

*Deagglomeration und Oberflächenfunktionalisierung
von Nanodiamant mittels
thermochemischer und mechanochemischer Methoden*



Dissertation

Zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Verfasst an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Vorgelegt von

Yuejiang Liang

aus

Guangzhou

Würzburg 2011

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

Meine Eltern und meine Frau

献给我的父母和我的夫人

Publikationen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2007 bis Januar 2011 am Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität und Otto-Diels-Institut für Organische Chemie der Universität zu Kiel angefertigt.

Teile dieser Dissertation wurden bereits in den Folgenden Publikationen veröffentlicht:

- Y. Liang, T. Meinhardt, G. Jarre, P. Vrdoljak, A. Schöll, F. Reinert, A. Krueger, "Deagglomeration and surface modification of thermally annealed nanoscale diamond" *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 23-30.
- Y. Liang, M. Ozawa, A. Krueger "A general procedure to functionalise agglomerating nanoparticles demonstrated on nanodiamond" *ACS Nano* **2009**, *3*, 2288-2296.
- G. Jarre, Y. Liang, P. Betz, D. Lang, A. Krueger "Playing the surface game - Diels Alder reactions on diamond nanoparticles" *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 544-546.

Danksagung

An erster Stelle danke Ich meiner Mentorin Prof. Dr. Anke Krüger für ihre Beratung, Unterstützung und Inspiration. Sie hat nicht nur in fachspezifischen, sondern auch in privaten Gesprächen immer dafür gesorgt. Auch Dr. Masaki Ozawa möchte ich für seine wertvollen Ratschläge für die Arbeit danken. Ihre Leidenschaft für die Wissenschaft ermutigt mich für den Rest meines Lebens nachhaltig.

Ein großer Dank geht aber auch an meinen Kommilitonen Gerald Jarre und meinen Kollegen Thomas Meinhardt. Sie haben mich die gesamte Forschungsreise zur Nanowelt begleitet. Ohne ihre Weisheit und ihren Humor hätte ich nur schwer bis zum Ende durchgehalten.

Auch meinen weiteren Kollegen Daniel Lang, Patrick Betz, Yvonne Kirchwehm, Thilo Waag und Elisabeth Memmel möchte ich danken, dass sie mir bei der Überwindung der Sprachbarrieren in der Fertigung dieser Arbeit geholfen haben.

Herzlich danke ich auch der gesamten aktuellen und ehemaligen Arbeitsgruppe für das angenehme Arbeitsklima und möchte namentlich nennen: Peter Buschmann, Johannes Auerswald, Sigrid Paravac, Steffen Heyer, Yuchen Shun und Li Lu.

Vielen Dank auch an die Arbeitsgruppe Prof. Dr. Herges des Otto-Diels-Instituts für organische Chemie der Universität Kiel, insbesondere Frau Regina Meinlschmidt, Dr. Torsten Winkler und Dr. Jens Walter. Ebenfalls an alle Angestellten des Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg und des Otto-Diels-Instituts für organische Chemie der Universität Kiel herzlichen Dank: Dr. Christian Stadler, Herr Bernd Brunner, Herr Markus Braun, Herr Michael Ramold, Frau Petra Leckert, Frau Anette Krug, Frau Hoffmann, Herr Holger Franzen und Frau Ulrike Drieling.

