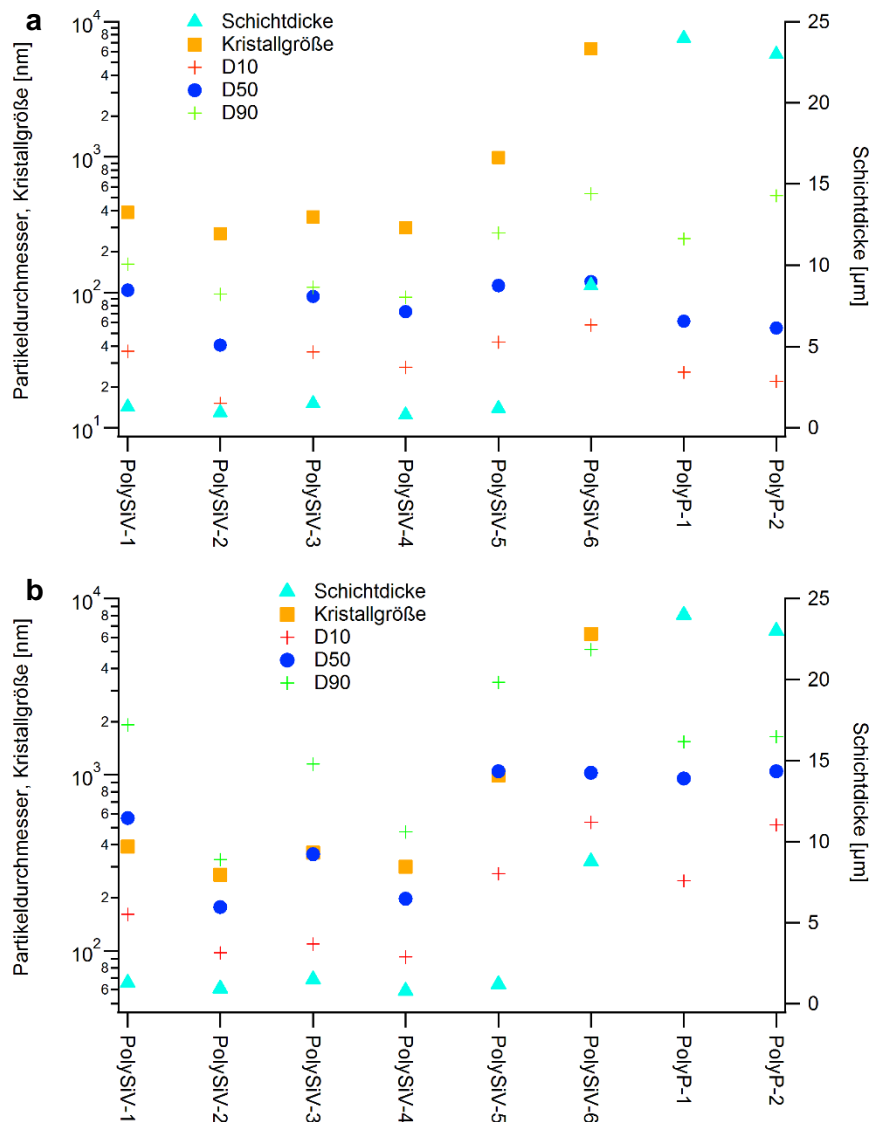


Abbildung 5.23: Darstellung der Daten aus den einzelnen Mahlgängen. Gezeigt werden Schichtdicke der Probe, Kristallgröße auf der Oberfläche des Diamantfilms sowie (a) die Partikelgrößen der Überstände, als auch (b) die Partikelgrößen der gesamten Probe.

Tabelle 5.17: Gegenüberstellung der kleinstmöglich erreichbaren Partikelgrößen.

Probe	Dicke [μm]	Kristallgröße [μm]	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]	Mahldauer [h]
PolySiV-1	1.30	0.39	36.8	56.7	104.0	6
PolySiV-2	0.94	0.27	15.1	22.8	40.7	12
PolySiV-3	1.50	0.36	36.3	54.8	93.8	6
PolySiV-4	0.80	0.30	28.1	42.3	72.1	6
PolySiV-5	1.20	0.99	43.1	65.1	112.4	6
PolySiV-6	8.78	6.31	57.5	80.2	120.0	6
PolyP-1	24	-	25.8	37.8	61.3	6
PolyP-2	23	-	22.1	32.4	54.7	6

Dabei zeigt sich, dass die Schichtdicke des Diamantfilms keine Auswirkung auf die nach dem Mahlen erhaltene Partikelgröße hat. Allerdings muss die Schichtdicke zumindest am Beginn der Vermahlung berücksichtigt werden, da für dickere Filme größere Mahlkörper zur ersten Zerkleinerung gebraucht werden.

Auch die Kristallitgröße des Ausgangsmaterials hat keinen Einfluss auf die durch die Vermahlung erreichte Partikelgröße. Diese ist etwa um einen Faktor vier kleiner als die Kristallgröße. Es werden also während der Vermahlung Kristallstrukturen aufgespalten, es handelt sich also nicht um eine reine Deagglomeration der Kristalle aus dem Diamantfilm, sondern um eine tatsächliche Vermahlung.

In Tabelle 5.18 sind die durchschnittlichen Partikelgrößen der gesamten Proben angegeben. Diese Werte sind auch in Abbildung 5.23b graphisch aufgetragen. Auch hier zeigt sich kein Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Partikelgröße. Ein deutlicher Zusammenhang ist jedoch zwischen den durchschnittlichen Partikelgrößen und den Kristallitgrößen erkennbar. Diese liegen, mit Ausnahme von Probe PolySiV-6, immer sehr dicht beisammen. Dies legt nahe, dass bei der Vermahlung der Diamantfilme vorzugsweise an den Korngrenzen geteilt wird. Diese Kontaktstellen der einzelnen Kristalle sind durch die unterschiedliche Orientierung und die dadurch entstandenen Störungen im Gitter geschwächt und stellen somit Sollbruchstellen in den Diamantfilmen dar.

Tabelle 5.18: Zusammenfassung der Partikelgrößenverteilungen der gesamten Proben.

Probe	Dicke [μm]	Kristallgröße [μm]	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]	Mahldauer [h]
PolySiV-1	1.30	0.39	160.8	566.4	1914.6	6
PolySiV-2	0.94	0.27	97.3	177.0	330.0	12
PolySiV-3	1.50	0.36	109.1	352.4	1148.0	6
PolySiV-4	0.80	0.30	92.4	197.8	472.6	6
PolySiV-5	1.2	0.99	274.0	1045.6	3345.0	6
PolySiV-6	8.78	6.31	535.2	1025.4	5132.0	6
PolyP-1	24.00	-	248.8	949.0	1538.0	6
PolyP-2	23.00	-	518.0	1045.0	1646.0	6

Wie eingangs erwähnt, ist der Vergleich aller Proben aufgrund deren unterschiedlichen Ursprungs, der verschiedenen Herstellungsarten sowie der unterschiedlichen Dotierungen nicht möglich. Allerdings lassen sich einzelne Proben durchaus miteinander vergleichen. So unterscheiden sich PolySiV-1 und PolySiV-2 kaum in ihren Herstellungsprozessen und ihren Eigenschaften, jedoch wurde PolySiV-2 doppelt so lange vermahlen wie PolySiV-1. Hierdurch konnte die mittlere Partikelgröße im Überstand um die Hälfte verringert werden. Die mittlere Partikelgröße der gesamten Probe hat sich bei der Verdopplung der Mahlzeit um einen Faktor drei reduziert. Im Vergleich zu PolySiV-1 liegt bei PolySiV-2 die mittlere Partikelgröße deutlich unter der Kristallitgröße.

Sehr aufschlussreich ist auch der Vergleich der Ergebnisse mit den Proben PolySiV-5 und PolySiV-6. Diese unterscheiden sich nur in ihrer Wachstumsdauer von 8 beziehungsweise 57 h. Überraschenderweise sind die mittleren Partikelgrößen, sowohl für die gesamte Probe als auch für den Überstand mit den kleinsten Partikeln, nahezu gleich, obwohl sich die Korngrößen an der Oberfläche mit 0.99 und 6.31 μm stark unterscheiden.

Zu bedenken ist jedoch, dass durch die Elektronenmikroskopie nur die Korngröße auf der Oberfläche des Diamantfilms bestimmt werden konnte. Um genauere Aussagen über die vorhandenen Kristallitgrößen und deren Wachstumsverhalten zu erlangen, wären aufwendige Querschnitte durch den Diamantfilm nötig.^[17] Ebenfalls außer Acht gelassen wurde der Einfluss der Dotierung. Auch diese kann mit den generierten Defektzentren Einfluss auf die Effektivität der Vermahlung haben.

Durch die Vermahlung vieler unterschiedlicher Diamantfilme konnten Zusammenhänge zwischen Kristallgröße und der mittleren Partikelgröße in der Suspension aufgezeigt

werden. Eine systematische Untersuchung ist jedoch aufgrund der geringen Probenmengen sehr schwierig.

5.2.2 Zweifaches Vermahlen

Da bei einer Bestrahlung mit Ionen bedingt durch die geringe Eindringtiefe des Strahls von einigen hundert Mikrometern nur oberflächennahe Bereiche hoch dotiert werden können, führt dies zu einer sehr ungleichmäßigen Dotierung dickerer Diamantfilme.^[123] Werden diese Filme anschließend vermahlen, sinkt die mittlere Dotierung in den einzelnen Nanopartikeln rapide, da eben viel undotiertes Material mitverarbeitet werden muss. Eine direkte Bestrahlung von Nanopartikeln erbringt jedoch auch nicht die gewünschten Ergebnisse, da hierbei die hohe eingebrachte Energiemenge durch das geringe Volumen der Nanopartikel nicht abgeleitet werden kann und somit sehr viel sp^3 - in sp^2 -Kohlenstoff umgewandelt wird.

Deshalb wurde in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Becher von der Universität Saarbrücken ein zweistufiger Mahlprozess untersucht. Hierbei wurde CVD-Diamantmaterial von Element Six (Korngröße $89.6 \mu\text{m}$, Schichtdicke 1 mm) mithilfe der Vibrationsmühle zunächst für zwei Stunden mit 5 mm -Stahlkugeln vermahlen. Es wurde eine durchschnittliche Korngröße im einstelligen Mikrometerbereich erreicht. Die erhaltenen Partikel wurden durch Rotationsbeschichtung (siehe Kapitel 4.1.3) in einer möglichst gleichmäßigen, im besten Fall monolagigen Schicht auf einen mit Iridium beschichteten Siliziumwafer aufgetragen. Die Iridiumbeschichtung war nötig, da es bei Vorversuchen zur Bestrahlung zu einer Reaktion der Diamantpartikel mit der Siliziumoberfläche kam und diese nicht mehr getrennt werden konnten. Die Substrate wurden mit $^{28}\text{Si}^{1+}$ bei einer Energie von 900 keV im RUBION/DTL in Bochum bestrahlt.

Die bestrahlten Diamantpartikel wurden mithilfe von Ultraschall vom Iridiumsubstrat entfernt. Dabei lösten sich auch kleinere Mengen Silizium und Iridium mit ab. Es wurde 29.9 mg bestrahlter Diamant gewonnen. Dieser wurde in der Vibrationsmühle für 6 h mit 3 mm -Stahlkugeln in Isopropanol vermahlen. Zusätzlich zur standardmäßig vorgenommenen Aufreinigung wurde die Reaktionsmischung noch in 10 M Kaliumhydroxidlösung unter Sieden zum Rückfluss erhitzt, um Siliziumverunreinigungen zu entfernen.

Abbildung **5.24a** zeigt die erhaltene Partikelgrößenverteilung. Die einzelnen Werte sind auch in Tabelle **5.19** angegeben.

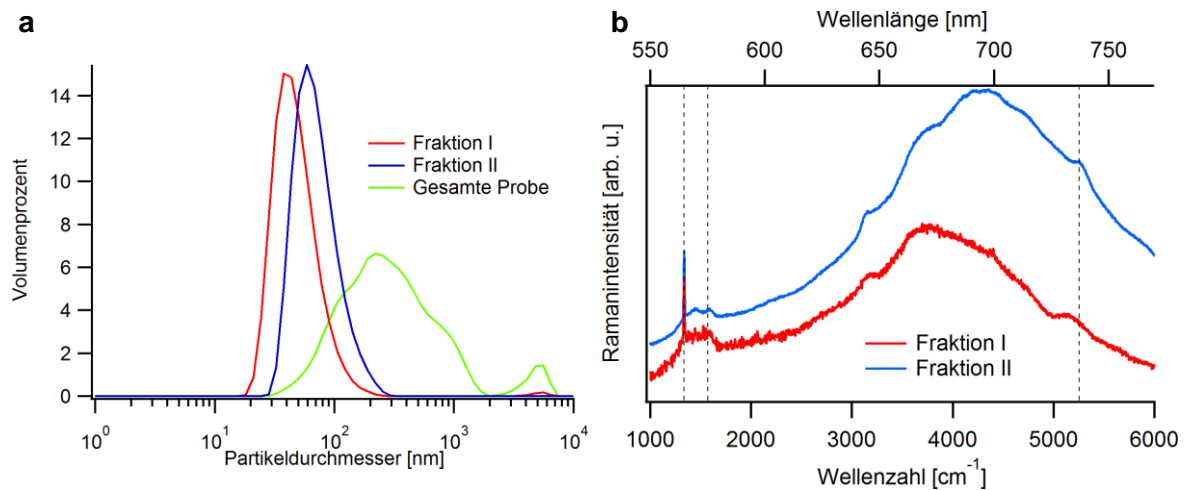


Abbildung 5.24: (a) Partikelgrößen nach der zweiten Vermahlung, dargestellt sind die kleinste, eine mittlere Fraktion sowie die Messung der Gesamprobe. (b) Photolumineszenz- und Ramanmessungen mit einem 532 nm-Laser. Neben den Kohlenstoffbanden bei 1332 cm^{-1} und 1560 cm^{-1} ist zusätzlich noch die für SiV-Zentren markante Photolumineszenzlinie bei 738 nm eingezeichnet.

Tabelle 5.19: Teilchengrößen nach zweifacher Vermahlung von CVD-Diamant.

Fraktionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Erste	28.9	44.7	82.2
Zweite	42.7	65.9	120.2
Gesamt	96.4	217.2	505.6

Es konnte in der ersten Fraktion eine mittlere Partikelgröße von 44.7 nm erreicht werden. Die gesamte Probe konnte auf eine mittlere Größe von 217.2 nm reduziert werden. Leider konnte keine höhere Konzentration an SiV-Defektzentren nachgewiesen werden. Im Raman-/Photolumineszenzspektrum in **Abbildung 5.24b**, welches durch die Spotgröße des Mikroskops einen Mittelwert über die Probe angibt, zeigt sich neben der sp^3 -Bande bei 1332 cm^{-1} und der sp^2 -Bande bei 1560 cm^{-1} nur eine kleine SiV-Bande. Diese ist im Vergleich zu einem einstufigen Mahlprozess, wie weiter oben gezeigt, ähnlich. Auch konnten Einzelmessungen, durchgeführt von Sarah Lindner aus dem Arbeitskreis Becher in Saarbrücken, keine bzw. keine erhöhte Anzahl an SiV-Zentren nachweisen. Die zweifache Vermahlung ist folglich kein geeignetes Verfahren zur Herstellung von Nanodiamantpartikeln mit einer höheren Konzentration an SiV-Defektzentren. Neben der geringen Ausbeute an Farbzentren wird zusätzlich eine erhöhte Verunreinigung durch Silizium und auch Iridium beobachtet, welches sich nicht mehr aus der Reaktionslösung entfernen lässt.

5.3 Vermahlung anderer Materialien

Im Rahmen von Kooperationsprojekten wurden die gewonnenen Erfahrungen im Bereich der Vermahlung von CVD-Diamanten auch auf andere Materialien übertragen.

5.3.1 HPHT-Diamant

Neben CVD- und Detonationsdiamanten wurden auch drei HPHT-Diamantproben vermahlen. Die Bearbeitung erfolgte analog zu der Bearbeitung von CVD-Diamant. 20.3 mg Typ IIa HPHT-Diamant wurden für 6 h in der Vibrationsmühle vermahlen. Es wurden 3 mm-Kugeln und 4 ml Isopropanol im 10 ml-Mahlbecher verwendet. Nach der Aufarbeitung und Trennung nach Größe konnten die in Abbildung 5.25a gezeigten Fraktionen gewonnen werden.

Insgesamt lieferte die Vermahlung die gewünschten Ergebnisse. Neben den erhaltenen Fraktionen mit kleinen Partikeln, wurde die gesamte Probe deutlich zerkleinert. Tabelle 5.20 zeigt, dass die mittlere Teilchengröße unter 300 nm liegt. Auch die Ramanspektren zeigen die Qualität der Probe. Wie in Abbildung 5.25b zu sehen ist, zeigt auch die kleinste Fraktion noch deutlich die sp^3 -Bande bei 1332 cm^{-1} .

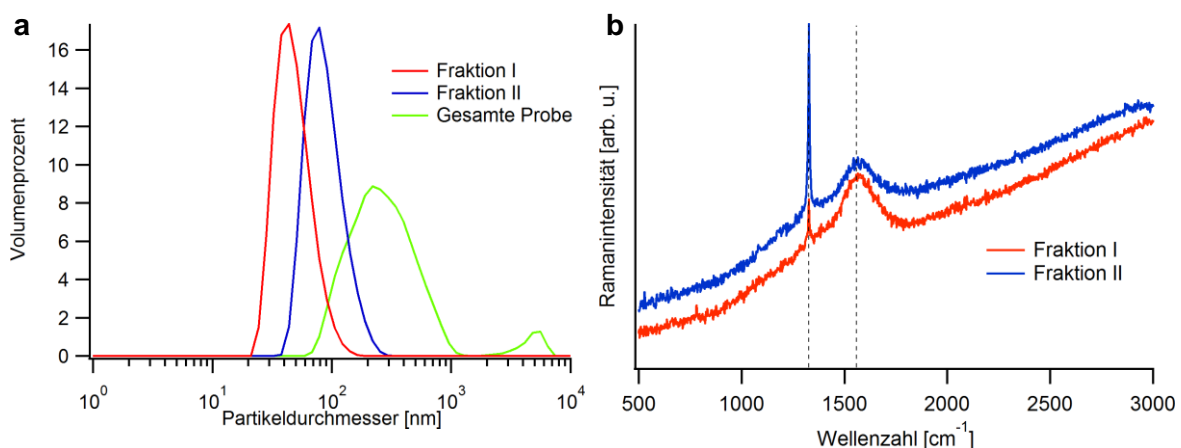


Abbildung 5.25: (a) Partikelgröße von undotiertem HPHT-Diamanten, dargestellt sind die kleinste, eine mittlere Fraktion sowie die Messung der Gesamtprobe. (b) Ramanmessungen mit einer Anregungswellenlänge von 445 nm. Sichtbar sind die Kohlenstoffbanden bei 1332 cm^{-1} und 1560 cm^{-1} .

Tabelle 5.20: Teilchengrößen für die Vermahlung von undotiertem HPHT-Diamant.

Fraktionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Erste	30.8	45.5	75.3
Zweite	55.8	82.6	138.6
Gesamt	120.4	262.8	684.4

Des Weiteren wurden auch Proben mit Stickstoff-Vakanz-Defekten vermahlen. Hierfür wurde HPHT-Diamant von Element Six verwendet, welcher mit 1 MeV und einer Elektronendichte von 10^{18} e/cm² bestrahlt wurde. Anschließend wurde die Probe für 2 h bei 800 °C Grad ausgeheizt.

Da es sich bei dem hier eingesetzten Material nicht wie bei CVD-Diamant um dünne Schichten handelte, wurde die Probe zunächst für 1 h mit einer 10 mm großen Stahlkugel zerkleinert. Anschließend wurde diese gegen 3 mm große Kugeln gewechselt. Die Probe (8 mg) wurde für 6 h mit Isopropanol als Lösemittel vermahlen. Die Partikel wurden aufgearbeitet und fraktioniert, die Größenverteilung der einzelnen Fraktionen lässt sich aus Abbildung 5.26a, sowie der Tabelle 5.21 entnehmen.

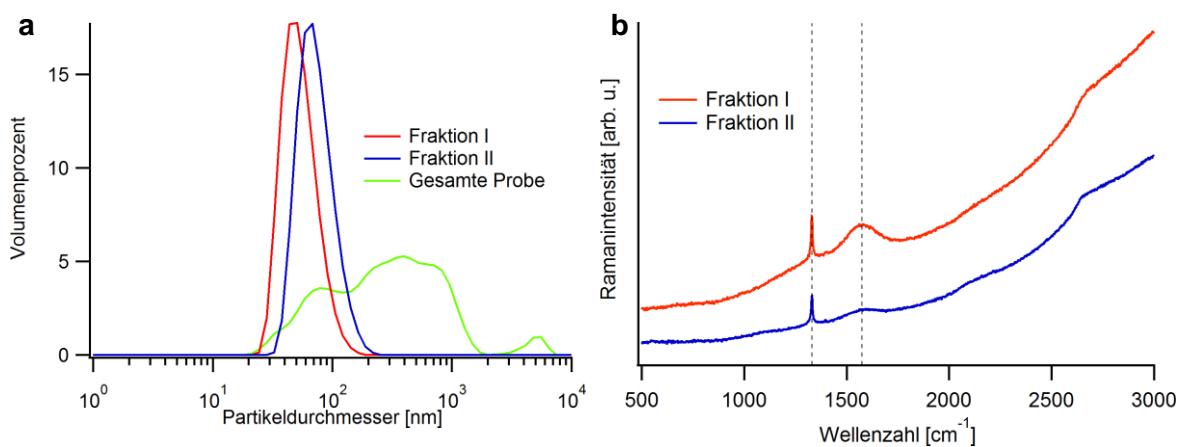


Abbildung 5.26: (a) Partikelgröße von NV-haltigem HPHT-Diamanten, dargestellt sind die kleinste, eine mittlere Fraktion sowie die Messung der Gesamtprobe. (b) Ramanspektren beider Fraktionen, angeregt mit einem 445 nm-Laser. Beide Fraktionen zeigen eine deutliche Diamantbande bei 1332 cm^{-1} , sowie eine sp^2 -Bande bei 1560 cm^{-1} .

Tabelle 5.21: Teilchengrößen nach der Vermahlung von NV-dotiertem HPHT- Diamanten.

Fraktionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Erste	35.0	51.0	82.6
Zweite	47.4	69.6	113.4
Gesamt	60.2	289.4	956

Abbildung 5.26b zeigt die entsprechenden Ramanspektren. Auch die kleinste Fraktion mit einem mittleren Durchmesser von ca. 50 nm zeigt eine sehr ausgeprägte Diamantbande bei 1332 cm^{-1} . Es wurde mit einer Anregungswellenlänge von 445 nm gemessen.

Auch bei der dritten Probe handelte es sich um einen mit 1 MeV und einer Elektronendichte von 10^{18} e/cm² bestrahlten HPHT-Diamant. Dieser wurde jedoch

zusätzlich mit 10 % ^{13}C angereichert. Die ^{13}C -Isotope waren jedoch nicht homogen verteilt. In Abbildung 5.27a lassen sich drei unterschiedliche Zonen optisch unterscheiden, die, wie in Abbildung 5.27b gezeigt, einen unterschiedlichen Gehalt an ^{13}C aufweisen. Im Ramanspektrum tritt hierfür eine Bande bei 1250 cm^{-1} auf. Die höchste Konzentration findet sich in den weiß getönten Bereichen, in den violett erscheinenden Bereichen findet sich noch eine erhöhte Konzentration, während sich in den grauen Bereichen keine ^{13}C -Isotope befinden.