Weiterhin möchte ich Frau Inke Jeß, Frau Jing Wang, Dr. Zhida Huang und Dr. Nikola Koglin für die aufwendigen Messungen meiner Proben danken.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei Yuefeng Liang, Dan Cao, Christina Gasch, Else Steinsieck, Elke Schumann, Arne Gasch, meinen Eltern Xiuzhen Shen und Jingchuan Liang, meiner Frau Vivi und Tochter Stella bedanken, die mein Leben mit ihrer Glaube, Hoffnung und Liebe bereichern.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	4
2.1	Herstellungsmethode von Nanodiamanten	4
2.1.1	Synthese durch Schockwellen	4
2.1.2	Synthese durch CVD Technik	5
2.1.3	Synthese durch Detonation	6
2.1.4	Top-down Ansatz	8
2.1.5	Weitere Synthesemöglichkeiten	9
2.2	Struktur und Eigenschaften des Nanodiamanten	10
2.2.1	Der Kern	10
2.2.2	Die Oberfläche	14
2.2.3	Aggregations- und Agglomerationsverhalten	16
2.3	Deagglomeration und Oberflächenmodifizierung von Nanodiamant	17
2.3.1	Oxidation und weiterführende Funktionalisierung	20
2.3.2	Reduktion und weiterführende Funktionalisierung	21
2.3.3	Halogenierung und weiterführende Funktionalisierung	23
2.3.4	Mechanische Vermahlung	25
2.4	Anwendungen von Nanodiamanten	27
2.4.1	Nanokompositmaterialien	28
2.4.2	Biologische Anwendung	29
3	Aufgabenstellung	31
4	Hauptteil	32
4.1	Thermochemische Desagglomeration	32
4.1.1	Thermische Behandlung	32
4.1.2	Behandlung von oberflächengraphitisierten ND mit Säure	38
4.1.3	Behandlung von oberflächengraphitisierten ND mit Base	39
4.1.4	Oberflächenfunktionalisierung durch Organo-Lithium-Verbindungen	40
4.1.5	Oberflächenfunktionalisierung mit Benzoylperoxid	43
4.1.6	Oberflächenfunktionalisierung durch <i>in situ</i> hergestelltes Diazoniumsalz	46
4.2	Mechanochemische Desagglomeration	57
4.2.1	Boranreduktion mit Ultraschall-Vorbehandlung	57
4.2.2	BASD Verfahren	59
4.2.2.1	Silanisierung des Nanodiamanten	61

4.2.2.2	Arylierung des Nanodiamanten	71
4.2.3	Herstellung eines Nanokomposits	81
4.3	Desagglomeration und Untersuchung von NV-Nanodiamant	83
4.4	Top down Ansatz für die Herstellung von Nanodiamanten	88
4.4.1	Vermahlung von ultrananokristallinem Diamantfilm	88
4.4.2	Vermahlung von mikrometerdickem Diamantfilm	93
4.4.3	Vermahlung eines millimeterdicken Diamantfilm	95
4.4.4	Vermahlung eines YAG Einkristalls	101
5	Zusammenfassung und Ausblick	103
6	Summary and Outlook	108
7	Experimenteller Teil	113
7.1	Allgemeine Arbeits- und Messtechniken	113
7.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	113
7.1.2	Allgemeine Messtechniken	115
7.2	Synthesevorschriften	118
7.2.1	Thermochemische Deagglomeration und Oberflächenmodifizierung	118
7.2.1.1	Thermische Behandlung bei 1000 °C	118
7.2.1.2	Darstellung von carboxylierten Nanodiamant	119
7.2.1.3	Darstellung von hydroxylierten Nanodiamant	120
7.2.1.4	Funktionalisierung von Nanodiamant durch Oganolithiumverbindung	121
7.2.1.5	Umsetzung von 19 mit Benzoylperoxid	125
7.2.1.6	Funktionalisierung von 19 durch Arylierung	125
7.2.2	Mechanochemische <i>in situ</i> Deagglomeration und Oberflächenmodifizierung	129
7.2.2.1	Darstellung von hydroxyliertem Nanodiamant 4 durch eine modifizierte Boran-reduktion	129
7.2.2.2	Umsetzung von DND 4 mit Methacrylsäure-3-trimethoxysilypropylester 31	130
7.2.2.3	Umsetzung von SYP Nanodiamant 33 mit Methacrylsäure-3-trimethoxy- silypropylester 31	132
7.2.2.4	Umsetzung von DND 4 mit unterschiedlichen Silane unter BASD Behandlung	133
7.2.2.5	Arylierung von DND 1	135
7.2.2.6	Arylierung von SYP Nanodiamant 33	137
7.2.2.7	Arylierung des oberflächengraphitisierten DND 37	138
7.2.2.8	Oberflächengraphitisierung von DND durch BASD	139
7.2.2.9	Arylierung von DND 38 unter BASD-Behandlung	139
7.2.2.10	Herstellung von Nanokompositen	141