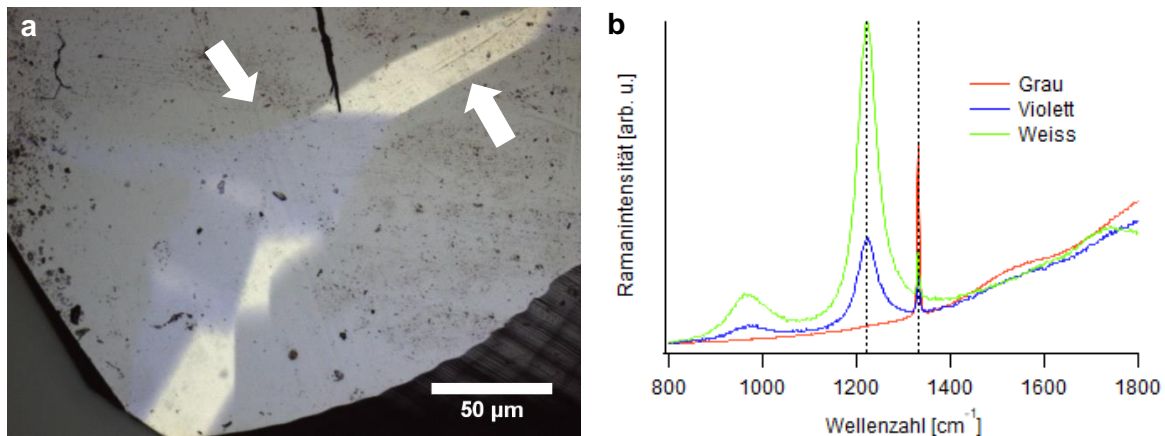


Abbildung 5.27: (a) 40fach vergrößerte Aufnahme des bestrahlten HTHP Diamantfilms. (b) Ramanmessungen mit einem 445 nm-Laser in den unterschiedlichen Zonen. Eine zusätzliche Bande bei 1250 cm^{-1} entsteht durch das ^{13}C -Isotop. Die mit * gekennzeichneten Banden bei 1100 cm^{-1} entstammen dem Glasuntergrund, auf dem gemessen wurde.

Der Diamant wurde in der Vibrationsmühle vermahlen. Hier wurde das Ausgangsmaterial (10 mg) zunächst 1 h mit einer 10 mm-Stahlkugel vermahlen, anschließend wurde diese Kugel gegen 3 mm-Kugeln getauscht und für weitere 6 h vermahlen. Als Lösemittel wurde Isopropanol verwendet.

Die Partikelgrößen der nach der Aufreinigung erhaltenen Fraktionen finden sich in Abbildung 5.28a und Tabelle 5.22. Durch die Vermahlung und die homogene Durchmischung der Probe wurde die Konzentration an ^{13}C stark verringert. Im Ramanspektrum in Abbildung 5.28b zeigen die beiden Fraktionen nur noch Banden bei 1332 cm^{-1} und bei 1560 cm^{-1} . Eine Bande bei 1250 cm^{-1} ist nicht mehr feststellbar.

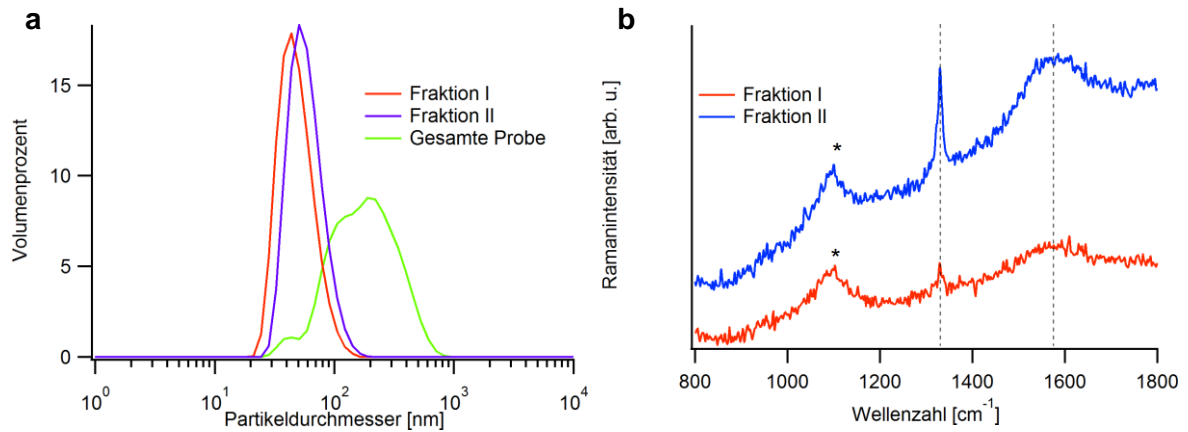


Abbildung 5.28: (a) Partikelgrößen der ^{13}C -Probe: dargestellt sind die kleinste, die mittlere Fraktion, sowie die Messung der Gesamtprobe. (b) Ramanspektren der beiden Fraktionen: die ^{13}C -Bande bei 1250 cm^{-1} ist verschwunden. Die mit * gekennzeichneten Banden entstammen dem Glasuntergrund, auf dem gemessen wurde.

Tabelle 5.22: Teilchengrößen der ^{13}C -HPHT-Probe.

Fraktionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Erste	35.0	51.0	82.6
Zweite	47.4	69.6	113.4
Gesamt	60.2	289.4	956.0

5.3.2 Siliciumcarbid

Für eine Kooperation mit dem Arbeitskreis Dyakonov aus der Physik der Universität Würzburg zum Thema Gitterdefekte in Halbleitern mit großer Bandlücke wurde dotiertes Siliciumcarbidmaterial in der Vibrationsmühle vermahlen. Dotierte SiC-Nanokristalle sind unter anderem wegen ihrer nicht toxischen Eigenschaften und ihrer nahinfraroten Absorption und photostabilen Emission im Bereich von 900 bis 1500 nm interessant. Sie finden zudem Einsatz als Kontrastmittel im medizinischen Bereich für bildgebende Verfahren in tiefer liegenden Gewebeschichten.^[124, 125]

Das bereitgestellte Material wurde mit dem Ziel hergestellt, eine niedrige Verunreinigung durch Stickstoff zu gewährleisten.^[126] Der Kristall wurde mit Neutronen bestrahlt, um Gitter-Fehlstellen zu erzeugen. 100 mg wurden mit 3 mm-Kugeln für 6 h in der Vibrationsmühle vermahlen, als Lösemittel wurde Isopropanol verwendet. Der Eisenabrieb wurde grob mit einem Magneten abgetrennt, verbliebene Reste mit verdünnter Salzsäure entfernt. Weiterhin wurden Verunreinigungen von Silizium mithilfe von 25 %-iger Tetraammoniumhydroxidlösung (TMAH) entfernt. Nach dem Waschen wurde mithilfe von wässriger Ammoniak-Lösung der pH-Wert auf 8.5 eingestellt. Dies diente zur Stabilisierung der Nanopartikel in Lösung. Wie Tabelle 5.23 und Abbildung 5.30a zeigen,

konnten verschiedene Fraktionen mit mittleren Teilchengrößen von 60 bis 600 nm erhalten werden.

Tabelle 5.23: Angabe der Teilchengrößen für die Vermahlung von Siliciumcarbid.

Fraktionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Erste	38.1	63.3	151.4
Zweite	65.1	99.8	178.2
Dritte	91.4	144.4	240.2
Vierte	127.6	237.8	441.0
Gesamt	373.0	649.0	1027.8

Es konnte mithilfe von Elektronenmikroskopieaufnahmen gezeigt werden, dass sich trotz der Vermahlung die kristalline Struktur in allen Proben erhalten hatte. Abbildung 5.29 zeigt exemplarisch Bilder der Fraktionen I und III sowie der gesamten Probe. Bei Fraktion I, der Probe mit den geringsten Partikeldurchmessern, wird die Schädigung des Kristallgitters durch die Vermahlung besonders deutlich. Abbildung 5.29f zeigt die hierdurch entstandenen amorphen Bereiche (i) und (iii) und Defektstellen (ii) im Gitter. Auch konnte durch weitergehende Untersuchungen im Arbeitskreis Dyakonov gezeigt werden, dass die Defektzentren auch nach der Vermahlung erhalten geblieben sind. In Abbildung 5.30b sind Photolumineszenz- und Ramanspektren der einzelnen Fraktionen gezeigt. In allen Fraktionen konnten im nahinfraroten Bereich luminiszente Siliziumdefekte nachgewiesen werden.

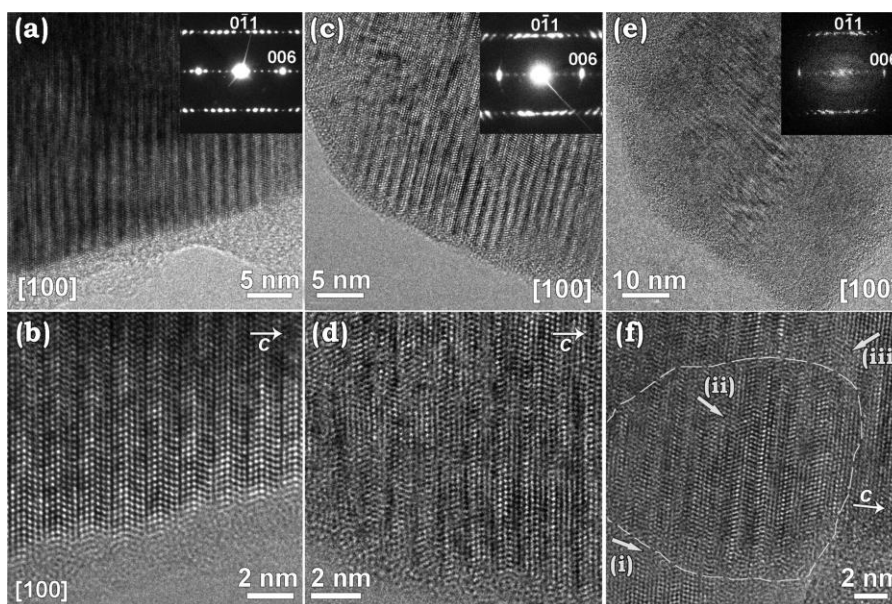


Abbildung 5.29: Hochauflösende TEM-Aufnahmen und Beugungsbilder (Inserts) der gesamten Probe (a) und (b), der Fraktion III (c) und (d), sowie von Fraktion I (e) und (f). Abbildung, mit freundlichen Genehmigung von American Physical Society entnommen aus Lit.^[126].

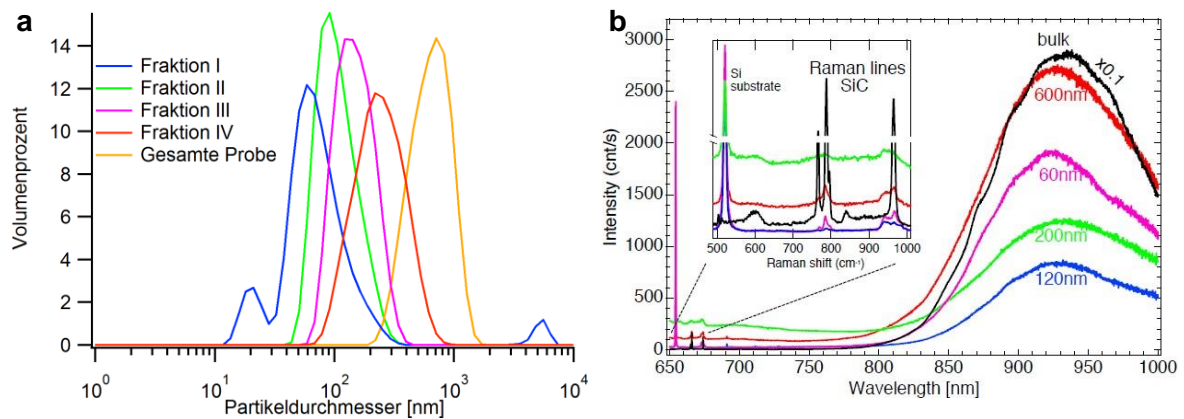


Abbildung 5.30: (a) Partikelgrößen der einzelnen Fraktionen sowie der gesamten Probe. (b) Photolumineszenz-/Ramanspektren der einzelnen Fraktionen bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm. Mit freundlicher Genehmigung von American Physical Society entnommen aus Lit. [126].

5.3.3 Rubin

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe Wegner vom Institut für angewandte Physik KIT in Karlsruhe wurde Rubin vermahlen. Hierbei sollten für erste Versuche möglichst kleine Partikel in einer stabilen Kolloidlösung erzeugt werden. Es wurde mikrometergroßes Rubinpulver, welches durch den Kooperationspartner bereitgestellt wurde, in der Vibrationsmühle vermahlen. Es wurde mit 3 mm Kugeln für 6 h gearbeitet, als Lösemittel wurde Isopropanol eingesetzt. Die Lösung wurde mit refluxierender Salzsäure aufgereinigt, um den Eisenabrieb zu entfernen. Es konnten, wie in Tabelle 5.24 gezeigt, nanoskalige Rubinpartikel generiert werden.

Tabelle 5.24: Angabe der Teilchengrößen für die Vermahlung von Rubin.

Fraktionen	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
Überstand	70.9	114.0	223.0
Gesamt	305.0	886.0	1480.0

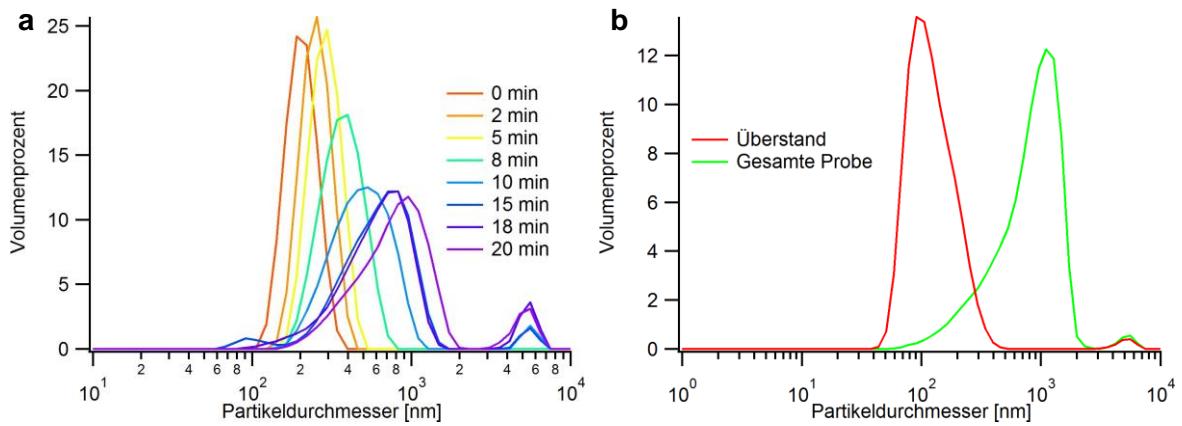


Abbildung 5.31: Vermahlung von Rubin. **(a)** Aggregation von 100 nm großen Partikeln in Wasser über 20 min. **(b)** Partikelgrößen des Überstandes und der Gesamten Probe in Ethanol.

Allerdings agglomerierten die Rubinnanopartikel in Wasser sehr schnell. Abbildung **5.31a** zeigt deutlich die zeitnah einsetzende Bildung von Agglomeraten. Erst durch einen Wechsel des Lösemittels zu Ethanol (siehe Abbildung **5.31b**) konnte eine stabile Lösung nanoskaliger Rubinpartikel erhalten werden.

6 Oxidative Funktionalisierung von Detonationsdiamanten

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Herstellung kolloidaler Lösungen von Detonationsdiamanten und Kohlenstoffnanozwiebeln. Im Rahmen der Zusammenarbeit mit dem Zentrum für Angewandte Energieforschung Bayern (ZAE) zur Einbettung von Diamant und Kohlenstoffnanozwiebeln in Kohlenstoff-Xerogele wurden maßgeschneiderte Materialien für die Herstellung von Kompositen erzeugt. Hierzu wurden Lösungen benötigt, die im alkalischen Milieu stabil sind, da die am ZAE etablierten Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Xerogelen auf der Sol-Gel Bildung mit alkalischen Katalysatoren beruhen. Bei Anwendung dieser vielfach erprobten Methoden kann die gewünschte Porengröße der Matrix im Voraus errechnet werden. Dies bringt für die Herstellung von Elektroden für Energiespeicheranwendungen weitreichende Vorteile, da von der Porengröße die zugängliche Oberfläche abhängt, welche eine wichtige Kenngröße in den zu entwickelnden Superkondensatoren darstellt.^[127]

Dieses Kapitel widmet sich daher der Untersuchung von Detonationsdiamanten und Kohlenstoffnanozwiebeln, deren Modifikation, sowie der Herstellung kolloidaler Lösungen welche bei unterschiedlichen pH-Werten stabil sind.

6.1 Herstellung stabiler kolloidaler Detonationsdiamantlösungen

6.1.1 Vorbehandlung von Detonationsdiamanten durch Luftoxidation

Zu Primärpartikeln vermahlene Detonationsdiamanten bilden in basischen, wässrigen Lösungen keine stabilen kolloidalen Lösungen. Verantwortlich hierfür sind die während der Herstellung und Aufreinigung aufgebrauchten inhomogenen funktionellen Gruppen. Daher ist eine Entfernung dieser Gruppen sowie eine erneute Funktionalisierung der Diamantoberfläche erforderlich. Ziel ist eine möglichst gleichmäßige und vollständige Oberflächenbehandlung. Hierfür wird idealerweise eine Behandlung mit einem gasförmigen Reaktanden angewendet, da die Durchdringung der eng zusammenliegenden Diamantaggregate so besser stattfindet als bei der Verwendung von Lösemitteln. Aus diesem Grund wurde eine oxidative Behandlung an Luftsauerstoff bei erhöhter Temperatur näher untersucht. Die Verwendung von Luftsauerstoff zur Oxidation wurde bereits mehrfach publiziert^[71, 72], wobei in diesen Berichten das Hauptaugenmerk auf Aufreinigung des Detonationsrußes lag.

Zur Optimierung der Oxidation wurden Tests unter Kontrolle durch thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt. Hierdurch sollte zunächst in kleinem Maßstab und mit hoher Genauigkeit beobachtet werden, welche Oxidationsdauern und Temperaturen nötig sind, wie viele Carboxylgruppen sich bilden, sowie welche Massenverluste durch die Oxidation zu erwarten sind. Eine genaue Beschreibung der Durchführung dieser Versuche findet sich in Kapitel 4.3.4.

Zunächst wurde die Auswirkung der Temperatur untersucht. Hierzu wurde Detonationsdiamant jeweils für eine Stunde unter Luftatmosphäre oxidiert. Die Experimente wurden, unter Berücksichtigung der bereits in der Literatur beschriebenen Experimente, in einem Temperaturbereich von 150 °C bis 500 °C durchgeführt.

Die Temperatur wurde in 25 K Grad Intervallen erhöht. Anschließend wurden die Proben mit der Diffuse-Reflektions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) untersucht. Hierdurch werden Veränderungen bei den auf der Oberfläche vorhandenen Gruppen sichtbar.

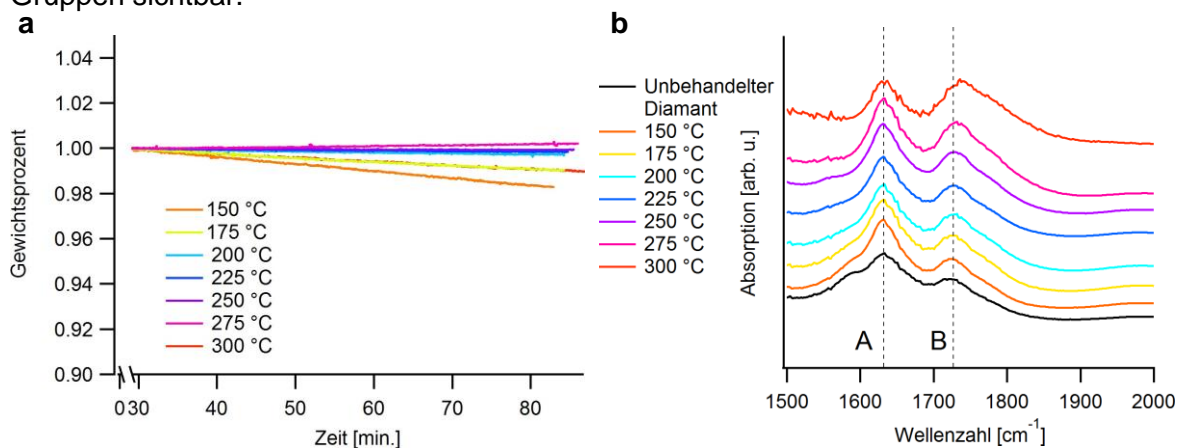


Abbildung 6.1: Oxidationsverhalten von Detonationsdiamant zwischen 150 und 275 °C Grad und einer Oxidationsdauer von jeweils einer Stunde. Die in der Legende angegebenen Zeiten der x-Achse stellt die Gesamtdauer des Versuchs inklusive Trocknungs und Aufheizphase dar. Dabei zeigen weder die (a) Kurvenverläufe der thermogravimetrischen Analyse, noch die (b) DRIFTS-Spektren der bearbeiteten Proben eine Veränderung durch die Behandlung.

Im Temperaturbereich von 150 bis 275 °C Grad kommt es, wie in Abbildung 6.1a gezeigt, zu keiner Reaktion des Luftsauerstoffs mit den Diamanten. Die beobachteten leichten Schwankungen stammen von unterschiedlichem thermischen Verhalten der verwendeten Mess- und Referenztiegel. Ebenso zeigen die in Abbildung 6.1b dargestellten Infrarotspektren keinerlei Veränderung.

Ab einer Temperatur von 325 °C lässt sich, wie in Abbildung 6.2a und Abbildung 6.2b gezeigt, eine Massenzunahme durch die Anlagerung von Sauerstoff erkennen.

Von 325 bis 400 °C ist dies ein langsam ablaufender Prozess, der mit steigender Temperatur zunehmend schneller wird. Der Graph zeigt deutlich, dass auf der

Diamantoberfläche verschieden aktive Reaktionsorte vorhanden sind, da bei niedrigeren Temperaturen weniger Sauerstoff angelagert wird als bei höheren. Im Bereich von 375 °C bis 425 °C kann eine maximale Aufnahme von 2.7 Gew.% an Sauerstoff erreicht werden. Diese Massenzunahme kann als Reaktion erster Ordnung angesehen werden, wobei die Anzahl der freien Reaktionsstellen auf der Oberfläche der Diamanten den geschwindigkeitsbestimmenden Faktor darstellen. In Abbildung 6.2c wird die Zeitabhängigkeit dieser Reaktion dargestellt.