7.2.3	Desagglomeration des NV-Nanodiamanten	141
7.2.3.1	Arylierung des oberflächengraphitisierten NV-Nanodiamanten 40	141
7.2.3.2	Luft-Oxidation des NV-Nanodiamanten 40	142
7.2.3.3	Arylierung des luft-oxidierten NV-Nanodiamanten 42	143
7.2.4	Top-down Ansatz zur Herstellung von Nanodiamanten	147
7.2.4.1	Chemische Zerkleinerung eines ultrakristallinen Diamantfilms A	147
7.2.4.2	Vermahlung eines ultrananokristallinen Diamantfilms A	148
7.2.4.3	Vermahlung des mikrometerdicken Diamantfilms B	149
7.2.4.4	Vermahlung eines millimeterdicken Diamantfilms C	149
7.2.4.5	Vermahlung des YAG-Einkristalls	150
8	Literaturverzeichnis	155

Abkürzungsverzeichnis

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Abkürzungen verwendet:

AFM	Atomic force microscopy (dt. Kraftmikroskopie)
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
ATRP	Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation
BASD	Bead-assisted sonic disintegration
BLS	Beadless sonication
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CMP	Chemical Mechanic Polishing (dt. chemisch mechanisch polieren)
d	Tag
DC	Dünnschichtchromatographie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMSO	Dimethylsulfoxid
DND	Detonationsnanodiamant
EA	Elementaranalyse
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EDX	Energy dispersive X-ray analysis
EtOH	Ethanol
eV	elektron Volt
FILM	fluorescence lifetime imaging micrograph
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
GPa	gigapascal
h	Stunde
HPHT	high pressure high temperature (dt. Hochdruck-Hochtemperatur)

HRTEM	high resolution transmission electron microscopy (dt. hochauflösende Massenspektrometrie)
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot
konz.	Konzentriert
kW	kilowatt
LED	light emitting diode (dt. Lichtemittierende Diode)
min.	Minuten
MMA	Methylmethacrylat-Monomer
MW-PE-CVD	Microwave Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition (dt. Mikrowelle Plasma unterstützte chemische Gasphase- abscheidung)
nm	nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (dt. magnetische Kernresonanz)
ns	nanosekunde
NV	Nitrogen-Vacancy
PBS	phosphate buffered saline (dt. phosphatgepufferte Salzlösung)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	Round pre minute (dt. Umdrehungen pro Minute)
RT	Raumtemperatur
SAXS	small-angle X-ray scattering (dt. Kleinwinkel Röntgenstreuung)
SiV	Silizium-Vacancy
STED	Stimulated Emission Depletion
STEM	scanning transmission electron microscopy
SWCNT	Single Wall Carbon Nanotube (dt. einwandige Kohlenstoffnanoröhren)
SYP	Handelsname des verwendeten HPHT-Diamanten

TA-MS	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie
TBAH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TESO	Tetraethylorthosilicat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
TPD	Temperature-programmed desorption
UV /Vis	Ultraviolet / Visible
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (dt. Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
XRD	X-ray diffraction (dt. Röntgenbeugung)
YAG	Yttrium Aluminium Granat
ZPL	Zero Phononen Line

Abkürzung der Signalformen im IR-Spektrum:

br.	breit
w	weak (dt. schwach)
m	medium (dt.mittel)
s	strong
$\nu_{s,as}$	symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung
$\delta_{s,as}$	symmetrische und antisymmetrische Deformationsschwingung
γ	Ringatmungsschwingung

1 Einleitung

Was macht Nanodiamanten so interessant?