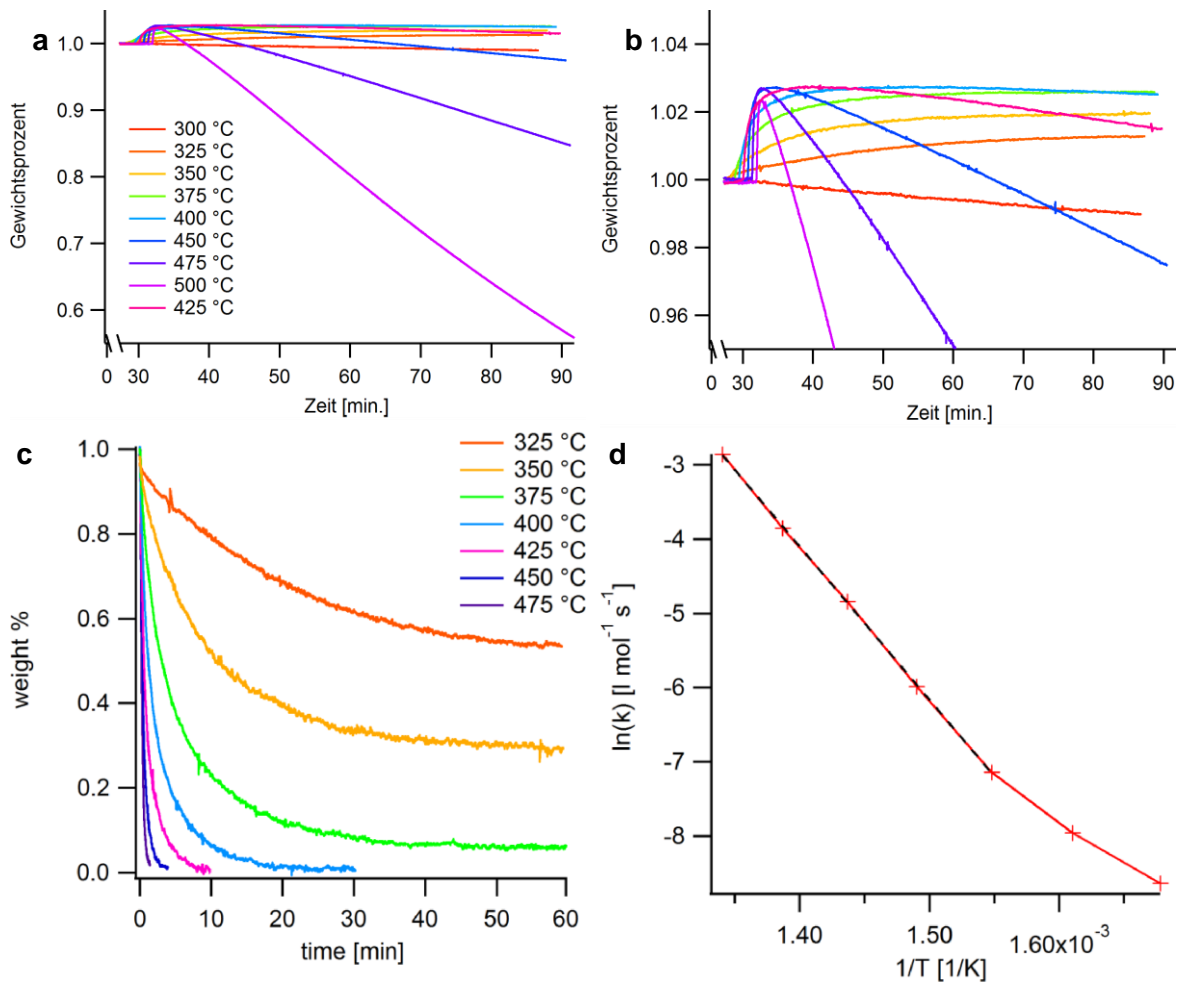


Abbildung 6.2: (a) Oxidationsverlauf von Detonationsdiamant zwischen 300 und 500 °C bei einer Oxidationsdauer von einer Stunde. (b) Vergrößerter Ausschnitt. Die in der Legende angegebenen Zeiten der x-Achse stellen die Gesamtdauer des Versuchs inklusive Trocknungs- und Aufheizphase dar. (c) Belegung offener Reaktionszentren auf der Diamantoberfläche im Temperaturbereich von 325-475 °C. (d) Für Temperaturen zwischen 375 bis 475 °C zeigt der Arrheniusgraph ein Verhalten erster Ordnung. Aus der linearen Gleichung wurde die Aktivierungsenergie mit 172 kJ mol⁻¹ bestimmt.

Die Graphen sind auf den Startpunkt normiert, an dem noch sämtliche Reaktionszentren unbesetzt sind. Mit Erreichen des Wertes 0 sind alle vorhandenen Reaktionszentren

belegt (2,7 Gew.% bezogen auf die Masse des Kohlenstoffs). Es wurde für jede Temperaturkurve unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt.

Aus dem Arrheniusgraphen in Abbildung **6.2d** wurde die Aktivierungsenergie bei Temperaturen zwischen 375 und 475 °C mit 172 kJ mol^{-1} bestimmt. Für diesen Temperaturbereich lässt sich die Temperaturabhängigkeit als Funktion von $\ln k$ ($1/T$) durch einen linearen Fit gut beschreiben. Bei niedrigeren Temperaturen ist dies nicht der Fall, Ursache hierfür sind die unterschiedlichen Mengen an angelagertem Sauerstoff. Erklären lässt sich dies mit den unterschiedlichen Oxidationstemperaturen von amorphem sowie sp^2 - und sp^3 -Kohlenstoff. Möglicherweise sind letztere erst bei höheren Temperaturen für Oxidationen zugänglich.^[72]

Bei höheren Temperaturen kommt es nach der anfänglichen Massenzunahme zu einem Massenverlust durch die Abspaltung von CO_2 . Dieser Prozess wird durch eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt. Bei 500 °C beträgt der Materialverlust der ursprünglich eingesetzten Probe circa 50 Prozent. Für eine praktikable und schnelle Oxidation bei möglichst wenig Materialverlust wurde deshalb 425 °C als optimale Temperatur ermittelt. Wie aus Abbildung **6.2b** ersichtlich, wird hier rasch, innerhalb von 15 min, das Maximum an Massenzunahme erreicht. Es wird also eine ausreichend reaktive Umgebung für die Oxidation geschaffen, bei nur langsamer Gewichtsabnahme. Diese ermittelte Temperatur liegt auch in dem in der Literatur angegebenen Temperaturbereich von 375-450 °C.^[72]

Die Menge der in Abbildung **6.2a** und Abbildung **6.2b** gezeigten Anlagerung von Sauerstoff ist ebenfalls temperaturabhängig.

Für einen optimalen Oxidationsverlauf wurde als nächstes die Oxidationsdauer variiert. Die Proben wurden bei 425 °C zwischen 3.5 min und 16 h oxidiert. Zur Analyse wurden die Proben mittels Infrarotspektroskopie untersucht.

Abbildung **6.3a** zeigt den isothermen Kurvenverlauf für verschiedene Oxidationsdauern von Detonationsdiamant. Es kommt zu einer uniformen, schnellen Massenzunahme durch Anlagerung von Sauerstoff, sowie zu einem linearen Massenverlust bei längerer Reaktionsdauer. In Abbildung **6.3b**, die den Reaktionsbeginn vergrößert darstellt, wird die hervorragende Reproduzierbarkeit deutlich. Sowohl die Massenzunahme durch Luftsauerstoff, als auch die Oxidationsrate ist bei allen Versuchen nahezu deckungsgleich. Aus der Zunahme der Masse kann nun die Oberflächenbelegung berechnet. Vereinfacht wurde angenommen, dass sich aus dem gebundenen Sauerstoff nur Carboxylgruppen bilden. Diese Annahme basiert auf Erkenntnissen aus der Literatur^[72]. In Tabelle **6.1** sind die ermittelten Oberflächenbelegungen abhängig von der Oxidationszeit dargestellt. Die durchschnittliche Oberflächenbelegung mit Carboxylgruppen liegt bei 0.874 mmol/g . Für

die Berechnung des Durchschnittswertes wurde der Messwert für 3.5 min nicht mit aufgenommen, da hier, wie aus dem Graphen ersichtlich, noch nicht das Maximum der Oberflächenbelegung erreicht wurde. Ebenfalls in Tabelle 6.1 angegeben sind die ermittelten Massenverluste, welche im Durchschnitt bei 1.9 % pro Stunde liegen. Um hier verlässliche Ergebnisse zu erhalten, wurden Messungen erst ab 2 h gewertet.

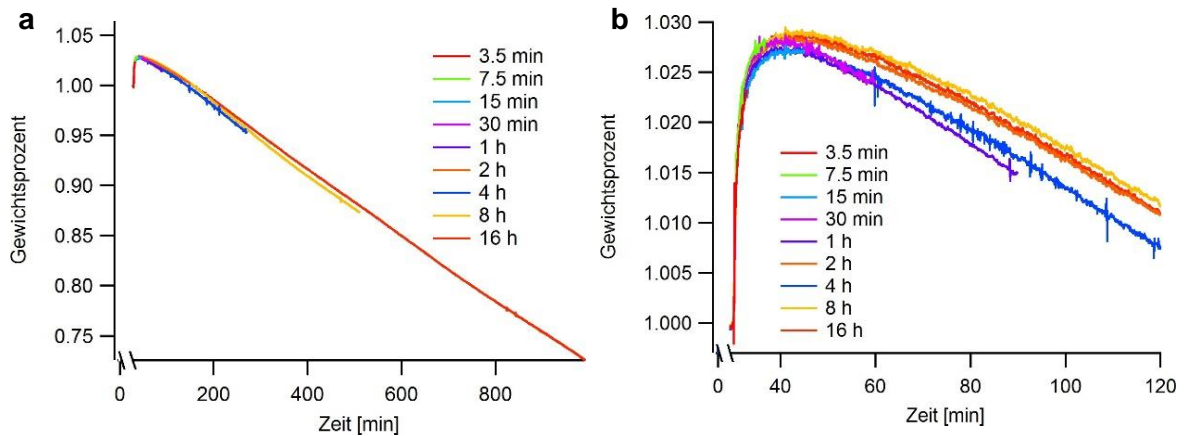


Abbildung 6.3: (a) Oxidationsverlauf für Detonationsdiamant bei 425 °C, für Oxidationsdauern von 3.5 min bis 16 h. (b) Vergrößerter Ausschnitt zum Zeitpunkt des Oxidationsbeginns. Die in der Legende angegebenen Zeiten der x-Achse stellen die Gesamtdauer des Versuchs inklusive Trocknungs- und Aufheizphase dar.

Tabelle 6.1: Tabellarische Angabe der Oberflächenbelegung mit der Annahme es handelt sich ausschließlich um Carboxylgruppen, bestimmt aus den thermogravimetrischen Daten sowie des Massenverlusts durch Oxidation.

Zeit	Oberflächenbeladung [mmol/g]	Oxidationsrate [mg/h]
3.5 min	0.729	-
7.5 min	0.882	-
15 min	0.857	-
30 min	0.892	-
1 h	0.858	-
2 h	0.898	0.016
4 h	0.774	0.021
8 h	0.921	0.020
16 h	0.909	0.019
Durchschnitt:	0.874±0.063	0.019±0.002

Um die Dauer, in der eine effektive Oxidation stattfindet, genauer eingrenzen zu können, wurde die Verschiebung der C=O-Bande untersucht. Abbildung 6.4a zeigt diese Verschiebung im zeitlichen Verlauf. Die intensive Streckschwingung liegt im Ausgangsmaterial bei circa 1725 cm^{-1} (Schwingung B). Durch die Anlagerung von Sauerstoff während der Oxidation verschiebt sich diese Bande zu höheren Wellenzahlen.

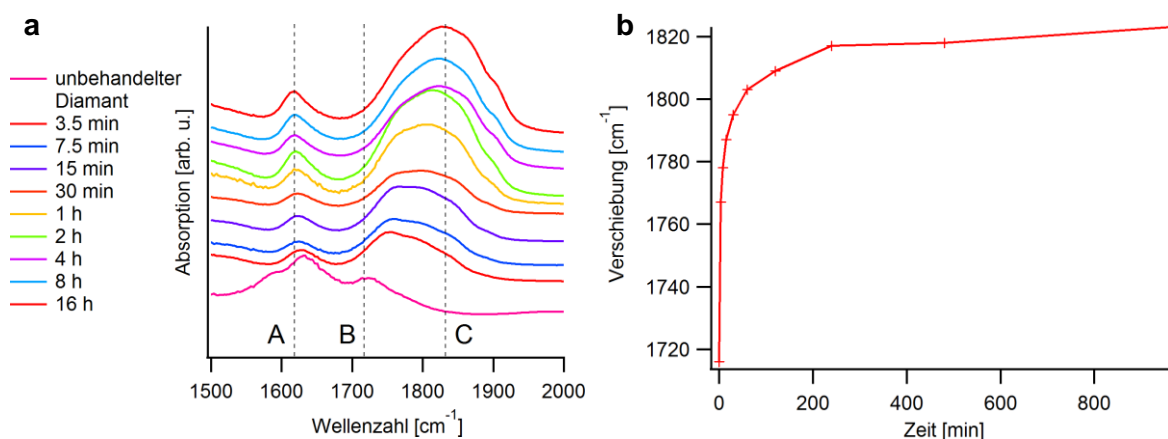


Abbildung 6.4: (a) Verschiebung der C=O-Bande über die Dauer der Oxidation von Detonationsdiamant bei $425\text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) Verschiebung des Maximums der C=O-Bande.

Es werden anhydridische Strukturen gebildet, deren Bande im Bereich von 1820 cm^{-1} (Schwingung C) erscheint.^[128] Es bildet sich zunächst eine breite Bande, was auf intermediäre Strukturen schließen lässt. Nach 2 bis 4 h liegen hauptsächlich anhydridische Gruppen vor.

Abbildung 6.4b belegt den quantitativen Verlauf dieser Bandenverschiebung während der Oxidation bei $425\text{ }^{\circ}\text{C}$. Deutlich erkennbar ist eine starke Verschiebung während der ersten 30 min, gefolgt von einer Abflachung der Kurve, bis nach 4 h nur noch eine marginale Verschiebung beobachtet werden kann. Der Kurvenverlauf gleicht dem aus Abbildung 2.13. Auch hier kann, analog zur Oxidation von verkohltem Zucker, davon ausgegangen werden, dass zunächst die Oberfläche der Aggregate schnell mit Carboxylgruppen besetzt wird, während sich die Anlagerung innerhalb der Agglomerate nur langsam vollzieht.^[107] Aus den gewonnenen Daten der thermogravimetrischen Analyse und Infrarotspektroskopie wird für die "optimale" Oxidation von Detonationsnanodiamant eine Dauer von 4 h gewählt.

Um Verfälschungen der Messwerte durch bereits auf der Diamantoberfläche vorhandene Carboxylgruppen ausschließen zu können, wurde die Messreihe mit graphitiserten Detonationsdiamanten wiederholt. Der Diamant wurde zunächst bei $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum für 2 h behandelt. Hierdurch wurden die vorhandenen Oberflächengruppen entfernt. Im IR-Spektrum, siehe Abbildung 6.5a, fehlt im Gegensatz zum Ursprungsdiamant folglich

unter anderem die C=O-Bande bei 1725 cm^{-1} (Linie B). Das erhaltene Material wurde nun isotherm bei 425 °C in der TGA unterschiedlich lange oxidiert.

Es zeigt sich, dass die Messergebnisse beim Oxidieren des graphitisierten Diamants denen des unbehandelten Diamants entsprechen. Nahezu gleich ist auch die Verschiebung der C=O-Bande, gezeigt in Abbildung 6.5b als Startpunkt ist die Lage der C=O-Bande von unbehandeltem Diamant eingezeichnet (grauer Messpunkt).

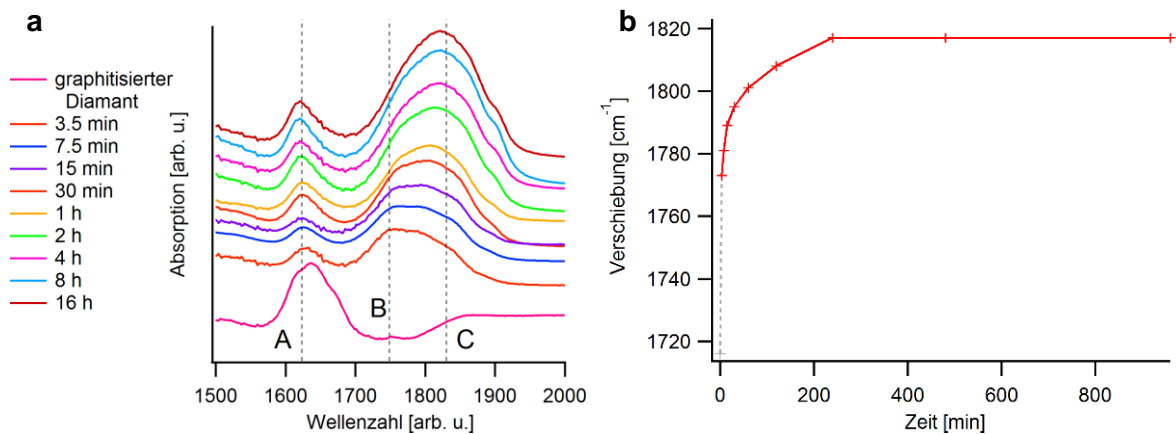


Abbildung 6.5: (a) FTIR-Spektren von graphitisiertem Detonationsdiamant bei 425 °C oxidiert. (b) Quantitative Verschiebung der C=O-Bande für graphitisierten Detonationsdiamant bei 425 °C .

Tabelle 6.2: Tabellarische Angabe der Oberflächenbelegung mit der Annahme es handelt sich ausschließlich um Carboxylgruppen, sowie der Massenverlust durch Oxidation an graphitisiertem Diamant.

Zeit	Oberflächenbeladung [mmol/g]	Oxidationsrate [mg/h]
3.5 min	0.696	-
7.5 min	0.872	-
15 min	0.631	-
30 min	0.946	-
1 h	0.893	-
2 h	0.886	0.018
4 h	0.914	0.019
8 h	0.895	0.020
16 h	0.933	0.020
Durchschnitt:	0.871 ± 0.106	0.019 ± 0.001

Auch die berechnete Oberflächenbelegung und die Oxidationsrate (siehe

Tabelle 6.2) stimmen mit denen des unbehandelten Materials überein. Die durchschnittliche Belegung beträgt 0.871 mmol/g und der durchschnittliche Massenverlust 19 mg/h pro eingesetztem Gramm Material.

Durch die nahezu identischen Werte kann eine Beeinflussung der Werte durch bereits auf dem Diamant vorhandene Carboxylgruppen ausgeschlossen werden. Vorhandene Carboxylgruppen werden vermutlich während der Aufheizphase im Stickstoffstrom entfernt.

Untersuchung der Proben mithilfe der Böhmtitration

Die aus den Daten der thermogravimetrischen Analyse bestimmten theoretischen Oberflächenbelegungen wurden mit Werten verglichen, die mithilfe der Böhmtitration gewonnen wurden. Bei dieser Messmethode kann auch die Art der Oberflächenbelegung bestimmt werden. So kann ermittelt werden, ob sich neben Carboxylgruppen noch andere funktionelle Gruppen bilden. Die Durchführung der Versuche ist in Kapitel 4.3.2 beschrieben.

Tabelle 6.3: Vergleich der Oberflächenbelegungen gemessen mit verschiedenen Messmethoden.

	funktionelle Gruppen TGA [mmol/g]	funktionelle Gruppen Böhmtitration [mmol/g]
oxidiertes Detonationsdiamant	0.874±0.063	0.619±0.161
graphitisierter und anschließend oxidiertes Detonationsdiamant	0.871±0.106	0.547±0.229

Da durch die Thermogravimetrie nur ein Wert für alle gebildeten Oberflächengruppen ermittelt werden und keine Aussage darüber getroffen werden kann, um welche Gruppen es sich genau handelt, wurden für einen Vergleich die in der Böhmtitration getrennt erfassten funktionellen Gruppen zusammengezählt. Dies ist in Tabelle 6.3 gezeigt. Die ermittelten Werte sind beide in erwartungsgemäßen Größenordnungen und hinreichend genau, eine genaue Übereinstimmung kann bedingt durch die unterschiedlichen Messverfahren nicht erreicht werden. Insbesondere werden durch die Böhmtitration nicht alle sauerstoffhaltigen Gruppen erfasst.

Durch die thermogravimetrische Analyse werden gemeinhin höhere Werte ermittelt, als durch die Böhmtitration. Eine naheliegende Fehlerquelle im Falle der Böhmtitration, die zu

einem niedrigeren Ergebnis führt, sind, neben der mehrstufigen Titration, Agglomerate, in deren Innerem funktionelle Gruppen eingekapselt sind und die somit nicht mit der eingesetzten Base reagieren können.

Für eine genauere Betrachtung der funktionellen Oberflächengruppen sind in Tabelle 6.4 die Ergebnisse für das Startmaterial, den graphitisierten Diamanten sowie die beiden oxidierten Diamantmaterialien zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Oxidation kaum Einfluss auf die Menge der Phenol- oder Lactongruppen hat.

Tabelle 6.4: Tabellarische Angabe der Menge und Art von Oberflächengruppen verschiedener oberflächenmodifizierter Detonationsdiamanten, bestimmt mithilfe der Böhmtitration.

	Phenolgruppen [mmol/g]	Lactongruppen [mmol/g]	Carboxylgruppen [mmol/g]
Detonationsdiamant	0.043±0.098	-0.045*±0.040	0.221±0.013
graphitisierter Detonationsdiamant	0.134±0.016	-0.034*±0.093	-0.055±0.057*
oxidierter Detonationsdiamant	0.083±0.026	0.040±0.026	0.496±0.109
graph. u. ox. Detonationsdiamant	0.071±0.110	0.019±0.056	0.457±0.063

*negative Werte in der Böhmtitration treten bei sehr geringen tatsächlichen Mengen der entsprechenden Gruppen auf und sind im Subtraktionsverfahren begründet.

Sie sind nur in geringer Anzahl auf der Oberfläche vorhanden und ihre Menge verändert sich auch durch die verschiedenen Behandlungen kaum.

Eine starke Veränderung zeigt sich dagegen bei der Anzahl der Carboxylgruppen. Die Oberflächenbelegung des Ausgangsmaterials beträgt 0.221 mmol/g. Diese Menge kann durch die Luftoxidation bei 425 °C mehr als verdoppelt werden (0.496 mmol/g).

Beim graphitisierten Diamant sind keine Säuregruppen vorhanden, durch das Ausheizen im Vakuum wurden sie vollständig entfernt. Es bilden sich mit 0.457 mmol/g ähnlich viele Carboxylgruppen, wie bei der direkten Verwendung des Ausgangsmaterials. Der zusätzliche Schritt der Graphitisierung bietet also keine Vorteile bei der Erzeugung von Carboxylgruppen auf der Oberfläche.

Mithilfe der Böhmtitration konnten die aus den Daten der thermogravimetrischen Analyse ermittelten Oberflächenbelegung der oxidierten Detonationsdiamanten bestätigt werden.

Auch konnte gezeigt werden, dass es sich eindeutig zu einem erheblichen Teil um Carboxylgruppen handelt.

6.1.2 Deagglomeration von oxidierten Detonationsdiamanten

Um nanoskalige Primärpartikel zu erhalten, müssen die Agglomerate aufgebrochen werden. Für Detonationsdiamanten ist bereits ein Verfahren etabliert^[74, 129], hier wird eine Rührwerkskugelmühle zur Deagglomeration eingesetzt.

Es soll nun untersucht werden, ob sich dieses Verfahren auch zur Bearbeitung von oxidiertem Detonationsdiamant eignet.

Wichtigster Parameter für die Deagglomeration von oxidierten Detonationsdiamanten ist der pH-Wert. Stabile Lösungen lassen sich nur in einem basischen Milieu herstellen. Das genaue Verhalten dieser kolloidalen Lösungen wird in Kapitel 6.1.3 ausführlich vorgestellt. Das oxidierte Diamantpulver wird beim Dispergieren im Ultraschallbad zunächst mit Ammoniumhydroxidlösung von einem initialen pH-Wert von 2-3 auf einen Wert von ca. 9 gebracht. Der pH-Wert muss während der Vermahlung ständig kontrolliert werden, da durch das Aufbrechen der Aggregate, vorher nicht benetzte Oberflächen in Kontakt mit dem Solvens kommen und so der pH-Wert kontinuierlich fällt. Dabei kann es bei zu starken abrupten pH-Wert Veränderungen zu einer Reaggregation der Partikel kommen.

Für erste Tests wurden zunächst die gleichen Parameter gewählt wie für unbehandelten Diamant.^[122] Die Reaktionslösung wurde in die Mahlkammer gegeben und bei 4000 upm vermahlen. Es wurden alle 15 min Proben genommen und die Teilchengröße mittels der dynamischen Lichtstreuung bestimmt.

Schon nach wenigen Minuten reduziert sich die durchschnittliche Partikelgröße deutlich. Es wird eine mittlere Partikelgröße von 8 nm erreicht, der D90-Wert liegt bei 12 nm. Es konnte also die gesamte Probe quantitativ zu einem stabilen Kolloid vermahlen werden.

Eine Optimierung des Mahlprozesses mit Ammoniumhydroxid als Base wurde jedoch nicht weiterverfolgt und in den folgenden Versuchen der pH-Wert mit 1 M Natriumcarbonatlösung auf 9-10 eingestellt. Mit den gleichen Parametern, wie bei der Vermahlung mit Ammoniumhydroxidlösung, konnten die entsprechenden Ergebnisse in Bezug auf die Teilchengröße erzielt werden. Die Base wurde gewechselt, da sich beim Einbringen in die Polymermatrix in den weiteren Prozessen im Rahmen des Forschungsprojekts die Verwendung von Natriumcarbonat als geeigneter herausgestellt hat. Natriumcarbonat wird im Sol-Gel-Prozess zur Gelierung als basischer Katalysator zugesetzt, durch Zugabe der basischen, Na₂CO₃-haltigen Kolloidlösung im Gelierprozess kann dies nun entfallen.