Weil sie Nano und Diamant sind.

Bei Nanodiamant, wie der Name schon sagt, handelt es sich um winzige Diamantpartikel mit einem Durchmesser im Nanometerbereich. Laut BMBF-Definition^[1] der Nanomaterialien handelt es sich um Teilchen bis zu einer Größe von 100 nm. Abhängig von Herkunft und Herstellungsmethode zeigen die Nanodiamanten eine breite Größenverteilung: Aus natürlichen Vorkommen konnten z. B. sehr kleine Partikel im Bereich von 2-3 nm isoliert werden, aber auch Teilchen um 100 nm, die durch den Top-Down-Ansatz hergestellt werden können, existieren.

Die natürlich vorkommenden Nanodiamanten wurden bislang sowohl außerirdisch in Meteoriten,^[2] protoplanetarem Nebel^[3] und interstellarem Staub^[4] als auch in der Sedimentschicht der Grenze vom Jüngeren Dryas in Nordamerika gefunden.^[5] Im Gegensatz dazu wurden künstliche Nanodiamanten Ende der fünfziger, Anfang der sechziger Jahre mit verschiedenen technischen Methoden synthetisiert.^[6] Dazu gehören im Wesentlichen die Schocksynthese und die Detonationssynthese. Mit der Vermahlung der Mikrodiamanten werden Nanodiamanten Ende der neunziger auch großen Mengen hergestellt. Geringe Mengen an Nanodiamant können auch durch Transformation von Nanozwiebeln unter gleichzeitiger Erwärmung und Elektronenbestrahlung,^[7] aus Graphit durch Ultraschall-Kavitation^[8] und CVD-Technik (*chemical vapour deposition*) erzeugt werden.^[9] Die Vielfalt der Herstellung bietet eine große Auswahl an Nanodiamanten. Die Jahresproduktion von Detonationsdiamant steigerte sich von 2,8 Tonnen im Jahr 2006 auf 8 Tonnen im Jahr 2008.^[10]

Kurz nach seiner Entdeckung durch *DeCarli* und *Jamieson* bestanden großes Interesse und hohe Erwartungen an Nanodiamant im Hinblick auf die ausgezeichneten Eigenschaften von makroskopischen Diamanten. Mögliche Anwendungsgebiete und Nutzungspotentiale der Nanodiamanten wurden aber erst durch die spätere sprunghafte Entwicklung der Nanotechnik eröffnet.

Die Eigenschaften von Materialien ändern sich, wenn sich ihre Größe der Nanoskala annähert. Nanopartikel besitzen durch Ihre Größe außergewöhnliche Eigenschaften: Ihr sehr hohes Oberfläche/Volumen-Verhältnis bietet eine enorme Triebkraft für die Dispersion. Dabei werden die Nanopartikel in anderen Stoffen fein verteilt, was je nach deren Besonderheiten zu unterschiedlichen Anwendungen führt. Zu diesen gehören z. B. CMP Slurry (*chemical mechanic polishing*),^[11] magnetische Fluide,^[12] Katalysatoren^[13] sowie extrem harte Beschichtungen.^[14]

In Bezug auf die chemische Reaktivität und Interpartikel-Wechselwirkungen spielt allerdings die Zusammensetzung der Oberfläche die herausragende Rolle. Für den Aufbau neuer Materialien stellt also die gezielte Modifikation der Oberfläche den Schlüsselprozess dar.

Im Vergleich zu anderen Nichtkohlenstoff-Nanopartikeln besitzt der Nanodiamant, abhängig von seinen Synthese- und Reinigungsmethoden, bereits eine Reihe von funktionellen Gruppen auf seiner Oberfläche.^[15] Zusätzlich sind vielfältige chemische Modifikationen möglich.