Als nächstes fanden genauere Untersuchungen zu den erreichbaren Teilchengrößen in Abhängigkeit von der Mahlgeschwindigkeit statt. Hierzu wurden kleinere Mengen an oxidierten Diamanten in der Rührwerkskugelmühle bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten vermahlen. Alle 15 min wurde eine Probe entnommen und die Teilchengröße gemessen.

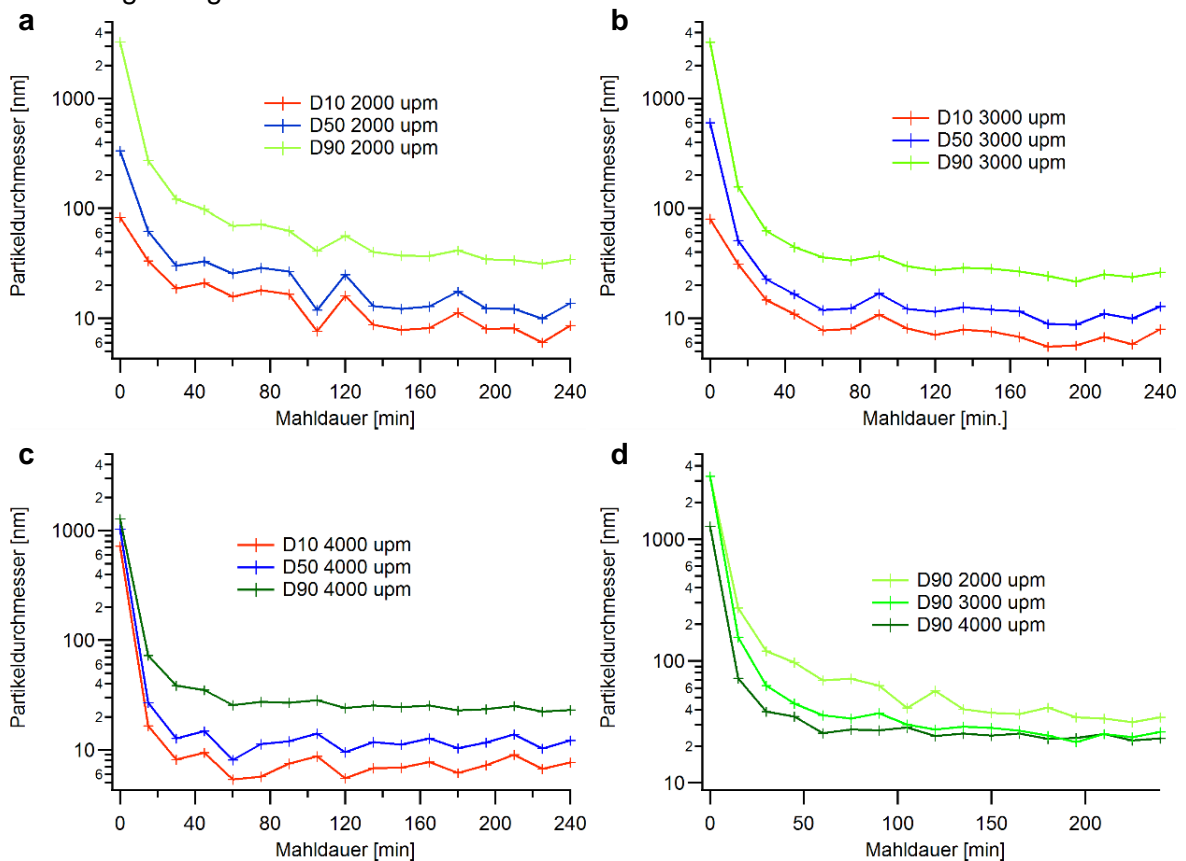


Abbildung 6.6: Partikelgröße der Kolloidlösung aus oxidiertem Detonationsdiamant. Es wurde mit Geschwindigkeiten von **(a)** 2000 upm, **(b)** 3000 upm und **(c)** 4000 upm vermahlen. **(d)** Vergleich der D90 Werte der unterschiedlichen Turbinengeschwindigkeiten.

Abbildung 6.6a zeigt die Veränderung der Partikelgröße bei einer Geschwindigkeit von 2000 upm über eine Zeit von 2 h. Die D10- und D50-Werte zeigen, dass schon bei der Vorbehandlung im Ultraschallbad einige Diamanten deagglomeriert werden, allerdings nicht quantitativ. Nach 30 min Behandlung weist die Hälfte der Partikel eine Größe von unter 30 nm auf. Danach verlangsamt sich die Deagglomeration.

Einen ähnlichen Kurvenverlauf zeigen die für eine quantitative Vermahlung zu betrachtenden D90-Werte. In den ersten 30 min kommt es zu einer signifikanten Verkleinerung, alle Aggregate werden auf deutlich unter 150 nm zerkleinert. Nach 60 min reduziert sich die Teilchengröße nochmals auf deutlich unter 100 nm. In der nächsten Stunde sinkt die Größe nun langsam auf eine Endgröße von ca. 36 nm. Hier kann die

Vermahlung eigentlich beendet werden, da in den darauffolgenden 2 h keine weitere Zerkleinerung mehr stattfindet.

Für Geschwindigkeiten von 3000 upm und 4000 upm wurden gleichartige Versuche durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die erhöhte Geschwindigkeit auf die D10- und D50-Werte der Partikelgrößenverteilung so gut wie keine Auswirkungen hat. Abbildung **6.6b** und Abbildung **6.6c** zeigen die zeitliche Veränderung der Partikelgrößen bei 3000, beziehungsweise 4000 upm. Die Zerkleinerung wird durch die erhöhte Geschwindigkeit signifikant beschleunigt. Deutlich erkennbare Unterschiede treten nur bei den D90-Werten auf, diese sind in Abbildung **6.6d** dargestellt. Bei 3000 upm wird nach 30 min ein D90-Wert deutlich unter 100 nm, bei 4000 upm unter 50 nm erreicht. Nach 120 min ist bei einer Geschwindigkeit von 3000 upm die Endgröße erreicht. Ein effektives Zerkleinern findet darüber hinaus nicht mehr statt. Der zeitliche Verlauf gleicht der Vermahlung bei 2000 upm, allerdings ist die erreichbare Größe mit 25 nm deutlich kleiner. Erhöht man die Geschwindigkeit auf 4000 upm, so erhält man keine weitere Verkleinerung der Partikel. Allerdings wird die minimal erreichbare Endgröße wesentlich schneller erreicht, so liegt schon nach 60 min eine Endgröße von 25 nm vor. Diese Information ist wichtig, um durch eine kurze Beanspruchung der Proben eine möglichst geringe Bildung von sp^2 -Kohlenstoff, sowie eine geringe Verunreinigung durch Zirkoniumdioxid zu erreichen, was in Kapitel 6.1.4 eingehender besprochen wird.

Es konnte gezeigt werden, dass sich oxidiertes Detonationsdiamant, bei richtiger Wahl der Parameter, mithilfe der Rührwerkskugelmühle ebenso deagglomerieren lässt wie unbehandelter Detonationsdiamant. Es konnten hierdurch im basischen Milieu stabile, nanoskalige Kolloidlösungen hergestellt werden.

6.1.3 Verhalten in wässrigen Lösungen

Die hergestellten kolloidalen Lösungen wurden auf ihre Stabilität getestet. Speziell die Reaktion auf Änderungen des pH-Wertes war für die weitere Verwendung von Interesse. Die Lösungen aus oxidierten Detonationsdiamanten wurden mithilfe der dynamischen Lichtstreuung untersucht. Um die Ergebnisse einordnen zu können, wurden die Versuche zunächst mit Detonationsdiamanten durchgeführt.

Augenmerk wurde hier besonders auf die Abhängigkeit der Teilchengröße vom pH-Wert gelegt.

6.1.3.1 Unbehandelter Detonationsdiamant

In Vorversuchen wurde zunächst überprüft, ob die gemessenen Teilchengrößen konzentrationsabhängig sind. Dies ist für spätere pH-Titrationen wichtig, um den Einfluss der Verdünnung auf die Partikelgröße ausschließen zu können. Hierfür wurde, wie in Abbildung 6.7a gezeigt, ein Konzentrationsbereich von 6.25 bis 0.1 g/l untersucht. Aus den Messreihen ergibt sich, dass es nur zu einer leichten Vergrößerung der gemessenen Partikelgrößen kommt. Der Grund für diese scheinbare leichte Zunahme ist technisch bedingt: die zunehmende Verdünnung führt zu seltener werdende Mehrfachstreuung in der DLS. Bei höheren Konzentrationen kann es vorkommen, dass mehrere größere Partikel sich in den Einstrahlbereich des Lasers schieben. Hierdurch kommt es zu einer schnelleren Schwankung der Streulichtintensität, in der Berechnung erscheinen diese Partikel nun kleiner.^[33]

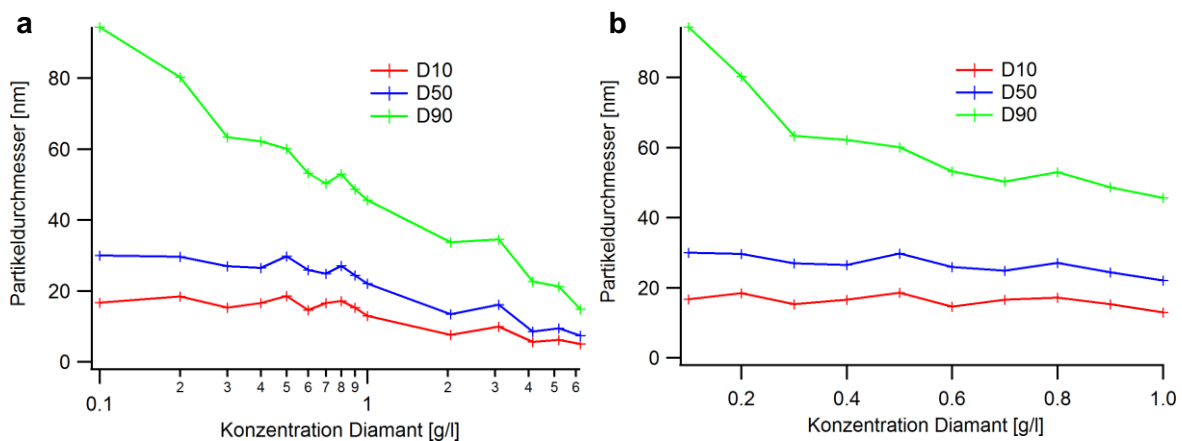


Abbildung 6.7: Partikelgrößen in einer Verdünnungsreihe von (a) 6.25 g/l bis 0.1 g/l (b) Vergrößerter Ausschnitt des relevanten Bereichs von 1.0 g/l bis 0.1 g/l.

Abbildung 6.7b zeigt eine Vergrößerung der Verdünnungsreihe im Ausschnitt 1 bis 0.1 g/l, in diesem Bereich wurden auch alle folgenden Messungen durchgeführt. Der Bereich wurde gewählt, da eine geringe Materialmenge genügt und auch am Endpunkt der Titration die Lösung noch konzentriert genug ist, um mit der angewandten Messmethode reproduzierbare Werte zu liefern. Die D10- und D50-Werte sind über den gesamten Bereich stabil und verändern sich im ausgewählten Bereich nicht signifikant. Lediglich der D90-Wert steigt langsam und im Bereich von 0.3 bis 0.1 g/l dann sprunghaft an. Dies kann durch die sehr starke Verdünnung verursacht werden, da durch die niedrige Konzentration schon wenige große Partikel einen starken Einfluss auf die gemessenen Werte haben. Für diese Verdünnungsreihe wurden ebenfalls ζ -Potentialmessungen durchgeführt (siehe Abbildung 6.8a). Auch hier besitzt die Verdünnung keinen Einfluss auf die gemessenen

Werte. Das ζ -Potential bleibt sehr stabil und die Schwankungen im relevanten Bereich liegen bei etwa 6 mV (siehe Abbildung 6.8b).

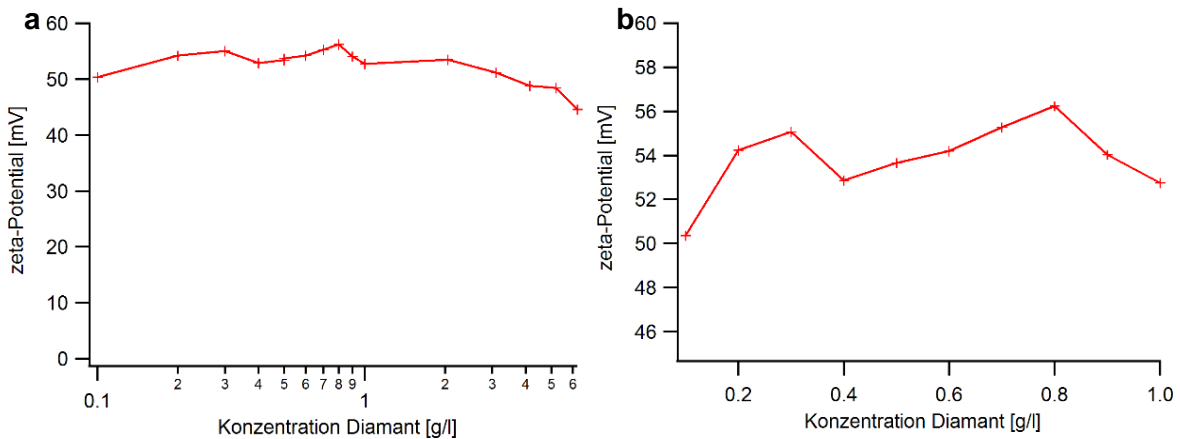


Abbildung 6.8: (a) ζ -Potential in einer Verdünnungsreihe von 6.25 g/l bis 0.1 g/l (b) Vergrößerter Ausschnitt des relevanten Bereichs von 1.0 g/l bis 0.1 g/l.

Nachfolgend wurde die pH-Abhängigkeit der Teilchengröße in der Diamantsuspension untersucht. Hierzu wurde vom ursprünglichen pH-Wert der Lösung (5.5) mit 0.1 M Salzsäure und Natriumhydroxid in saure, beziehungsweise basische Richtung titriert. Abbildung 6.9a zeigt die Partikelgröße. Im pH-Bereich von 3 bis 6.5 verändert sich die Größe nicht. Dies ist folglich der optimale pH-Bereich für die Stabilität der kolloidalen Lösung.

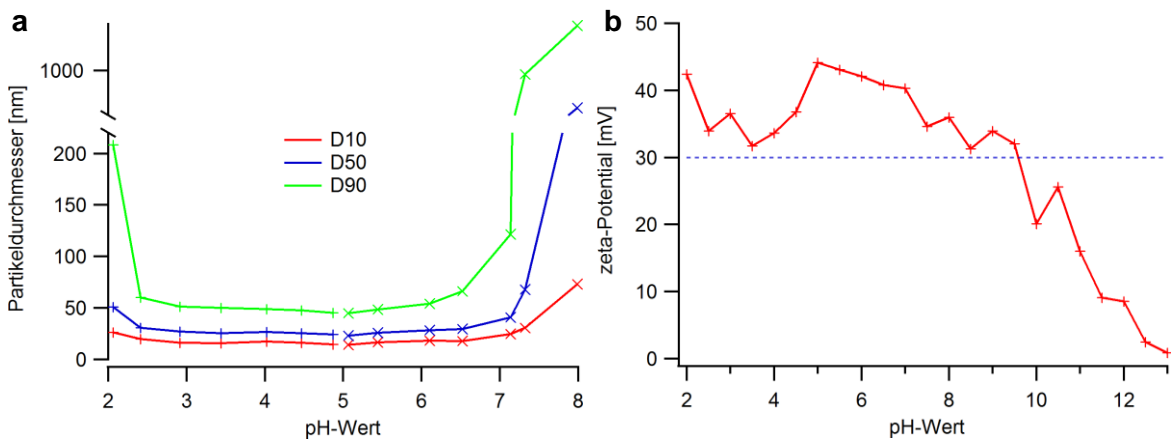


Abbildung 6.9: (a) Partikelgrößenmessung in wässriger Suspension in Abhängigkeit vom pH-Wert. (b) ζ -Potentialmessungen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Hilfslinie bei 30 mV grenzt den Bereich hoher kolloidaler Stabilität nach unten ab.

Bei einem pH-Wert von 2.5 bis 3 sowie 6.5 bis 7 setzt die Agglomeration ein. Der D10- und D50-Wert ändert sich jeweils kaum, es sind also noch genügend kleine Partikel vorhanden. Allerdings steigt der D90-Wert stark an. Es ist daher davon auszugehen, dass die kleinen Partikel sehr stabil sind und sich zunächst nur die größeren Partikel, die durch

ihre im Verhältnis geringere Oberfläche schlechter stabilisiert werden können, zusammenlagern. Außerhalb dieses pH-Bereichs agglomeriert die Suspension vollständig und schlagartig. Aufgrund der massiven Agglomeration und der daraus resultierenden Sedimentation sind die gemessenen Werte nur bedingt aussagekräftig.

Abbildung 6.9b zeigt den Verlauf des ζ -Potentials in Abhängigkeit vom pH-Wert. Auch im basischen Bereich kann noch für relativ hohe pH-Werte ein stabiles ζ -Potential von über 30 mV gemessen werden, obwohl durch Agglomeration keine Partikel mehr in der Messkammer verblieben sind. Ursache für diesen Artefakt ist eine starke Bandenverbreiterung während der Agglomeration. Die Halbwertsbreite erhöht sich von einigen mV auf bis zu 100 mV. Hierdurch verlieren die gemessenen ζ -Potentialwerte ihre Relevanz.

6.1.3.2 Oxidierter Detonationsdiamant

Die Titration von oxidierten Detonationsdiamanten wurde analog zur Titration von unbehandelten Detonationsdiamanten durchgeführt. Neben der pH-Stabilität im Allgemeinen wurde untersucht, ob es einen Unterschied in der Stabilität der Lösung gibt, wenn Natriumcarbonat oder Ammoniumhydroxid zur Stabilisierung verwendet werden. Dies ist, wie schon erwähnt, für die spätere Verwendung im Projektverbund mit dem ZAE Bayern von Bedeutung.

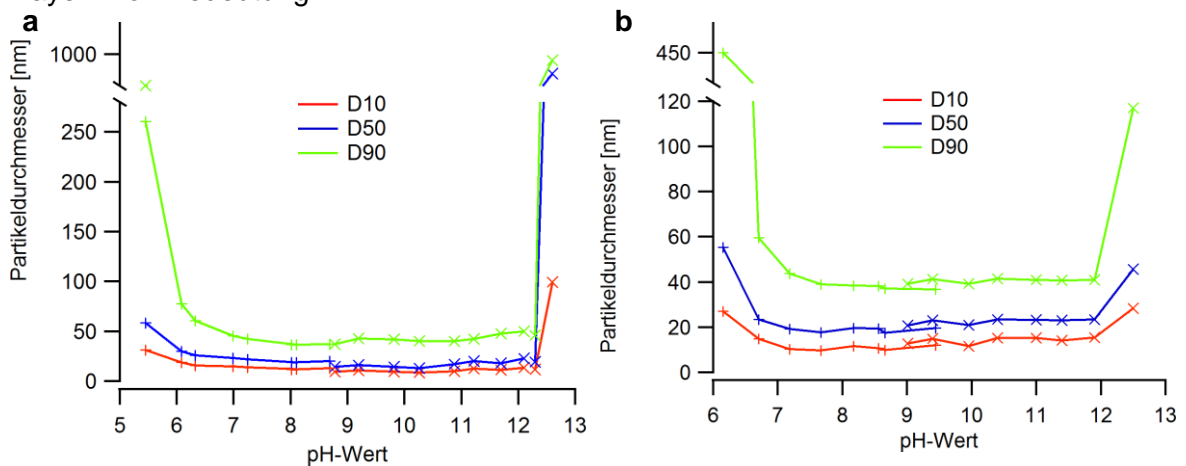


Abbildung 6.10: Partikelgrößenmessung an oxidierten Diamanten in Abhängigkeit vom pH-Wert (a) stabilisiert mit Ammoniumhydroxid, (b) stabilisiert mit Natriumcarbonat.

Die oxidierten Detonationsdiamanten zeigen, unabhängig von der verwendeten Base, eine sehr gute Stabilität im basischen Milieu. In Abbildung 6.10 werden die beiden Titrations gegenübergestellt. Abbildung 6.10a zeigt die Titration von mit Ammoniumhydroxid stabilisierter Lösung, Abbildung 6.10b die Ergebnisse für die mit Natriumcarbonat stabilisierte Lösung. Von pH 7 bis hin zu einem pH-Wert von 12 sind beide Lösungen sehr

stabil, es kommt zu keinerlei Agglomeration. Im leicht sauren sind beide Proben noch bis zu einem pH-Wert von 6.5 stabil, zeigen jedoch schon leichte Agglomeration. Wird der pH-Wert weiter gesenkt, kommt es zu einer sofortigen und nahezu vollständigen Agglomeration und anschließender Sedimentation.

Beide Titrations ähneln sich stark, es gibt keine signifikanten Unterschiede zwischen den eingesetzten Basen. Daher ist anzunehmen, dass weniger die eingesetzten Ionen, sondern vielmehr der pH-Wert die Stabilität der Diamantpartikel bestimmt.

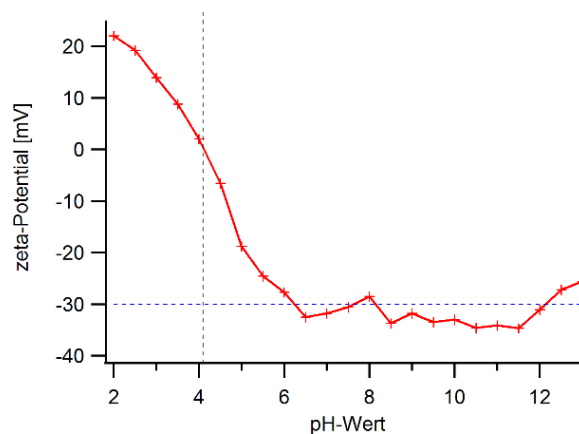


Abbildung 6.11: ζ -Potential von mit Natriumcarbonat stabilisiertem oxidierten Detonationsdiamanten in Abhängigkeit vom pH-Wert. Eingezeichnet wurde der isoelektrische Punkt (senkrechte Hilfslinie), sowie eine Hilfslinie bei -30 mV.

Die Aggregation wird durch verringerte elektrostatische Wechselwirkungen hervorgerufen. Durch die Protonierung der Carboxylgruppen im Sauren verringern sich diese Abstoßungskräfte und die Stabilität ist nicht mehr gegeben. Dieses Verhalten ist auch für andere Materialien bekannt und kann unter anderem auch bei Graphenoxid beobachtet werden.^[130, 131] Zeigen lässt sich diese Entwicklung anhand des ζ -Potentials in Abhängigkeit vom pH-Wert, wie in Abbildung 6.11 zu sehen. Das ζ -Potential fällt ab einem pH-Wert von 6.5 unter -30 mV. Ab einem Betrag von +/- 30 mV kann typischerweise von stabilen kolloidalen Lösungen gesprochen werden. Der isoelektrische Punkt für die hier untersuchte kolloidale Lösung liegt bei einem pH-Wert von 4.

Der Kurvenverlauf des ζ -Potentials stimmt hier, im Gegensatz zum unbehandelten Material, mit den Messungen der Partikelgröße sehr gut überein. Durch die Belegung der Oberfläche mit weitgehend nur einer funktionellen Gruppe sind keine nennenswerten Nebenreaktionen möglich, die das Messergebnis stören könnten.

Durch die Titrations konnte gezeigt werden, dass die aus oxidierten Nanodiamanten hergestellten Suspensionen sehr stabil im basischen Milieu sind. Hierdurch ergibt sich, durch eine sehr einfache und im großen Maßstab durchführbare Modifikation die Möglichkeit, Anwendungen auch auf den alkalischen Bereich auszudehnen.

6.1.4 Detektion der Zirkoniumdioxidverunreinigungen in oxidiertem Detonationsdiamant

Wie schon erwähnt, verursacht die Deagglomeration in der Rührwerkskugelmühle eine unvermeidliche Kontamination mit Zirkoniumdioxidabrieb, der von den Mahlkörpern stammt. Um die enthaltenen Mengen an Zirkoniumdioxid quantifizieren zu können, wurden aus verschiedenen Versuchsreihen entnommene Proben mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht und der Gehalt an Zirkoniumdioxid bestimmt.

Um zunächst eine Vorstellung von der durch Abrieb erzeugten Menge Zirkoniumdioxid zu bekommen, wurden zwei Vorversuche durchgeführt. Die Mühle wurde ohne Diamant nur mit den Mahlkörpern betrieben, mit Milli-Q Wasser im neutralen bis leicht sauren Milieu (pH 6) sowie im Alkalischen bei pH 9. Um eindeutige Messergebnisse zu erhalten und den entstehenden Abrieb quantifizieren zu können, wurde die Mühle für 5 h betrieben.

Tabelle 6.5: Partikelgrößenverteilung der Zirkonoxid-Verunreinigungen im leicht sauren und im basischen Milieu.

	D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
pH 6.5	25	39	76
pH 9	150	389	3250

Abbildung 6.12 zeigt das Ergebnis dieser Versuche. Während im schwach sauren Medium deutlich eine milchig weiße Suspension entsteht mit mittleren Teilchengrößen von 39 nm, ist die basische Lösung klar. Es sind wenige Verunreinigungen enthalten, welche rasch agglomerieren. Eine Bestimmung der Teilchengröße mithilfe der dynamischen Lichtstreuung ist hierdurch für diese Probe nur schwer möglich. Tabelle 6.5 gibt die gemessenen Größen der Zirkoniumdioxidpartikel an.

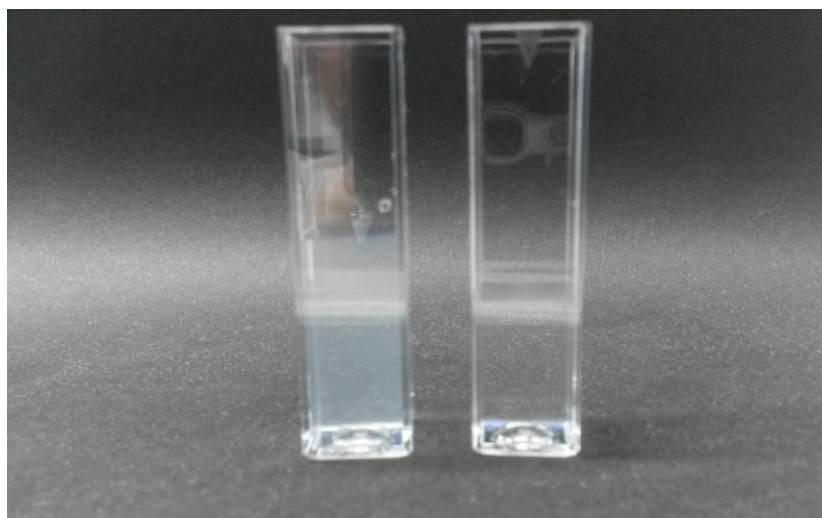


Abbildung 6.12: Vergleich der Zirkonoxid-Belastung in leicht saurem (links) und in basischem (rechts) Medium

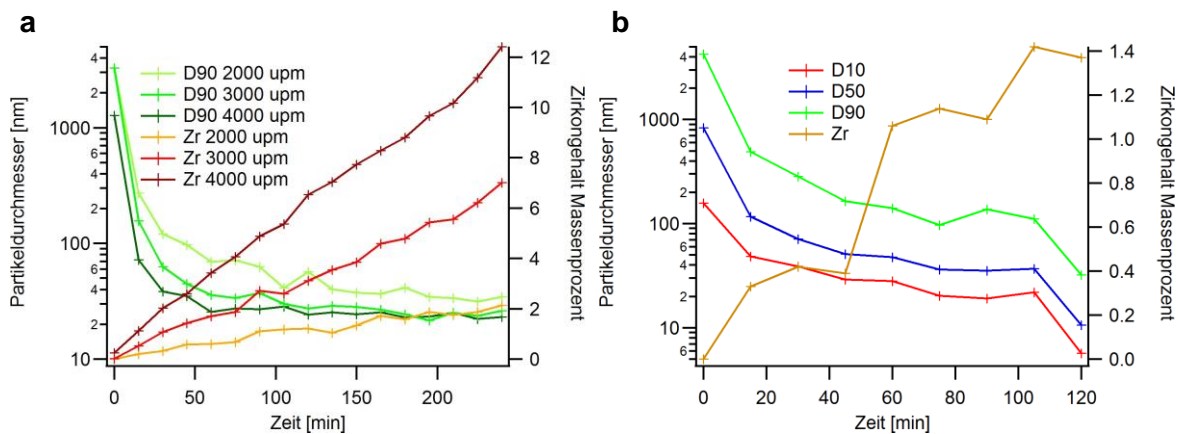


Abbildung 6.13: (a) Mittels EDX ermittelter Gehalt an Zirkoniumdioxid in oxidierten Detonationsdiamanten in Abhängigkeit von der Turbinengeschwindigkeit und der Vermahldauer. (b) Gehalt an Zirkonoxid in einer typischen Vermahlung von unbehandelten Detonationsdiamanten bei 4000 upm.

Dieses Verhalten entspricht den Ergebnissen in der Literatur^[17], da Zirkondioxidpartikel im Basischen nicht stabil sind. Der entstandene Abrieb bleibt bei basischen Bedingungen agglomeriert in der Rührwerkskugelmühle zurück. Hier kann die Menge an Abrieb nicht bestimmt werden, im Säuren beträgt die Menge an Abrieb 6 mg pro Stunde.

Leider zeigt sich bei den Vermahlungen mit oxidiertem Diamant im basischen dieser Effekt nicht. Abbildung 6.13a zeigt eine kontinuierliche Zunahme der Massenkonzentration von Zirkonoxid. Diese steigt linear mit zunehmender Zeit und mit zunehmender eingesetzter Energie. Die gemessenen Werte liegen deutlich über denen der in neutralem Medium vermahlenden unbehandelten Detonationsdiamanten, siehe Abbildung 6.13b. Hier liegt die Zirkonkonzentration nach 2 h Vermahlung bei etwa 1.4 Massenprozent. Der Anteil an Zirkoniumdioxid in der Suspension aus oxidierten Diamanten ist dagegen sehr stabil. Auch nach mehreren Wochen bleiben die Konzentrationen gleich. Es findet also keinerlei Sedimentation statt. Auch mit dem AsB-Detektor im Rasterelektronenmikroskop können keine lokalen Anhäufungen festgestellt werden. Das Zirkondioxid ist sehr gleichmäßig in der Diamantprobe verteilt. Dies ist ein gänzlich anderes Verhalten im Vergleich zu unbehandeltem Detonationsdiamant. Hier agglomeriert der Zirkondioxidabrieb langsam zu größeren Partikeln und lagert sich als weiße Schicht am Boden ab.

Vermutlich lagert sich der Abrieb der Mahlkörper beim Aufbrechen der Aggregate selektiv sofort an die sauren Oberflächengruppen, bevor diese mit Base neutralisiert werden können. Anders als im neutralen Medium sind diese Zirkondioxidnanopartikel im Basischen nicht stabil und können sich nicht zu größeren Agglomeraten zusammenlagern und am Boden absetzen. Auch eine chemische Reaktion zwischen Diamant und dem Zirkoniumdioxid ist durch die während der Vermahlung partiell auftretenden hohen Drücke und Temperaturen denkbar.

Die einzige Möglichkeit, die Zirkondioxidkonzentration gering zu halten, ist, wie in Abbildung **6.13a** gezeigt, die Verweildauer in der Mühle möglichst kurz zu halten. Daher sollte der oxidierte Detonationsdiamant möglichst bei 4000 upm vermahlen werden. Hier wird bereits nach 45 min die Endgröße erreicht wird. Somit kann die Menge an Zirkon unter 2.5 Massenprozent gehalten werden.

6.2 Herstellung stabiler kolloidaler Kohlenstoffnanozwiebel-Dispersionen

In diesem Kapitel wird die Herstellung von Kohlenstoffnanozwiebeln und ihre Verarbeitung zu kolloidalen Lösungen diskutiert. Diese Materialien werden, wie auch zuvor die oxidierten Detonationsdiamanten, zur Einbettung in basisch katalysierte Xerogele benötigt.

6.2.1 Herstellung von Kohlenstoffnanozwiebeln

Die Herstellung von Kohlenstoffnanozwiebeln aus Detonationsdiamant kann, wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, bei verschiedenen hohen Temperaturen durchgeführt werden. Bei ersten Versuchen wurden die Detonationsdiamanten in einem Ofen unter Hochvakuum bei 1400 °C 2 h lang erhitzt. Das so hergestellte Produkt zeigte die typischen chemischen und physikalischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanozwiebeln. Hierbei ist vor allen Dingen ihre Farbe, die starke Hydrophobie sowie typische Spektren (siehe Abbildung **6.14a** und Abbildung **6.14b**) bei Raman und TGA Messungen zu nennen. Erste Versuche zur Stabilisierung von Kohlenstoffnanozwiebeln in wässrigem Medium wurden mit diesen Proben durchgeführt.

Untersuchungen dieser Proben mithilfe von Transmissionselektronenmikroskopie zeigten auch eine deutliche Schalenbildung. Allerdings war die Umwandlung nicht vollständig, so wurden noch, wie in Abbildung **6.14c** gezeigt, einzelne Diamantkerne gefunden, die von mehreren Schalen sp^2 -Kohlenstoff umgeben waren. Es handelt sich also um sogenannte Bucky-Diamonds, nanoskalige Hybridmaterialien mit einer variablen Mischung aus sp^2 - und sp^3 -Kohlenstoff.

Gut erkennbar ist dies auf dem Beugungsbild in Abbildung **6.14d**. Neben den durch sp^2 -Kohlenstoff hervorgerufenen konzentrischen Kreisen zeigen sich deutliche Punkte, die auf kristallines Material schließen lassen.

Diese Proben zeigen durch ihren mehrschaligen Aufbau mit einer sp^2 -hybridisierten Hülle das typische Verhalten von Kohlenstoffnanozwiebeln. Sie eignen sich also durchaus als erste Testobjekte für eine Stabilisierung in Wasser. Allerdings kam es bei der späteren mechanischen Deagglomeration durch diesen Materialmix zu Problemen. Auch ist nicht auszuschließen, dass sich das Material bei der Verarbeitung, sowie bei der späteren elektrochemischen Nutzung anders verhält als vollständig graphitisierte Kohlenstoffnanozwiebeln. Ebenso ist die Reproduzierbarkeit bei einem so hergestellten Zweikomponentensystem schwieriger realisierbar.

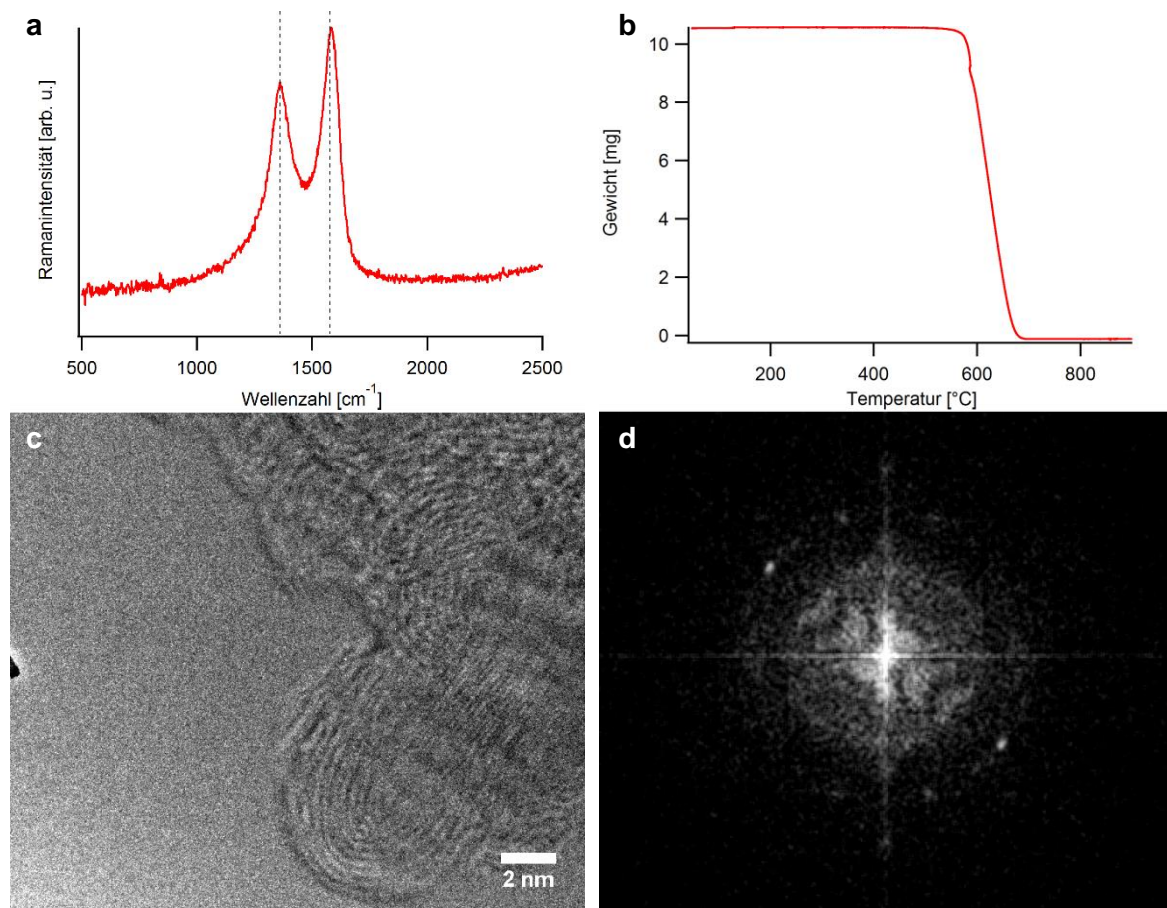


Abbildung 6.14: Untersuchung der bei 1400 °C hergestellten Proben **(a)** mithilfe des Ramanmikroskops mit einer Anregungswellenlänge von 445 nm, sowie **(b)** der Thermogravimetrischen Analyse. **(c)** Transmissionselektronenmikroskopie und **(d)** dazugehöriges Beugungsbild der Probe, erzeugt durch eine schnelle Fourier-Transformation (FFT) aus Bild (c).

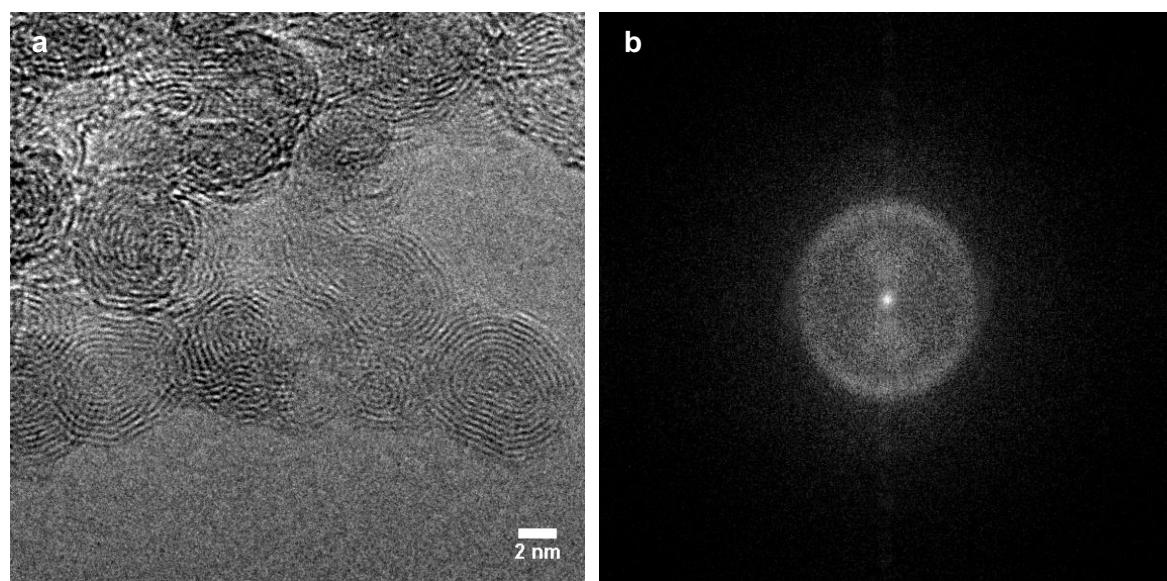


Abbildung 6.15: **(a)** TEM-Bild von bei 1500 °C hergestellten Kohlenstoffnanozwiebeln. **(b)** Beugungsbild dieses Bereichs, erzeugt durch schnelle Fourier-Transformation (FFT).

Es wurde daher die Graphitisierungstemperatur um 100 °C auf 1500 °C erhöht, bei einer gleichbleibenden Prozessdauer von 2 h. Dadurch konnten nun Kohlenstoffnanozwiebeln erhalten werden, die keinen erkennbaren Diamantkern mehr besitzen.

Abbildung **6.15** zeigt ein entsprechendes TEM-Bild sowie das korrespondierende Beugungsspektrum, erzeugt durch schnelle Fourier-Transformation (FFT). Hierbei zeigen sich keine definierten Beugungsmuster mehr, welche durch noch vorhandene kristalline sp^3 -Gitterebenen hervorgerufen werden.

Beide Materialien wurden zur Untersuchung der Stabilität in Wasser verwendet.

6.2.2 Oxidation von Kohlenstoffnanozwiebeln

Zur Stabilisierung der Kohlenstoffnanozwiebeln in Wasser muss das Material zunächst vorbehandelt werden. Es wurden teilweise die in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Methoden zur Stabilisierung in Wasser getestet. Allerdings handelt es sich bei der Herstellung stabiler Suspensionen mit Teilchengrößen im nanoskaligem Bereich um ein literaturunbekanntes Verfahren.

6.2.2.1 Luftoxidation

Eine Luftoxidation von Kohlenstoffnanozwiebeln bietet die gleichen Vorteile wie bei Detonationsdiamant. Der Oxidationsprozess ist einfach steuerbar, geeignet für größere Mengen und die Behandlung erfolgt gleichmäßig. Die Kohlenstoffnanozwiebeln, hergestellt bei 1400 °C, wurden zunächst in kleinen Portionen, analog zur Oxidation von Detonationsdiamant, mithilfe der thermogravimetrischen Analyse untersucht. Im Gegensatz zu Diamant kommt hier jedoch erschwerend hinzu, dass die Reaktionskontrolle nicht über Infrarotspektroskopie erfolgen kann, da die schwarzen Partikel sämtliche Strahlung absorbieren, so dass weder in Transmission noch Reflektion ein verwertbares Signal detektiert werden.

Erste Oxidationsversuche bei 425 °C, also einer Temperatur, die bei den Detonationsdiamanten zu sehr guten Ergebnissen führte, zeigten hier keine Wirkung. Es fand keinerlei Oxidation statt, weder die Masse veränderte sich noch wurde die Stabilität in Wasser verbessert.

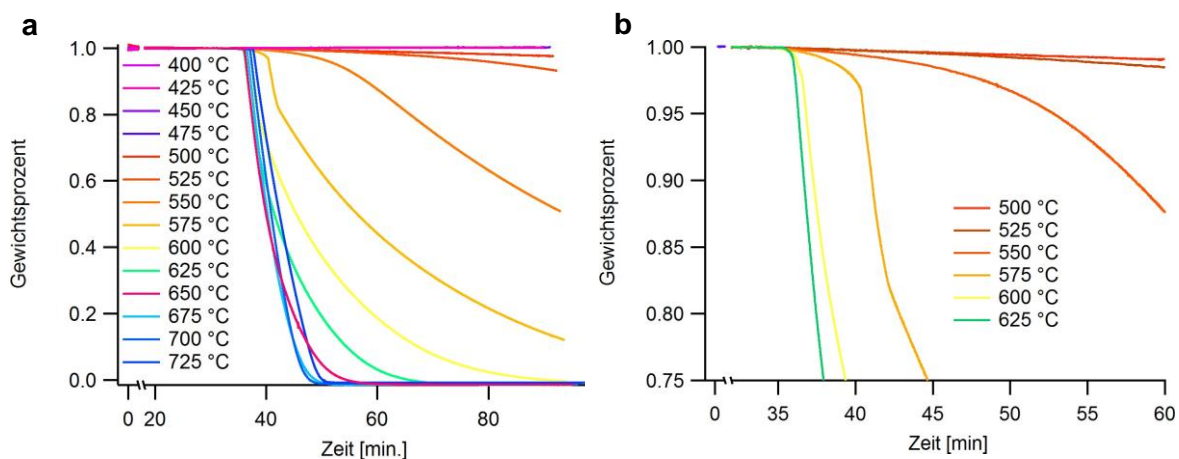


Abbildung 6.16: (a) Oxidation von Kohlenstoffnanoröhren in Luftatmosphäre bei 400 bis 725 °C für jeweils 1 h. (b) Ausschnitt der TGA-Kurven für den Temperaturbereich 500 bis 625 °C. Die in der Legende angegebenen Zeiten der x-Achse stellen die Gesamtdauer des Versuchs inklusive Trocknungs- und Aufheizphase dar.

Deshalb wurde für die Oxidation von Kohlenstoffnanoröhren ein höherer Temperaturbereich von 400 bis 725 °C getestet. Die Temperatur wurde in 25 K-Schritten erhöht und die Proben jeweils für 1 h bei der jeweiligen Temperatur der Luftatmosphäre ausgesetzt. Abbildung 6.16a zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe. Es lassen sich drei Temperaturbereiche abgrenzen, bis 500 °C kommt es zu keinerlei Veränderung der Masse, die Kohlenstoffnanoröhren reagieren nicht mit dem vorhandenen Sauerstoff. Über 600 °C kommt es zu einer sehr schnellen und vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs.

Interessant für eine mögliche Oberflächenmodifizierung mit Carboxylgruppen ist daher der dazwischenliegende Bereich von 525 bis 600 °C, welcher in Abbildung 6.16b genauer gezeigt ist. Nur bei diesen Temperaturen wäre eine Oxidation möglich und aufgrund der relativ langsamen Oxidationsrate sinnvoll. Es ist in den Thermogrammen klar erkennbar, dass die Oxidation sehr rasch einsetzt, eine Massenzunahme, wie beim Detonationsdiamanten, durch Anlagerung von Sauerstoff ist nicht zu erkennen. Durch eine Böhmtitration kann dies bestätigt werden. Es kommt zu keiner nennenswerten Oberflächenbelegung mit stabilen Säuregruppen durch die Luftoxidation (siehe Tabelle 6.6).

Tabelle 6.6: Tabellarische Angabe der Oberflächenbelegung von luftoxidierten Kohlenstoffnanozwiebeln bestimmt mit der Böhmtitration.

	Phenolgruppen [mmol/g]	Lactongruppen [mmol/g]	Carboxylgruppen [mmol/g]
Kohlenstoffnanozwiebeln unbehandelt	0.022±0.031	-0.073±0.025	0.008±0.028
Kohlenstoffnanozwiebeln luftoxidiert	0.207±0.062	0.027±0.029	0.012±0.007

Durch die Oxidation kommt es, mit Ausnahme einer geringen Zunahme an phenolischen Gruppen, zu keiner nennenswerten erweiterten Bildung von polaren Gruppen, die zur Bildung einer stabilen Suspension beitragen könnten. Die zur Reaktion nötigen Temperaturen sind zu hoch um Carboxylgruppen auf der Partikeloberfläche stabilisieren zu können. Somit ist die Luftoxidation von Kohlenstoffnanozwiebeln nicht zur Etablierung polarer Gruppen und zur kolloidalen Stabilisierung in Wasser einsetzbar.