Aber auch die Photolumineszenz von Nanopartikeln steht im Brennpunkt aktueller Forschungen. Ein Fluoreszenzeffekt durch den „Quantum confinement effect“ wird für bestehende Nanodiamanten bisher nicht erwartet.^[16] Jedoch als Folge von Gitterunregelmäßigkeiten, externen Substitutionen oder internen Verunreinigungen kann der Nanodiamant auch zum Leuchten gebracht werden. Insbesondere die aus Gitterdefekten resultierte Fluoreszenz des Nanodiamanten ist äußerst stabil, d.h. sie bleicht nicht aus und auch ein Blinken bei längerfristiger Anregung oder Einstrahlung mit hoher Intensität wird nicht beobachtet.^[17]

Aufgrund des „*Quantum confinement effect*“ ist die Wellenfunktion eines Elektrons für Halbleiter-Quantendots auf der Oberfläche des Kristalls delokalisiert.^[18] Im Gegensatz dazu sind die Fluoreszenzzentren im Nanodiamanten lokalisiert.

Die Entwicklung neuer Nanophotonic-Materialien ist eine große Herausforderung für die Werkstoff-Forschung, besonders im Hinblick auf die sich ständig ausweitenden Möglichkeiten für Quantum-Kryptographie^[19] als auch biologische Anwendungen.^[20,21,22]

Eine wichtige Voraussetzung für biologische Anwendungen ist die hohe Biokompatibilität. Bisherige Studien zur Zytotoxizität des Nanodiamanten mit relativ großen Partikeln um 100 nm,^[23] aber auch mit Teilchen im Bereich von 2-10 nm^[24] zeigten keinen negativen Einfluss auf die Lebensfähigkeit der Zellen. Dies gilt für verschiedene Zelltypen.^[25,26,27] Damit erschließt sich der fluoreszierende Nanodiamant als nahezu ideales Label. Er erweitert die Möglichkeiten der intrazellulären optischen Abbildung und Rückverfolgung einzelner bioaktiver Moleküle.

Seine breiten Anwendungsmöglichkeiten etwa zum Aufbau neuartiger Komposite,^[28,29] als Transportvehikel für Wirk- und Impfstoffe,^[30,31] als Fluoreszenzmarker in lebenden Zellen^[32,33] sowie der mögliche Einsatz in Quanten-Computern^[19] etc. machen den Nanodiamanten zu einem grundlegenden Material in Nanowissenschaft und –technologie.

2 Kennntnisstand

2.1 Herstellungsmethode von Nanodiamanten

Nach der Entdeckung in Jahr 1796,^[34] dass Diamant aus reinem Kohlenstoff besteht, wurden viele Versuche unternommen, ihn durch Umwandlung verschiedener anderer Kohlenstoffformen herzustellen. Auf diese Weise gelingt auch die Darstellung der Nanodiamanten und die früheste industrielle Herstellungsmethode ist die Schockwellensynthese.^[35,36] Dabei wird das Ausgangsmaterial der Schockwelle einer externen Explosion ausgesetzt. Durch CVD-Verfahren gelingt andererseits der (relativ langsame) molekulare Aufbau des Nanodiamanten unter kinetischer Kontrolle.^[37] Ein außergewöhnliches Verfahren ist die Detonationssynthese, bei der die zur Kondensation und Kristallisation benötigten Kohlenstoffatome, Drücke und Temperaturen *in situ* durch Zünden eines Sprengsatzes in einem abgeschlossenen Reaktor erzeugt werden.^[38,39] Neben diesen direkten Synthesen ist aber auch der „top down“-Ansatz unverzichtbar, dabei werden sowohl natürliche wie auch durch die etablierte HPHT-Technik hergestellte Mikrodiamanten vermahlen.^[40]

Durch die verschiedenen industriellen Verfahren kann synthetischer Nanodiamant inzwischen jährlich im Maßstab von Millionen Karat und sehr billig hergestellt werden.^[10,41] Im Gegensatz dazu ist die Isolierung von überwiegend hexagonalen Nanodiamanten (Lonsdaleit) aus den knappen natürlichen Vorkommen für industrielle Anwendungen bisher vor allem aus Kostengründen undenkbar.