Eine Erklärung für das unterschiedliche Oxidationsverhalten von Detonationsdiamant und Kohlenstoffnanozwiebeln wird von Trofimovich *et al.*^[132] gegeben. Ausschlaggebend ist die unterschiedliche Partikelmorphologie, bei Kohlenstoffnanozwiebeln mit ihrer fullerenartigen Oberfläche beginnt die Oxidation mit der Zerstörung einer Fünfringstruktur und setzt sich dann rasch an dieser Defektstelle fort. Hierfür wird eine höhere Aktivierungsenergie benötigt. Die Oxidation von Diamant dagegen beginnt an [111]- und [110]-Kristallebenen, wobei eine wesentlich niedrigere Aktivierungsenergie benötigt wird.^[132]

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit bei 1400 °C hergestellten Kohlenstoffnanozwiebeln durchgeführt. Während einer Oxidation bei 575 °C, wie in Abbildung **6.16b** gezeigt, teilt sich die Messkurve in drei Bereiche. Diese sind durch unterschiedliche Oxidationsgeschwindigkeiten gekennzeichnet. In einem ersten Schritt verliert die Probe langsam etwa 3 Gewichtsprozent an Masse. Danach folgen circa 15 Prozent sehr schneller Massenverlust, anschließend wird die Kurve wieder flacher.

Eine Massenzunahme durch Anlagerung von Sauerstoff, wie beim Detonationsdiamant, ist nicht erkennbar. Allerdings kommt es in der ersten Stufe nur zu einer langsamen Reaktion. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die zur Oxidation notwendige Anlagerung von Sauerstoff den Massenverlust verlangsamt. Sind alle Kohlenstoffnanozwiebeln gleichmäßig mit Sauerstoffmolekülen belegt, stellt sich ein Gleichgewicht ein, welches in einer schnelleren Oxidationsrate resultiert. Ausgehend von den 3 Prozent Massenverlust am Beginn der Oxidation lässt sich die Oberflächenbelegung

von ca. 0.94 mmol/g berechnen, unter der Annahme das nur Carboxylgruppen gebildet werden. Dieser Wert ist vergleichbar mit den erreichbaren Oberflächenbelegungen der Detonationsdiamanten.

Die zweite Änderung der Kurve, zurück zu einer langsameren Oxidation, kann durch das unterschiedliche Oxidationsverhalten von amorphen Kohlenstoff erklärt werden dieser Anteil liegt dann etwa bei 15 Prozent. Die Oxidation verlangsamt sich danach, da defektfreier sp^2 Kohlenstoff etwas widerstandsfähiger ist.

6.2.2.2 Säureoxidation

Nach den erfolglosen Versuchen zur Lufoxidation wurden Experimente zur Säureoxidation durchgeführt. Erste Tests mit Nitriersäure, einer Mischung aus Schwefel- und Salpetersäure, bei unterschiedlichen Temperaturen und Konzentration, verliefen aufgrund der Aggressivität dieser Säuremischung nicht erfolgreich. Der sp^2 -Kohlenstoff wurde durch die Oxidation vollständig entfernt und somit die Zwiebelstruktur zerstört. Folglich wurden die Kohlenstoffnanozwiebeln nur mit konzentrierter Salpetersäure behandelt. Hierfür wurde bei 1400 °C graphitisiertes Material analog zu Literatur^[95] für 48 h in konzentrierter Salpetersäure unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei das Material zweimal für je 1 h im Ultraschallbad beschallt wurde, um größere Aggregate aufzubrechen. Die erhaltene schwarze Lösung wurde durch Zentrifugation und Waschen gereinigt. Ab einem pH-Wert von 2 entsteht ein stabiler Überstand, der auch durch Ultrazentrifugation nicht sedimentiert werden konnte. Deshalb wurde die Lösung durch Dialyse weiter gereinigt, die mittlere Partikelgröße betrug etwa 1000 nm. Im Anschluss wurde die Suspension in der Rührwerkskugelmühle vermahlen (siehe Kapitel 6.2.3).

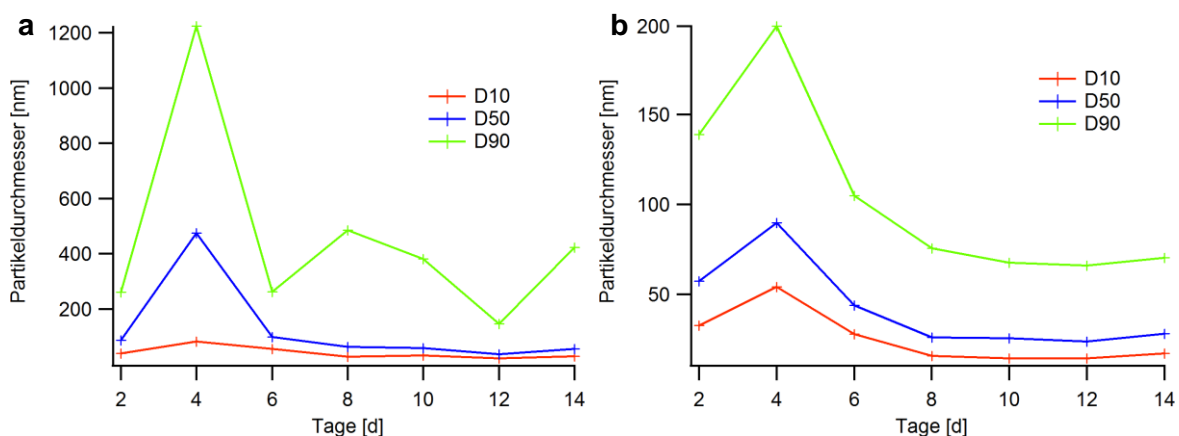


Abbildung 6.17: (a) Partikelgrößen von mit Salpetersäure oxidierten Kohlenstoffnanozwiebeln in Abhängigkeit von der Oxidationsdauer. (b) Teilchengröße von Proben, die zusätzlich noch bei 5000 upm für 15 Minuten zentrifugiert wurden.

Um die Oxidation besser untersuchen zu können und um eine möglichst gute Funktionalisierung zu gewährleisten, wurden Kohlenstoffnanozwiebeln, welche nun bei 1500 °C hergestellt wurden, für insgesamt 14 Tage in Salpetersäure unter Rückfluss erhitzt. Alle 48 h wurde eine Probe entnommen und aufgearbeitet. Nach der Entnahme wurde die verbliebene Reaktionsmischung für 1 h im Ultraschallbad behandelt. Abbildung **6.17a** zeigt den Verlauf der Partikelgrößen während der Oxidation.

Die längere Funktionalisierung führt nicht nur zu einer Stabilisierung der Partikel in polaren Lösemitteln, sondern auch zu einer signifikanten Verkleinerung der Aggregate. Die gesamte Suspension weist nach 6 Tagen eine durchschnittliche Größe von 100 nm auf. Es bleiben jedoch auch größere Aggregate zurück, die nicht zerkleinert werden konnten. Diese können jedoch, wie Abbildung **6.17b** zeigt, durch eine langsame Zentrifugation bei 5000 upm vollständig abgetrennt werden. Hierdurch kann die durchschnittliche Partikelgröße nach 8 Tagen auf ca. 30 nm gesenkt werden. Auch befinden sich keine Partikel über 100 nm mehr im Überstand. Eine längere Oxidationsdauer über die 8 Tage hinaus hat keinen weiteren positiven Effekt.

Durch eine Kontrolle der Proben mittels Transmissionselektronenmikroskopie kann sichergestellt werden, dass die lange Oxidationsdauer von 8 Tagen keinen negativen Einfluss auf die Struktur der Kohlenstoffnanozwiebeln hat.

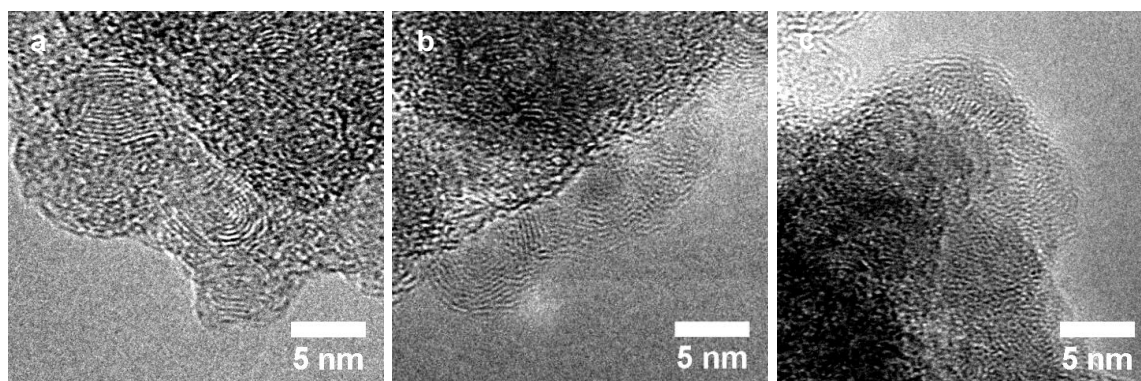


Abbildung 6.18: TEM-Aufnahmen von unterschiedlich lange oxidierten Kohlenstoffzwiebeln. Die Proben wurden nach **(a)** zwei **(b)** acht und **(c)** 14 Tagen entnommen.

Die Kohlenstoffnanozwiebeln sind nach 8 Tagen (Abbildung **6.18b**) weitgehend identisch mit den Proben nach 2 Tagen (Abbildung **6.18a**) oder auch den unbehandelten Kohlenstoffzwiebeln aus Abbildung **6.15a**. Jedoch sollte die Oxidationsdauer nicht unbegrenzt ausgedehnt werden. Abbildung **6.18c** zeigt Kohlenstoffnanozwiebeln nach einer Verweildauer von 14 Tagen. Hier zeigen sich deutliche Schäden: die geordneten Lagen der Kohlenstoffnanozwiebeln wurden zerstört. Die Partikel sind von großen Mengen

ungeordneter sp^2 -Schichten umgeben. Daher wurden 8 Tage als Standardreaktionszeit gewählt.

Die hier gezeigte Behandlung ist eine kosteneffiziente und einfache Alternative zur Deagglomeration mithilfe von Mühlen oder Ultraschall.

Die Ergebnisse der Böhmtitration zur Bestimmung der gebildeten Oberflächengruppen sind in Tabelle 6.7 aufgeführt.

Tabelle 6.7: Tabellarische Angabe der Oberflächenbelegung von säureoxidierten Kohlenstoffnanozwiebeln bestimmt mit der Böhmtitration.

	Phenolgruppen [mmol/g]	Lactongruppen [mmol/g]	Carboxylgruppen [mmol/g]
Kohlenstoffnanozwiebeln unbehandelt	0.022±0.031	-0.073±0.025	0.008±0.028
Kohlenstoffnanozwiebeln oxidiert	-0.095±0.021	-0.088±0.062	0.288±0.036

Durch die Behandlung mit Salpetersäure entstehen selektiv nur Carboxylgruppen auf den Kohlenstoffnanozwiebeln. Die Oberflächenbelegung liegt mit 0.288 mmol/g deutlich geringer als bei den oxidierten Detonationsdiamanten. Ursache hierfür dürfte die niedrigere spezifische Oberfläche sein. Durch die Oxidation wurden kleine, stabile Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 30 nm generiert. Die Primärpartikelgröße der Kohlenstoffnanozwiebeln liegt bei etwa 8 nm. Hierdurch ergibt sich im Verhältnis zur Masse eine deutlich geringere Gesamtoberfläche.

Vorteile dieser Herstellungsart gegenüber der mechanischen Zerkleinerung sind die Vermeidung der Kontamination durch Abrieb der Mahlkörper. Außerdem gibt es an den Kohlenstoffnanozwiebeln keine Beschädigungen durch Scherkräfte.

6.2.3 Deagglomeration von oxidierten Kohlenstoffnanozwiebeln

Für Kohlenstoffnanozwiebeln wurde ebenfalls untersucht, ob eine mechanische Zerkleinerung in der Rührwerkskugelmühle zu stabilen, kolloidalen Lösungen führt. Hierfür wurden bei 1400 °C hergestellte und durch eine 48 stündige Salpetersäurebehandlung stabilisierte Kohlenstoffnanozwiebeln verwendet. Diese wiesen eine Ausgangs-Agglomeratgröße von einigen Mikrometern auf und waren, im Gegensatz zum unbehandelten Material, in Wasser stabil. Für einen ersten Überblick wurde die Suspension in der Rührwerkskugelmühle für jeweils 15 min bei einer bestimmten Geschwindigkeit vermahlen. Anschließend wurde die Geschwindigkeit um 500 upm erhöht.

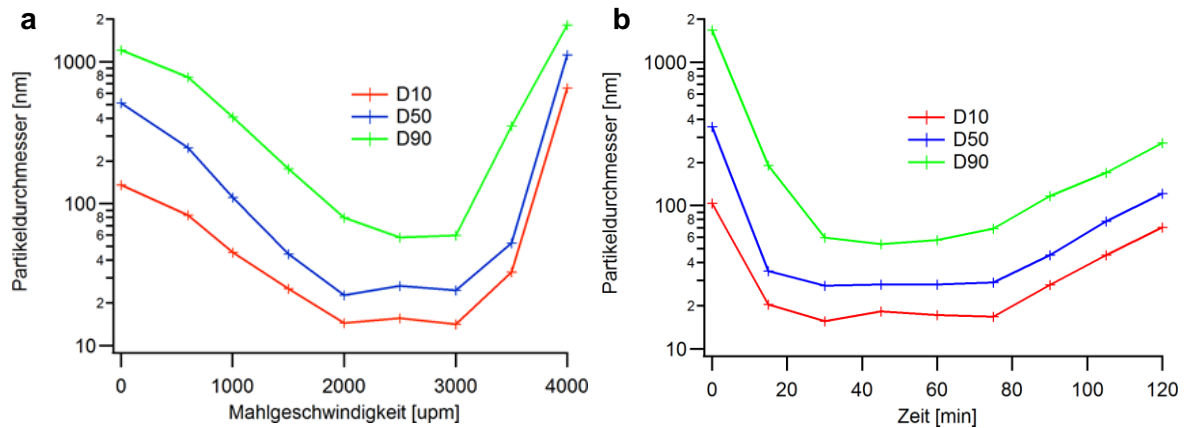


Abbildung 6.19. Vermahlung oxidierter Kohlenstoffnanozwiebeln **(a)** Partikelgrößen in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Rührwerkskugelmühle. **(b)** Veränderung der Teilchengröße bei einer konstanten Geschwindigkeit von 2000 upm über eine Dauer von 2 h.

Abbildung 6.19a zeigt die Veränderung der Partikelgröße während des Versuchs. Es zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme der Aggregatsgröße, bis zwischen 2000 und 3000 upm ein Minimum erreicht wird. Ab 3000 upm agglomerieren die Partikel wieder. Die Probe entfärbt sich von tief schwarz hin zu einer farblosen Flüssigkeit. Durch die hohen Kräfte innerhalb der Mühle wird die sp^2 -Hülle der Kohlenstoffnanozwiebeln abgelöst und zu farblosen Kohlenstoffpartikeln zerkleinert, während sich die im Inneren vorhandenen Diamantkerne als graue Schicht um die Zirkonoxid Mahlkörper anlagern und im Mahlraum verbleiben. Die mechanische Zerkleinerung ist also grundsätzlich möglich, jedoch muss aufgrund der geringen mechanischen Stabilität der Kohlenstoffnanozwiebeln sehr genau auf die Auswahl der Parameter geachtet werden.

Es wurde daher als nächstes die Mahldauer bei geringeren Geschwindigkeiten untersucht. Hierzu wurde die Partikelgröße bei einer konstanten Geschwindigkeit von 2000 Umdrehungen pro Minute für 2 h untersucht, alle 15 min wurden Proben entnommen.

Abbildung 6.19b zeigt deutlich, dass nach dem Durchlaufen eines Minimums die Partikelgröße wieder zunimmt. Die kleinstmögliche Verteilung wird bei einer Mahldauer zwischen 30 und 45 min erreicht. Alle Partikel sind dabei kleiner als 100 nm, die durchschnittliche Teilchengröße liegt bei 30 nm.

Obwohl die ersten Versuche durchaus erfolgversprechend verliefen, wurden die Versuche zu Gunsten des in Kapitel 6.2.2.2 beschriebenen, oxidativen Verfahrens nicht weitergeführt. Gegen die mechanische Deagglomeration spricht die Zerstörung der Kohlenstoffnanozwiebeln durch die Mahlkörper. Dies geschieht sehr schnell und kann auch nicht in situ nachgeprüft werden, auch kann eine Verunreinigung durch Zirkonabrieb nicht ausgeschlossen werden. Außerdem muss das Material bei der Vermahlung mit

Salpetersäure vorbehandelt werden. Es entfallen also auch keine Arbeitsschritte im Vergleich zu dem in Kapitel 6.2.2.2 beschriebenen Verfahren.

6.2.4 Verhalten in wässrigen Lösungen

Die hergestellten kolloidalen Lösungen wurden wie schon die oxidierten Detonationsdiamanten auf ihre Stabilität getestet. Auch hier war das Verhalten in Abhängigkeit vom pH-Werts für die weitere Verwendung von besonderem Interesse. Die Untersuchungen der Kohlenstoffnanozwiebeln wurden analog mithilfe der dynamischen Lichtstreuung durchgeführt.

Die Titrations wurden nur mit oxidierten Kohlenstoffnanozwiebeln durchgeführt. Titrations mit unbehandelten Kohlenstoffnanozwiebeln sind aufgrund ihrer starken Hydrophobie nicht möglich.

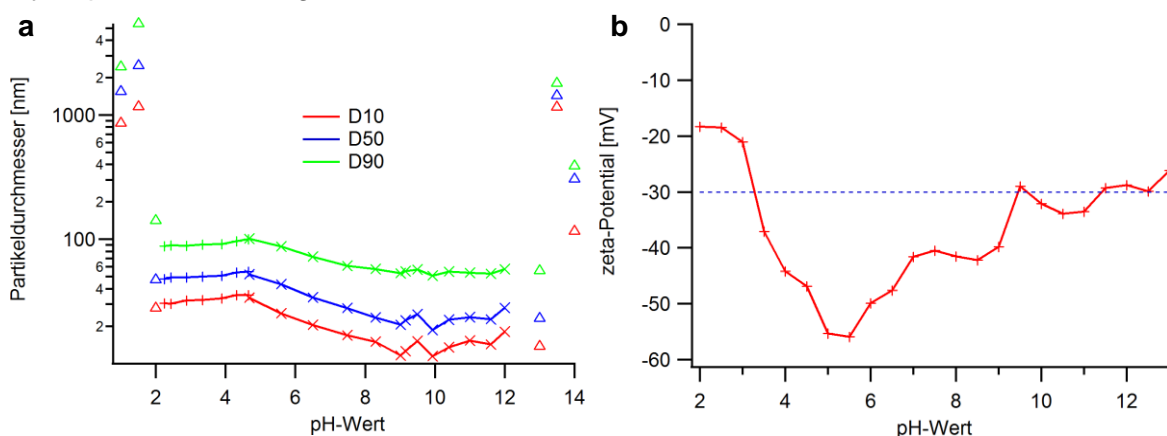


Abbildung 6.20: Teilchengrößenverteilung von oxidierten Kohlenstoffnanozwiebeln in Abhängigkeit vom pH-Wert. Dargestellt ist (a) die Partikelgrößenverteilung sowie (b) das ζ -Potential. Eingezeichnet wurde zusätzlich eine Hilfslinie bei -30 mV.

Abbildung 6.20a zeigt das Verhalten von mit Salpetersäure oxidierten Kohlenstoffnanozwiebeln. Diese sind in einem pH-Bereich von 2 bis 13 stabil, es kommt zu keinerlei Agglomeration. Auffällig ist, dass durch Zuführen von Base die Partikelgröße noch leicht gesenkt werden kann. Im pH-Bereich von 9 bis 10 sind die Partikel am kleinsten. Erst ab einem pH-Bereich über 13 oder unter 2 kommt es zu einer Agglomeration. Die Werte im stark sauren und stark basischen Milieu wurden einzeln gemessen, da das verwendete Setup zur automatischen Titration nicht für diesen Bereich ausgelegt ist.

Abbildung 6.20b zeigt das ζ -Potential während der Titration. Der Verlauf deckt sich nicht komplett mit den Messungen der Partikelgrößen. Am Startpunkt bei pH 5 ist das ζ -Potential am höchsten, durch Titration sinkt es. Der Wert von -30 mV wird bei pH 3 beziehungsweise pH 12 unterschritten. Dies deckt sich in etwa mit den Partikelgrößenmessungen. Die Verringerung des ζ -Potentials im Bereich von pH 5 bis pH 12 resultiert vermutlich aus der

weiteren Deagglomeration der Aggregate im Basischen. Hierdurch kommen auch weniger funktionalisierte Oberflächen in Kontakt mit dem Lösemittel, es wird also die Oberflächenladung insgesamt gesenkt.

Durch die Titrationsversuche konnte gezeigt werden, dass sich nanoskalige Lösungen von Kohlenstoffnanozwiebeln herstellen lassen, die über einen weiten pH-Bereich stabil sind. In ihrem Verhalten unterscheiden sie sich deutlich von den Detonationsdiamanten.

6.3 Titrationsversuche zur Bestimmung einer möglichen Pufferwirkung

Untersucht wurde ob die eingesetzten Nanopartikel eine Pufferwirkung entfalten und ob man für die Materialien einen p_{K_s} -Wert definieren kann. Zur Bestimmung der Pufferwirkung wurden Titrationsversuche mit 0.05 M Natriumhydroxidlösungen durchgeführt. Hierzu wurde der gleiche Messaufbau wie zur Böhmtitration verwendet, siehe Kapitel 4.3.2.

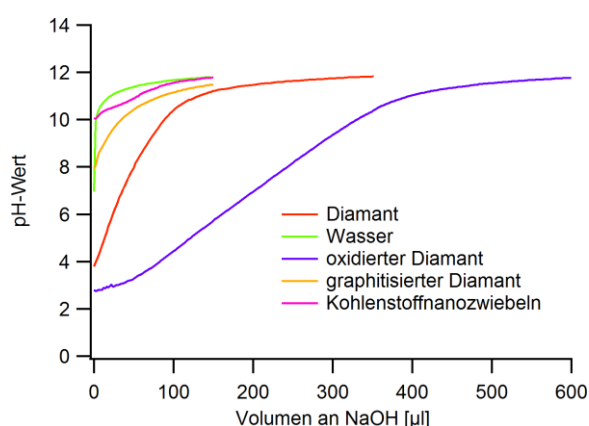


Abbildung 6.21: Titrationskurven verschiedener Materialien gegen 0.05 M Natriumhydroxid titriert.

Ausgangspunkt für die Versuche war die Frage, inwieweit speziell oxidierter Detonationsdiamant eine Pufferwirkung besitzt. Dieser wäre zur Bestimmung besonders geeignet da nur Carboxylgruppen als funktionelle Gruppen auf der Oberfläche vorhanden sind. Zum Vergleich wurden auch die Titrationsversuche mit unbehandeltem, mit graphitisierten Detonationsnanodiamant, sowie mit Kohlenstoffnanozwiebeln durchgeführt.

In Abbildung 6.21 sind die aufgenommenen Kurven gezeigt. Es zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg des pH-Wertes, mit einem für jedes Material charakteristischem pH-Startwert (siehe Tabelle 6.8), sowie einer charakteristischen Steigung. Es lässt sich jedoch aus keiner dieser Kurven ein Äquivalenzpunkt beziehungsweise ein Halbäquivalenzpunkt zur Bestimmung des p_{K_s} -Wertes herauslesen.

Tabelle 6.8 Tabellarische Angabe des Start pH-Wertes, für verschiedene untersuchte Materialien.