2.1.1 Synthese durch Schockwellen

Erste Erfolge bei der direkten Graphit-Nanodiamant-Umwandlung erzielte die *Du Pont Company* (USA) durch die sogenannte Schockwellensynthese.^[42] Dabei wird eine Mischung von Kohlenstoff-Materialien (Graphit, Carbon Black) und einem pulverförmigen Metall-Katalysator (Nickel, Kupfer, Aluminium oder Cobalt) in eine Metallkapsel eingeschlossen. Diese wird anschließend einer durch eine Explosion verursachten externen Schockwelle ausgesetzt. Dabei treten für einen kurzen Zeitraum

Drücke von mehr als 48 Gigapascal auf (s. Abb. 1). Die Diamantausbeute beträgt je nach Verfahren 10-25 %, dabei werden Primärteilchen von etwa 10-20 nm Größe erhalten, die aber zu bis zu einigen Mikrometer großen polykristallinen Partikeln zusammengesintert sein können. Aus den Rohprodukten können die untransformierten Kohlenstoff-Materialien sowie die als Katalysator eingesetzten Metallpulver durch konz. Perchlorsäure entfernt werden. Die restlichen Verunreinigungen (wie z. B. Silikon und Siliziumdioxid) werden typischerweise durch Flusssäure beseitigt.

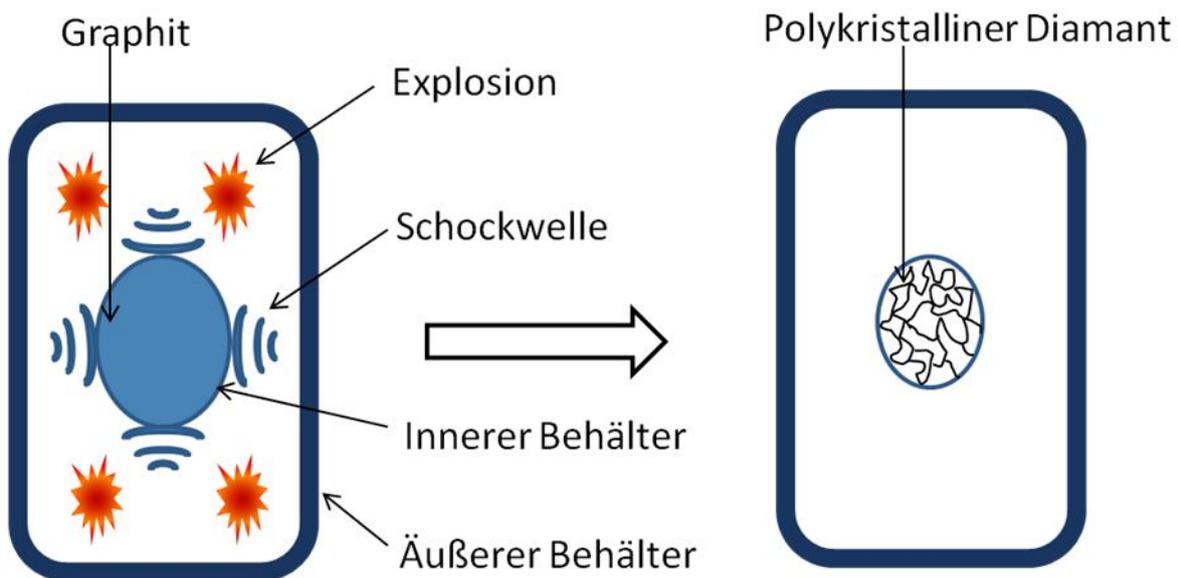


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Schockwellensynthese.