Material	pH-Wert
Wasser	7.0
DND	3.8
oxDND	2.8
gDND	7.9
Onion	10.1

Die Ursache für den Verlauf der Titrationskurven ist im Zweiphasensystem fest/flüssig begründet. Nicht alle funktionellen Gruppen kommen schon am Anfang mit Wasser in Berührung. Speziell bei oxidierten Detonationsdiamanten werden durch pH-Wertänderungen Aggregate aufgebrochen. Hierdurch werden langsam immer wieder neue funktionelle Gruppen in die Lösung eingebracht. Bei unbehandeltem Diamanten befinden sich auf der Oberfläche der Diamanten mehrere säureaktive Gruppen mit unterschiedlichen p_{Ks} - Werten. Neben den Carboxylgruppen sind Lactole und Lactone, sowie Carbonylgruppen und Hydroxylgruppen mit phenolischem Charakter. Graphitisierter Diamant und Kohlenstoffnanozwiebeln haben von Beginn an so gut wie keine Oberflächengruppen und werden zudem aufgrund der starken Hydrophobie auch vergleichsweise schlecht benetzt. Der Verlauf dieser Kurven gleicht stark dem Verlauf von reinem Wasser.

7 Zusammenfassung

7.1 CVD-Diamant

Durch die gegebenen Möglichkeiten, CVD-Diamant nach den jeweiligen Anforderungen der unterschiedlichen Anwendungen wachsen zu lassen, wurden in dieser Arbeit Methoden untersucht, aus diesem Material nanoskalige Partikel herzustellen. Diese behalten ihre materialspezifischen Eigenschaften auch bei Reduktion der Größe bei.

Systematisch wurde die Zerkleinerung in einer Planetenmühle analysiert. Es wurde sowohl die minimal erreichbare Partikelgröße, als auch die Menge an erzeugtem, nanoskaligem Material bewertet. Um die Vermahlung zu verbessern, wurden die Geschwindigkeit der Mühle, die Größe der Mahlkörper, die Dauer der Vermahlung, sowie die eingesetzten Lösemittel variiert.

Es konnte gezeigt werden, dass kleine Partikel unabhängig von der Mahlkörpergröße erst ab einer Vermahlungsgeschwindigkeit von 800 upm erzeugt werden (siehe Abbildung 7.1a).

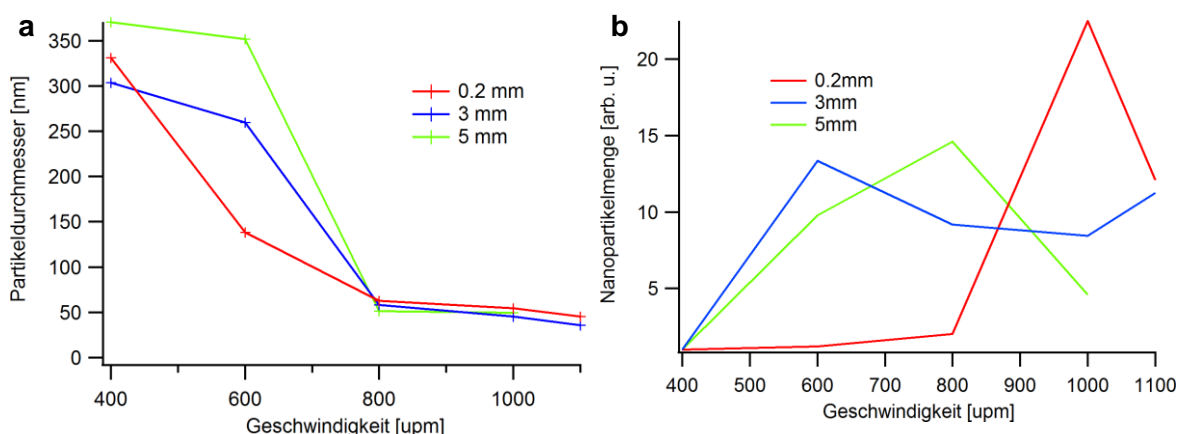


Abbildung 7.1: Vergleich unterschiedlicher Geschwindigkeiten der Mühle mit unterschiedlichen Mahlkörpern. **(a)** Partikelgrößen der kleinsten isolierten Fraktion. **(b)** Zugewinn an nanoskaligem Material.

Die erreichbare durchschnittliche Größe dieser Fraktion beträgt etwa 50 nm, einzelne Partikel können eine minimale Größe von etwa 20 nm erreichen. Eine weitere Reduzierung der Partikelgröße ist durch diese Methode jedoch nicht möglich. Durch die Verwendung möglichst kleiner Mahlkörper steigt die Effektivität der Vermahlung (siehe Abbildung 7.1b).

Weiterhin wurden verschiedene Lösemittel für die Vermahlung untersucht. In diesen Medien wurde CVD-Diamant für jeweils 6 h vermahlen. Während des Versuchs wurden Proben entnommen und die erreichte Teilchengröße untersucht.

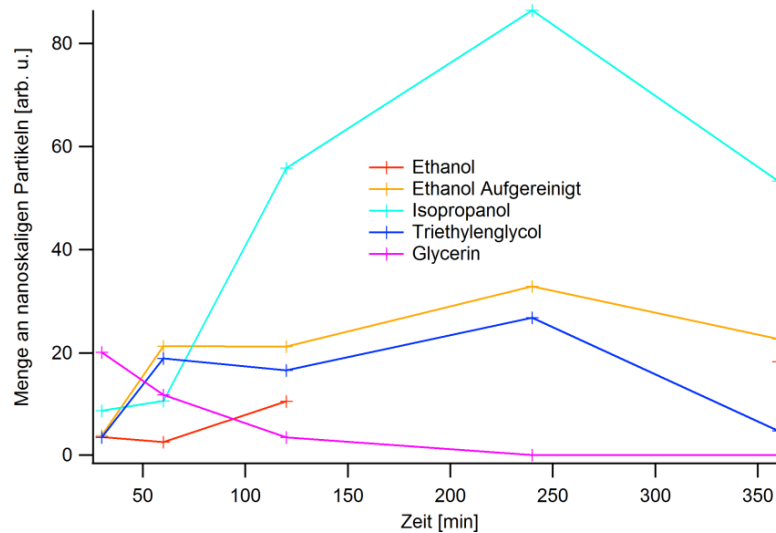


Abbildung 7.2: Vergleich unterschiedlicher Lösungsmittel für die Vermahlung. Dargestellt ist der Zugewinn an nanoskaligem Material der gesamten Probe.

Als Lösemittel wurden Ethanol, Isopropanol, Triethylenglycol, Glycerin, Toluol und Wasser verwendet. Besonders gute Ergebnisse konnten bei der Verwendung von Isopropanol und Ethanol erzielt werden (siehe Abbildung 7.2). Die hohe Viskosität von Triethylenglycol und Glycerin verschlechterte beziehungsweise verhinderte eine Vermahlung. Unpolares Toluol war nicht in der Lage, die Diamantpartikel ausreichend zu stabilisieren. Mit Wasser kam es durch die Reaktion mit dem Eisenabrieb von Mahlkörpern und Becher zu einem äußerst starken Druckaufbau im Mahlbecher.

Des Weiteren konnten durch die Vermahlung unterschiedlich hergestellter CVD-Diamantfilme in einer Vibrationsmühle die Einflüsse von Schichtdicke und Korngröße der Diamantkristalle untersucht werden. In Abbildung 7.3 sind die ermittelten Partikelgrößen sowohl für die kleinste Fraktion als auch für die gesamte Probe zusammengefasst.

Es konnte gezeigt werden, dass die Schichtdicke keinen erkennbaren Einfluss auf die erreichbare Partikelgröße hat. Werden die kleinsten, erhaltenen Fraktionen betrachtet, sind die durchschnittlichen Partikelgrößen um etwa einen Faktor vier kleiner als die ermittelte Korngröße. Es findet also eine Spaltung der Diamantkristalle statt.

Die durchschnittliche Partikelgröße der gesamten Probe stimmt in etwa mit der Korngröße des Diamantfilms überein. Es kann also davon ausgegangen werden, dass ein Großteil der Probe zunächst an den Korngrenzen getrennt und anschließend weiter zerkleinert wird.

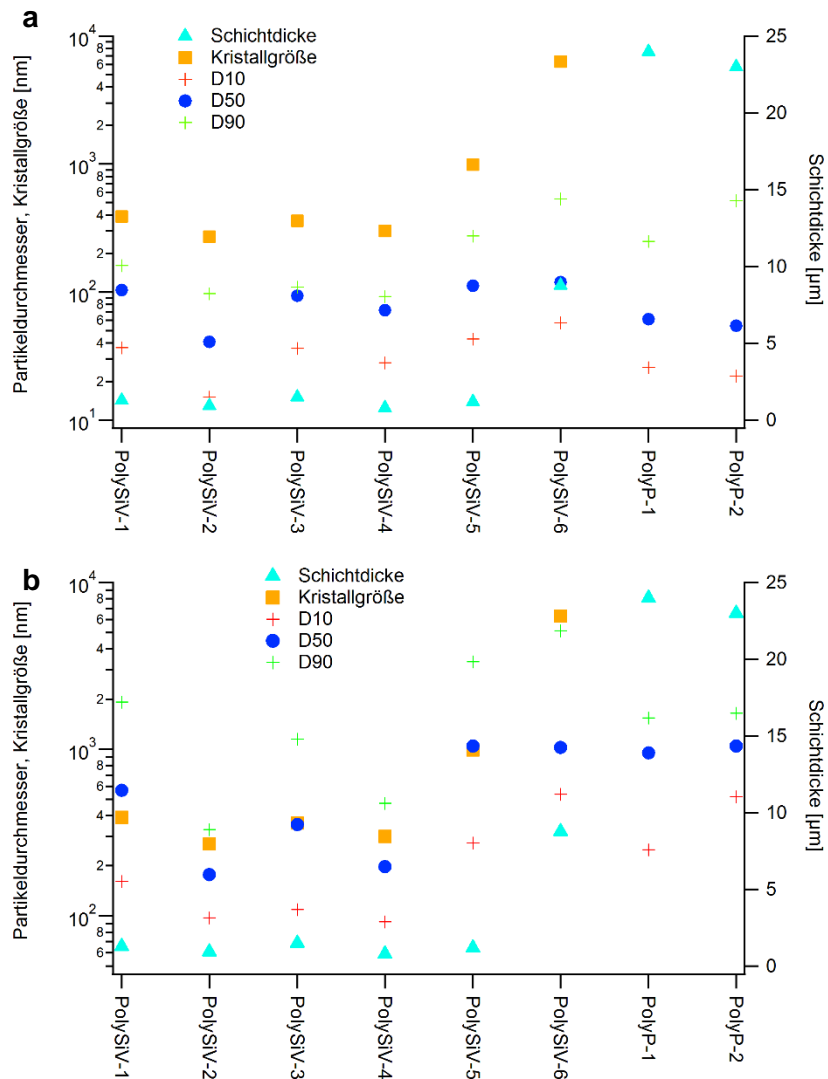


Abbildung 7.3: Vermahlung von CVD-Diamant. Gezeigt wird die Schichtdicke der Probe, Kristallgröße auf der Oberfläche des Diamantfilms sowie **(a)** die Partikelgrößen der Überstände sowie **(b)** die Partikelgrößen der gesamten Proben für verschiedene CVD-Diamantmaterialien.

Um eine bessere Dotierung der Diamantproben mit Defektzentren zu ermöglichen, wurde in Zusammenarbeit mit der Universität Saarbrücken erforscht, ob eine Dotierung mikrometergroßer Diamantpartikel und deren anschließende Vermahlung zu nanoskaligem Material eine größere Anzahl an gut detektierbaren SiV-Farbzentren zur Folge hat. Leider konnte diese Art der Partikelprozessierung die Erwartungen nicht erfüllen.

Die durch die Vermahlung von CVD-Diamant gewonnenen Erkenntnisse konnten auf andere Materialien übertragen werden. So wurden in ähnlichen Versuchen mit der Vibrationsmühle HPHT-Diamant, Siliziumcarbid sowie Rubin vermahlen.

7.2 Oxidierter Detonationsdiamant und Kohlenstoffnanozwiebeln

Durch Bearbeitung von Detonationsdiamanten und Kohlenstoffnanozwiebeln sollten stabile kolloidale Lösungen hergestellt werden, möglichst mit Partikelgrößen im unteren Nanometerbereich. Diese sollten für die Weiterverwendung durch Kooperationspartner, im alkalischen pH-Bereich stabil sein. Diese Anforderung kann mit Detonationsdiamant nicht direkt erfüllt werden, weshalb Modifikationen nötig waren.

Hierfür wurde durch Luftoxidation oxidierter Detonationsdiamant hergestellt. Mithilfe der thermogravimetrischen Analyse und Infrarotspektroskopie wurde die hierfür optimale Temperatur und Dauer bestimmt. Bei 425 °C für 4 h war die Oxidation abgeschlossen. Es wurde mit der thermogravimetrischen Analyse sowie der Böhmtitration die Oberflächenbeladung auf 0.874 beziehungsweise 0.619 mmol/g bestimmt.

Aus den Detonationsdiamanten wurden zudem Kohlenstoffnanozwiebeln bei Temperaturen von 1400 °C und 1500 °C hergestellt. Durch ihre starke Hydrophobie musste auch hier die Oberfläche chemisch modifiziert werden. Versuche, mithilfe der Luftoxidation Säuregruppen auf der Oberfläche zu erzeugen, waren nicht erfolgreich.

Erst durch naßchemische Behandlung mit Salpetersäure konnten nach zwei Tagen genügend funktionelle Gruppen für eine Stabilisierung in Wasser auf den Kohlenstoffnanozwiebeln erzeugt werden. Es handelte sich um stabile, mikrometergroße Agglomerate. Durch eine Verlängerung der Oxidationszeit auf acht Tage konnten sehr stabile Partikel mit einer mittleren Teilchengröße von 30 nm synthetisiert werden. Die durch Böhmtitration bestimmte Oberflächenbelegung mit Carboxylgruppen beträgt 0.288 mmol/g.

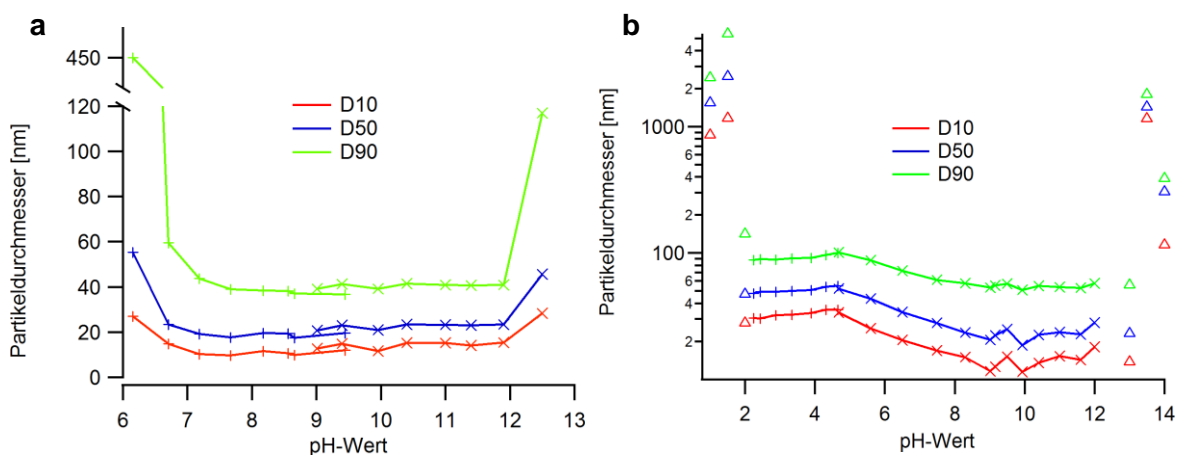


Abbildung 7.4: Titrationsversuche zur Stabilität von (a) oxidierten Detonationsdiamanten und (b) oxidierten Kohlenstoffnanozwiebeln in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Zur Deagglomeration von oxidiertem Detonationsdiamanten und Kohlenstoffnanozwiebeln wurde eine Rührwerkskugelmühle verwendet. Hier konnte oxidiertes Detonationsdiamant, nach Einstellung eines alkalischen pH-Wertes und Optimierung von Mahlwerksgeschwindigkeit sowie Mahldauer quantitativ auf Größen unter 25 nm zerkleinert werden. Eine Deagglomeration von oxidierten Kohlenstoffnanozwiebeln war nur eingeschränkt möglich. Von den so hergestellten kolloidalen Lösungen wurde pH-abhängig Teilchengröße und ζ -Potential bestimmt. Zum Vergleich wurde dies auch für deagglomerierten Detonationsdiamant durchgeführt. Oxidierter Detonationsdiamant ist, wie in Abbildung **7.4a** zu sehen, in einem pH-Bereich von 6 bis 12 kolloidal stabil. Oxidierte Kohlenstoffnanozwiebeln sind über einen größeren Bereich von 2 bis 13 kolloidal sehr stabil (siehe Abbildung **7.4b**).

8 Summary

8.1 CVD-Diamond

Due to the given possibilities to let CVD diamond grow according to the respective requirements of the different applications, methods to produce nanoscale particles from this material were investigated in this work. These retain their material-specific properties even when the size is reduced.

The use of a planetary mill was analyzed systematically. Both the minimum achievable particle size and the amount of nanoscale material produced were evaluated. In order to improve the grinding, the speed of the mill, the size of the grinding media, the duration of the grinding and the solvents used were varied.

It could be shown that small particles are only generated from a grinding speed of 800 rpm, regardless of the grinding bead size (see Figure 8.1a).

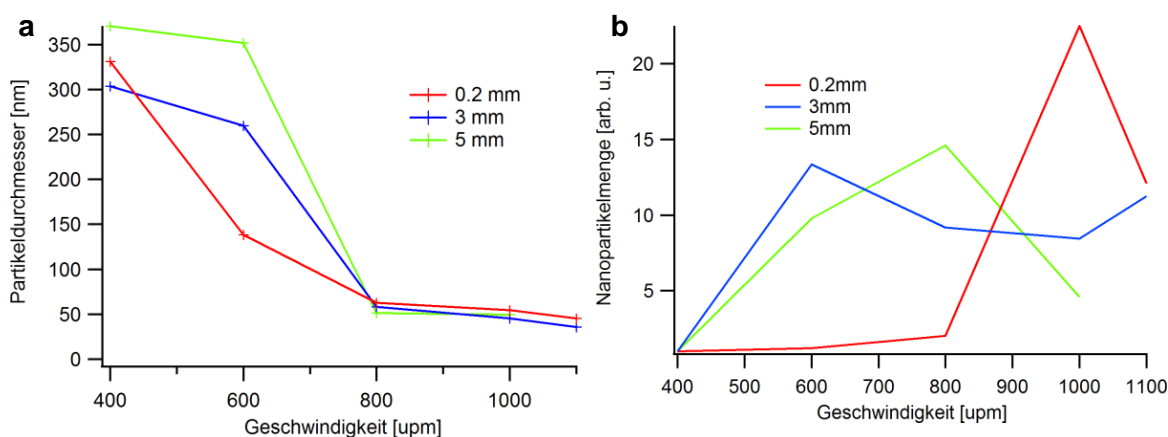


Figure 8.1: Comparison of different speeds of the mill with different grinding media. **(a)** Particle sizes of the smallest isolated fraction. **(b)** Gain of nanoscale material.

The achievable average size of this fraction is about 50 nm, individual particles can reach a minimum size of about 20 nm. However, this method cannot further reduce the particle size. By using the smallest possible grinding media, the effectiveness of the grinding increases (see Figure 8.1b).

Furthermore, various solvents for grinding were examined. CVD diamond was ground in these media for 6 h each. Samples were taken during the test and the particle size achieved was examined.

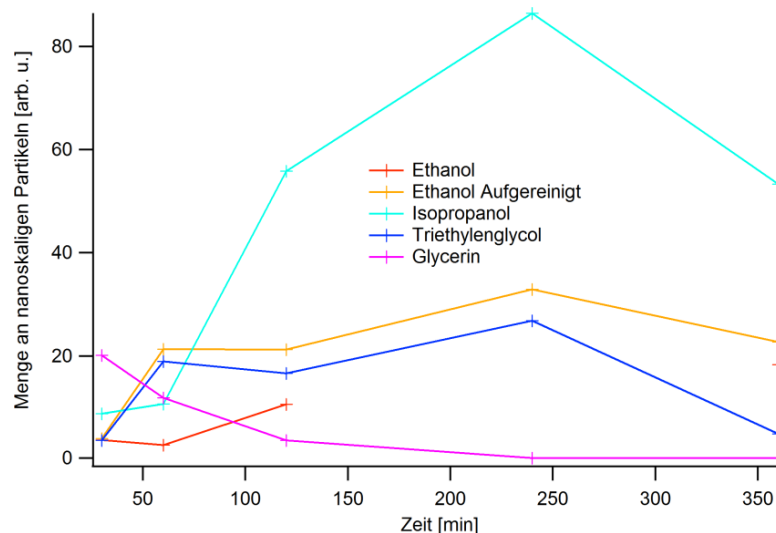


Figure 8.2: Comparison of different solvents for grinding. The increase in nanoscale material of the entire sample is shown.

Ethanol, isopropanol, triethylene glycol, glycerine, toluene and water were used as solvents. Particularly good results were achieved when using isopropanol and ethanol (see Figure 8.2). The high viscosity of triethylene glycol and glycerin deteriorated or prevented grinding. Non-polar toluene was not able to sufficiently stabilize the diamond particles. With water, the reaction with the iron abrasion from the grinding media and bowl led to an extremely high pressure build-up in the grinding bowl.

Furthermore, the influences of layer thickness and grain size of the diamond crystals could be investigated by grinding differently produced CVD diamond films in a vibration mill. Figure 8.3 summarizes the particle sizes determined for both the smallest fraction and the entire sample.

It could be shown that the layer thickness has no discernible influence on the achievable particle size. If the smallest fractions obtained are considered, the average particle sizes are smaller by about a factor of four than the grain size determined. So there is a splitting of the diamond crystals.

The average particle size of the entire sample roughly agrees with the grain size of the diamond film. It can therefore be assumed that a large part of the sample is first separated at the grain boundaries and then further comminuted.

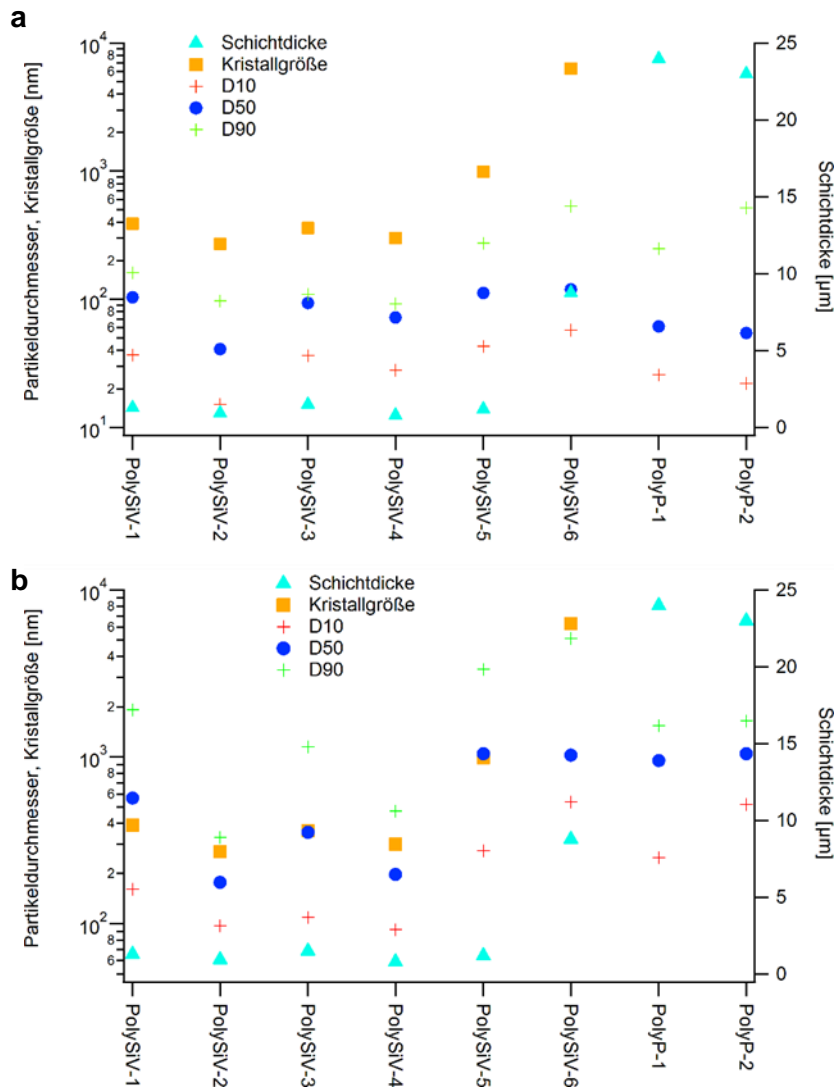


Figure 8.3: Milling of CVD diamond. Shown are the layer thickness of the sample, crystal size on the surface of the diamond film, and **(a)** the particle sizes of the supernatants and **(b)** the particle sizes of the entire samples for various CVD diamond materials.

In order to enable better doping of the diamond samples with defect centers, research was carried out in cooperation with the University of Saarbrücken to determine whether doping micrometer-sized diamond particles and their subsequent grinding into nanoscale material results in a larger number of easily detectable SiV color centers. Unfortunately, this type of particle processing could not meet expectations.

The knowledge gained from the grinding of CVD diamonds could be transferred to other materials. In similar tests, HPHT diamond, silicon carbide and ruby were ground with the vibration mill.

8.2 Oxidized detonation diamond and carbon nano onions

Stable colloidal solutions should be produced by processing detonation diamonds and carbon nano-onions, preferably with particle sizes in the lower nanometer range. These should be stable in the alkaline pH range for further use by cooperation partners. This requirement cannot be met directly with Detonation Diamond, so modifications were necessary.

For this purpose, detonation diamond oxidized by air was produced. The optimal temperature and duration for this was determined with the help of thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. The oxidation was complete at 425 °C for 4 h. The surface loading was determined to be 0.874 or 0.619 mmol/g using thermogravimetric analysis or Böhm titration.

Carbon nano onions were also produced from the detonation diamonds at temperatures of 1400 °C and 1500 °C. Due to its strong hydrophobicity, the surface had to be chemically modified here as well. Attempts to create acid groups on the surface using air oxidation were unsuccessful.

Only after two days of wet chemical treatment with nitric acid could sufficient functional groups be generated on the carbon nano onions for stabilization in water. These were stable, micrometer sized agglomerates. By extending the oxidation time to eight days, very stable particles with an average particle size of 30 nm could be synthesized. The surface coverage with carboxyl groups determined by Böhm titration is 0.288 mmol/g.

An agitator bead mill was used to deagglomerate oxidized detonation diamond and carbon nano onions. Here, oxidized detonation diamond could be quantitatively crushed to sizes below 25 nm after setting an alkaline pH value and optimizing the grinding mechanism speed and grinding time.

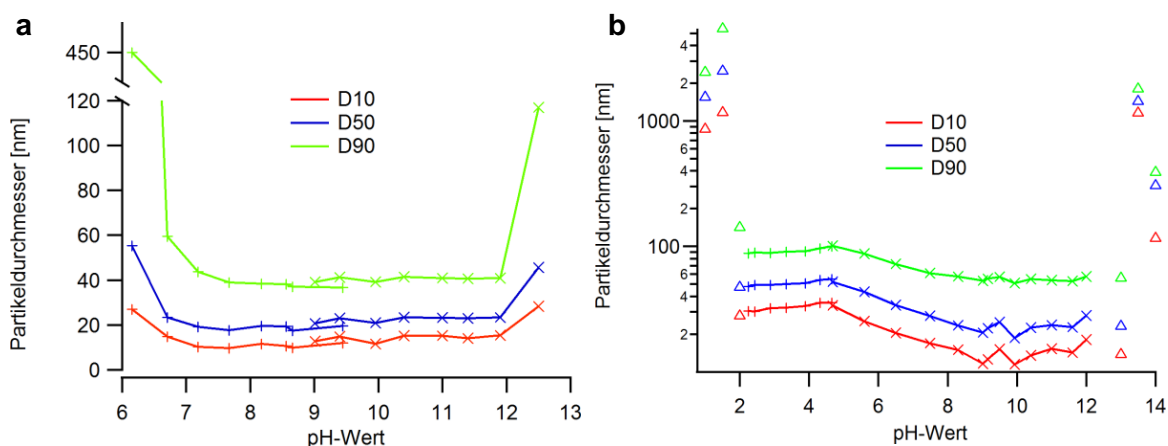


Figure 8.4: Titration experiments on the stability of (a) oxidized detonation diamonds and (b) oxidized carbon nano onions as a function of pH.

A deagglomeration of oxidized carbon nano onions was only possible to a limited extent. The pH-dependent particle size and ζ potential of the colloidal solutions produced in this way were determined. For comparison, this was also done for deagglomerated detonation diamond. Oxidized detonation diamond is colloidally stable over a pH range of 6 to 12, as shown in Figure **8.4a**. Oxidized carbon nanoonions are colloidally very stable over a larger range from 2 to 13 (see Figure **8.4b**).

9 Literatur

- [1] A. Rössler, G. Skillas, S. E. Pratsinis, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, 35, 32-41.
- [2] U. Schubert, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, 39, 3-3.
- [3] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien: Eine Einführung*, Vieweg+Teubner Verlag, **2007**.
- [4] H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, W. L. Johnson, *Metallurgical Transactions A* **1990**, 21, 2333-2337.
- [5] J. Tomas, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, **2005**.
- [6] M. Ullah, M. Ali, S. B. A. Hamid, *Reviews on Advanced Materials Science* **2014**, 37.
- [7] Salman, S. Aman, J. Tomas, *Chemical Engineering & Technology* **2014**, 37, 1949-1958.
- [8] S. Aman, J. Tomas, H. Kalman, *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, 83, 704-709.
- [9] J. Eckert, L. Schultz, K. Urban, *Journal of Materials Science* **1991**, 26, 441-446.
- [10] M. Yekeler, A. Ozkan, L. G. Austin, *Powder Technology* **2001**, 114, 224-228.
- [11] L. G. Austin, P. Bagga, *Powder Technology* **1981**, 28, 83-90.
- [12] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* **2001**, 46, 1-184.
- [13] S. Rosenkranz, S. Breitung-Faes, A. Kwade, *Powder Technology* **2011**, 212, 224-230.
- [14] S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, G. A. Andrianov, U. V. Baldokhin, E. V. Shelekhov, *Materials Science Forum* **1996**, 235-238, 565-570.
- [15] C. Suryanarayana, *Intermetallics* **1995**, 3, 153-160.
- [16] J. L. Harringa, B. A. Cook, B. J. Beaudry, *Journal of Materials Science* **1992**, 27, 801-804.
- [17] D. R. Maurice, T. H. Courtney, *Metallurgical Transactions A* **1990**, 21, 289-303.
- [18] Z. H. Chin, T. P. Perng, *Materials Science Forum* **1996**, 235-238, 121-126.
- [19] M. Kis-Varga, D. L. Beke, *Materials Science Forum* **1996**, 225-227, 465-470.
- [20] Y. Wang, E. Forsberg, *KONA Powder and Particle Journal* **1995**, 13, 67-77.
- [21] M. He, Y. Wang, E. Forsberg, *Powder Technology* **2004**, 147, 94-112.
- [22] C. Tangsathitkulchai, *Powder Technology* **2002**, 124, 67-75.
- [23] M. Miki, T. Yamasaki, Y. Ogino, *Materials Transactions, JIM* **1992**, 33, 839-844.
- [24] A. Calka, J. S. Williams, *Materials Science Forum* **1992**, 88-90, 787-794.
- [25] Y. Chen, J. R. Williams, *Materials Science Forum* **1996**, 225-227, 881-888.
- [26] R. B. Schwarz, C. C. Koch, *Applied Physics Letters* **1986**, 49, 146-148.
- [27] A. Bhattacharya, E. Arzt, *Scripta metallurgica et materialia* **1992**, 27, 749-754.
- [28] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, *NC: IUPAC* **2009**.

- [29] T. Hofmann, *Chemie in unserer Zeit* **2004**, 38, 24-35.
- [30] W. Stumm, *Aqueatic Chemistry*, Wiley and Sons, New-York, **1996**.
- [31] D. Grasso, K. Subramaniam, M. Butkus, K. Strevett, J. Bergendahl, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* **2002**, 1, 17.
- [32] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, *Pure and Applied Chemistry* **2005**, 77, 1753-1805.
- [33] M. I. Ltd, *Malvern Zetasizer ZS DLS user manual*, Malvern Instruments Ltd, **2013**.
- [34] Y. W. Zhu, X. Q. Shen, J. F. Zhi, B. C. Wang, X. Y. Xu, *Key Engineering Materials* **2004**, 259-260, 78-81.
- [35] K. Ives, *The Scientific Basis of Flocculation*, Springer Science & Business Media, **1978**.
- [36] J. E. Butler, R. L. Woodin, L. M. Brown, P. Fallon, *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering* **1993**, 342, 209-224.
- [37] P. W. May, J. M. T. Thompson, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2000**, 358, 473-495.
- [38] D. J. Poferl, N. C. Gardner, J. C. Angus, *Journal of Applied Physics* **1973**, 44, 1428-1434.
- [39] J. C. Angus, H. A. Will, W. S. Stanko, *Journal of Applied Physics* **1968**, 39, 2915-2922.
- [40] R. C. Mendes de Barros, E. J. Corat, N. G. Fereira, T. M. de Souza, V. J. Trava-Airoldi, N. F. Leite, K. Iha, *Diamond and Related Materials* **1996**, 5, 1323-1332.
- [41] A. P. Malshe, R. A. Beera, A. A. Khanolkar, W. D. Brown, H. A. Naseem, *Diamond and Related Materials* **1997**, 6, 430-434.
- [42] J. W. Baldwin, M. K. Zalalutdinov, T. Feygelson, B. B. Pate, J. E. Butler, B. H. Houston, *Diamond and Related Materials* **2006**, 15, 2061-2067.
- [43] R. S. Balmer, J. R. Brandon, S. L. Clewes, H. K. Dhillon, J. M. Dodson, I. Friel, P. N. Inglis, T. D. Madgwick, M. L. Markham, T. P. Mollart, N. Perkins, G. A. Scarsbrook, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, J. J. Wilman, S. M. Woollard, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, 21, 364221.
- [44] Y. Mokuno, A. Chayahara, Y. Soda, H. Yamada, Y. Horino, N. Fujimori, *Diamond and Related Materials* **2006**, 15, 455-459.
- [45] G. Davies, S. C. Lawson, A. T. Collins, A. Mainwood, S. J. Sharp, *Physical Review B* **1992**, 46, 13157-13170.
- [46] F. Jelezko, J. Wrachtrup, *physica status solidi (a)* **2006**, 203, 3207-3225.

-
- [47] J. Havlik, V. Petrakova, I. Rehor, V. Petrak, M. Gulka, J. Stursa, J. Kucka, J. Ralis, T. Rendler, S.-Y. Lee, R. Reuter, J. Wrachtrup, M. Ledvina, M. Nesladek, P. Cigler, *Nanoscale* **2013**, *5*, 3208-3211.
- [48] S.-J. Yu, M.-W. Kang, H.-C. Chang, K.-M. Chen, Y.-C. Yu, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17604-17605.
- [49] J. Tisler, G. Balasubramanian, B. Naydenov, R. Kolesov, B. Grotz, R. Reuter, J.-P. Boudou, P. A. Curmi, M. Sennour, A. Thorel, M. Börsch, K. Aulenbacher, R. Erdmann, P. R. Hemmer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1959-1965.
- [50] A. Gali, J. R. Maze, *Physical Review B* **2013**, *88*, 235205.
- [51] T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, M. Domhan, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *New Journal of Physics* **2004**, *6*, 98-98.
- [52] J. Riedrich-Möller, C. Arend, C. Pauly, F. Mücklich, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, C. Becher, *Nano Letters* **2014**, *14*, 5281-5287.
- [53] E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Möller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, C. Becher, *New Journal of Physics* **2011**, *13*.
- [54] A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Sedov, A. Khomich, I. Vlasov, A. Khomich, N. Trofimov, V. Krivobok, S. Nikolaev, R. Khmel'nitskii, V. Saraykin, *physica status solidi (a)* **2015**, *212*, 2525-2532.
- [55] B. Pingault, J. N. Becker, C. H. Schulte, C. Arend, C. Hepp, T. Godde, A. I. Tartakovskii, M. Markham, C. Becher, M. Atatüre, *Phys Rev Lett* **2014**, *113*, 263601.
- [56] S. Tamura, G. Koike, A. Komatsubara, T. Teraji, S. Onoda, L. P. McGuinness, L. Rogers, B. Naydenov, E. Wu, L. Yan, F. Jelezko, T. Ohshima, J. Isoya, T. Shinada, T. Tani, *Applied Physics Express* **2014**, *7*, 115201.
- [57] C. Wang, C. Kurtsiefer, H. Weinfurter, B. Burchard, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **2005**, *39*, 37-41.
- [58] A. S. Barnard, I. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 360-365.
- [59] E. Neu, C. Arend, E. Gross, F. Guldner, C. Hepp, D. Steinmetz, E. Zscherpel, S. Ghodbane, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, Y. Liang, A. Krueger, C. Becher, *Applied Physics Letters* **2011**, *98*.
- [60] T. D. Merson, S. Castelletto, I. Aharonovich, A. Turbic, T. J. Kilpatrick, A. M. Turnley, *Opt. Lett.* **2013**, *38*, 4170-4173.
- [61] S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, *Diamond and Related Materials* **2000**, *9*, 935-940.
- [62] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, M. Nesladek, *Diamond and Related Materials* **2000**, *9*, 948-951.

- [63] S. C. H. Kwok, J. Wang, P. K. Chu, *Diamond and Related Materials* **2005**, *14*, 78-85.
- [64] Y. Balasubramaniam, P. Pobedinskas, S. D. Janssens, G. Sakr, F. Jomard, S. Turner, Y.-G. Lu, W. Dexters, A. Soltani, J. Verbeeck, J. Barjon, M. Nesládek, K. Haenen, *Applied Physics Letters* **2016**, *109*, 062105.
- [65] S. Heyer, W. Janssen, S. Turner, Y. G. Lu, W. S. Yeap, J. Verbeeck, K. Haenen, A. Krueger, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5757-5764.
- [66] L. Himics, S. Tóth, M. Veres, M. Koós, *Optical and Quantum Electronics* **2016**, *48*, 394.
- [67] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, D. W. Brenner, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2002**, *27*, 227-356.
- [68] J. A. Viecelli, S. Bastea, J. N. Glosli, F. H. Ree, *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 2730-2736.
- [69] O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications*, William Andrew, **2012**.
- [70] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, *Nat Nanotechnol* **2011**, *7*, 11-23.
- [71] V. Yu. Dolmatov, *Russian Chemical Reviews* **2001**, *70*, 607-626.
- [72] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev, Y. Gogotsi, *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 11635-11642.
- [73] O. Shenderova, A. Koscheev, N. Zaripov, I. Petrov, Y. Skryabin, P. Detkov, S. Turner, G. Van Tendeloo, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 9827-9837.
- [74] A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A. E. Aleksenskii, A. Y. Vul', E. Ōsawa, *Carbon* **2005**, *43*, 1722-1730.
- [75] D. Ho, *Nanodiamonds*, **2010**.
- [76] E. Ōsawa, *Diamond and Related Materials* **2007**, *16*, 2018-2022.
- [77] E. D. Eidelman, V. I. Siklitsky, L. V. Sharonova, M. A. Yagovkina, A. Y. Vul, M. Takahashi, M. Inakuma, M. Ozawa, E. Ōsawa, *Diamond and Related Materials* **2005**, *14*, 1765-1769.
- [78] V. Pichot, M. Comet, E. Fousson, C. Baras, A. Senger, F. Le Normand, D. Spitzer, *Diamond and Related Materials* **2008**, *17*, 13-22.
- [79] I. Petrov, O. Shenderova, V. Grishko, V. Grichko, T. Tyler, G. Cunningham, G. McGuire, *Diamond and Related Materials* **2007**, *16*, 2098-2103.
- [80] K. B. Holt, C. Ziegler, D. J. Caruana, J. Zang, E. J. Millan-Barrios, J. Hu, J. S. Foord, *Phys Chem Chem Phys* **2008**, *10*, 303-310.
- [81] D. Ugarte, *Nature* **1992**, *359*, 707-709.

-
- [82] D. Ugarte, *Carbon* **1995**, 33, 989-993.
- [83] G. Radhakrishnan, P. M. Adams, L. S. Bernstein, *Applied Surface Science* **2007**, 253, 7651-7655.
- [84] I. Alexandrou, H. Wang, N. Sano, G. A. J. Amaratunga, *The Journal of Chemical Physics* **2004**, 120, 1055-1058.
- [85] F. Banhart, *Reports on Progress in Physics* **1999**, 62, 1181-1221.
- [86] V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Mal'kov, V. M. Titov, *Chemical Physics Letters* **1994**, 222, 343-348.
- [87] S. Tomita, T. Sakurai, H. Ohta, M. Fujii, S. Hayashi, *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 114, 7477-7482.
- [88] V. L. Kuznetsov, I. L. Zilberberg, Y. V. Butenko, A. L. Chuvilin, B. Segall, *Journal of Applied Physics* **1999**, 86, 863-870.
- [89] K. Bogdanov, A. Fedorov, V. Osipov, T. Enoki, K. Takai, T. Hayashi, V. Ermakov, S. Moshkalev, A. Baranov, *Carbon* **2014**, 73, 78-86.
- [90] V. Y. Osipov, T. Enoki, K. Takai, K. Takahara, M. Endo, T. Hayashi, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, A. Y. Vul', *Carbon* **2006**, 44, 1225-1234.
- [91] Y. V. Butenko, V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, V. N. Kolomiichuk, S. V. Stankus, R. A. Khairulin, B. Segall, *Journal of Applied Physics* **2000**, 88.
- [92] V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko, A. L. Chuvilin, A. I. Romanenko, A. V. Okotrub, *Chemical Physics Letters* **2001**, 336, 397-404.
- [93] V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, S. V. Stankus, R. A. Khairulin, A. K. Gutakovskii, *Chemical Physics Letters* **1998**, 289, 353-360.
- [94] E. D. Obraztsova, M. Fujii, S. Hayashi, V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko, A. L. Chuvilin, *Carbon* **1998**, 36, 821-826.
- [95] A. Palkar, F. Melin, C. M. Cardona, B. Elliott, A. K. Naskar, D. D. Edie, A. Kumbhar, L. Echegoyen, *Chem Asian J* **2007**, 2, 625-633.
- [96] M. E. Plonska-Brzezinska, A. T. Dubis, A. Lapinski, A. Villalta-Cerdas, L. Echegoyen, *Chemphyschem* **2011**, 12, 2659-2668.
- [97] M. E. Plonska-Brzezinska, A. Molina-Ontoria, L. Echegoyen, *Carbon* **2014**, 67, 304-317.
- [98] M. E. Plonska-Brzezinska, M. Lewandowski, M. Blaszyk, A. Molina-Ontoria, T. Lucinski, L. Echegoyen, *Chemphyschem* **2012**, 13, 4134-4141.
- [99] K. Flavin, M. N. Chaur, L. Echegoyen, S. Giordani, *Organic Letters* **2010**, 12, 840-843.
- [100] L. Zhou, C. Gao, D. Zhu, W. Xu, F. F. Chen, A. Palkar, L. Echegoyen, E. S. Kong, *Chemistry* **2009**, 15, 1389-1396.

- [101] S. Sek, J. Breczko, M. E. Plonska-Brzezinska, A. Z. Wilczewska, L. Echevoyen, *Chemphyschem* **2013**, *14*, 96-100.
- [102] A. S. Rettenbacher, B. Elliott, J. S. Hudson, A. Amirkhanian, L. Echevoyen, *Chemistry* **2005**, *12*, 376-387.
- [103] O. Mykhailiv, A. Lapinski, A. Molina-Ontoria, E. Regulska, L. Echevoyen, A. T. Dubis, M. E. Plonska-Brzezinska, *Chemphyschem* **2015**, *16*, 2182-2191.
- [104] D. Santiago, G. G. Rodriguez-Calero, A. Palkar, D. Barraza-Jimenez, D. H. Galvan, G. Casillas, A. Mayoral, M. Jose-Yacaman, L. Echevoyen, C. R. Cabrera, *Langmuir* **2012**, *28*, 17202-17210.
- [105] Y. Gao, Y. S. Zhou, M. Qian, X. N. He, J. Redepenning, P. Goodman, H. M. Li, L. Jiang, Y. F. Lu, *Carbon* **2013**, *51*, 52-58.
- [106] B. Puri, *Proceedingd of the 5th Biennial Conference on Carbon* **1962**, *1*, 165-170.
- [107] M. Voll, H. P. Boehm, *Carbon* **1970**, *8*, 741-752.
- [108] H. P. Boehm, *Carbon* **1994**, *32*, 759-769.
- [109] J. Menendez, M. Illán-Gómez, C. L. y Leon, L. Radovic, *Carbon* **1995**, *33*, 1655-1657.
- [110] H.-P. Boehm, **2008**, pp. 301-327.
- [111] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1964**, *3*, 669-677.
- [112] H. Wang, Y. Cui, *Carbon Energy* **2019**, *1*, 13-18.
- [113] P. Simon, Y. Gogotsi, in *Nanoscience and technology: a collection of reviews from Nature journals*, World Scientific, **2010**, pp. 320-329.
- [114] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, *Science* **2014**, *343*, 1210-1211.
- [115] I. Kovalenko, D. G. Bucknall, G. Yushin, *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 3979-3986.
- [116] Q. Wang, N. Plylahan, M. V. Shelke, R. R. Devarapalli, M. Li, P. Subramanian, T. Djenizian, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Carbon* **2014**, *68*, 175-184.
- [117] S. Yu, N. Yang, H. Zhuang, J. Meyer, S. Mandal, O. A. Williams, I. Lilge, H. Schönherr, X. Jiang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 18918-18926.
- [118] S. L. Goertzen, K. D. Thériault, A. M. Oickle, A. C. Tarasuk, H. A. Andreas, *Carbon* **2010**, *48*, 1252-1261.
- [119] A. M. Oickle, S. L. Goertzen, K. R. Hopper, Y. O. Abdalla, H. A. Andreas, *Carbon* **2010**, *48*, 3313-3322.
- [120] E. Scheil, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1931**, *201*, 259-264.
- [121] R. T. Dehoff, P. Bousquet, *Journal of Microscopy* **1970**, *92*, 119-135.
- [122] Y. Liang, Universität Würzburg **2011**.

-
- [123] A. M. Zaitsev, K. S. Moe, W. Wang, *Diamond and Related Materials* **2017**, 71, 38-52.
- [124] J. Fan, H. Li, J. Jiang, L. K. So, Y. W. Lam, P. K. Chu, *Small* **2008**, 4, 1058-1062.
- [125] J. Botsoa, V. Lysenko, A. Geloen, O. Marty, J. Bluet, G. Guillot, *Applied Physics Letters* **2008**, 92, 173902.
- [126] A. Muzha, F. Fuchs, N. V. Tarakina, D. Simin, M. Trupke, V. A. Soltamov, E. N. Mokhov, P. G. Baranov, V. Dyakonov, A. Krueger, G. V. Astakhov, *Applied Physics Letters* **2014**, 105.
- [127] S. Kondrat, C. R. Pérez, V. Presser, Y. Gogotsi, A. A. Kornyshev, *Energy & Environmental Science* **2012**, 5.
- [128] W. Dauben, W. Epstein, *The Journal of Organic Chemistry* **1959**, 24, 1595-1596.
- [129] M. Ozawa, M. Inaguma, M. Takahashi, F. Kataoka, A. Krüger, E. Ōsawa, *Advanced Materials* **2007**, 19, 1201-1206.
- [130] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nature Nanotechnology* **2008**, 3, 101-105.
- [131] C.-J. Shih, S. Lin, R. Sharma, M. S. Strano, D. Blankshtein, *Langmuir* **2012**, 28, 235-241.
- [132] M. A. Trofimovich, A. A. Galiguzov, N. A. Tikhonov, A. P. Malakho, A. D. Rogozin, *Refractories and Industrial Ceramics* **2016**, 56, 561-565.