2.1.2 Synthese durch CVD Technik

Durch die CVD-Technik werden synthetische kristalline Diamantschichten aus der Gasphase auf der erhitzten Oberfläche eines Substrats abgeschieden. Dabei werden typischerweise Mischungen aus Wasserstoff und einer Kohlenstoffquelle wie Methan oder Acetylen verwendet (s. Abb. 2). Im Allgemeinen besitzen diese ein- oder auch polykristallinen Schichten eine Dicke im Mikrometer- bis Millimeterbereich. In einem substratlosen Mikrowellenplasma-CVD-Strömungsreaktor werden bei niedrigem Druck Nanodiamanten mit unterschiedlichen Teilchengrößen erhalten, die aber eine durchschnittliche Größe von 50 nm besitzen.^[43] Gruen *et al.* gelang durch Modifizierung einer typischen Mikrowellen-CVD-Methode aber auch die Darstellung eines Diamantfilms aus extrem kleinen Kristallen mit wenigen Nanometern

ser.^[9] Aufgrund des Prinzips „der Kleinste überlebt“ kann mit diesem Verfahren Nanodiamant mit einer sehr engen Größenverteilung von nur 2-5 nm gewonnen werden (sog. UNCD). Für die Isolierung solch winziger Partikel sind anschließend sowohl mechanische wie auch chemische Prozesse nötig.

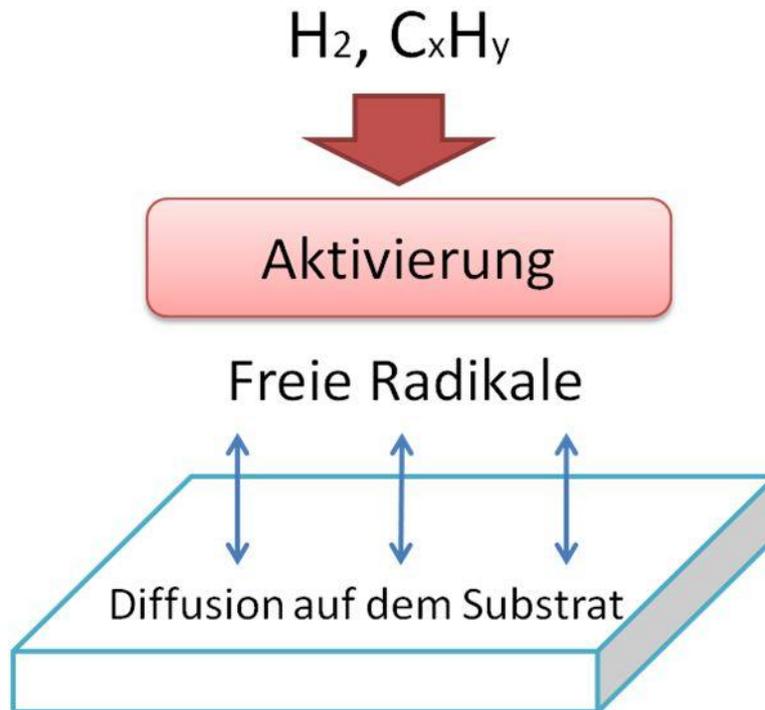


Abbildung 2: Schematische Darstellung des CVD Verfahrens.

2.1.3 Synthese durch Detonation

Detonationsnanodiamanten (DND) wurden bereits in den sechziger Jahren von Forschern aus der UdSSR durch die Zersetzung von reinen bzw. zusammengesetzten Explosivstoffen mit negativer Sauerstoffbilanz (TNT, Hexogen) in einem hermetisch abgeschlossenen Behälter, der mit unterschiedlichen Kühlmedien (N_2 , Ar, H_2O , CO_2) gefüllt war, erzeugt (s. Abb. 3).^[44]

Neben der Erzeugung hoher Drücke (20-30 Gigapascal) und Temperaturen (3000-4000 Kelvin) dienen die Sprengstoffe auch als Kohlenstoffquelle. Eine Hypothese zur Erklärung der Entstehung von Nanodiamanten besteht darin, dass die bei der Detonation freigesetzten Kohlenstoffatome zunächst zu Primärclustern ($d < 1$ nm) aggre-

gieren. Durch Cluster-Cluster-Wechselwirkung bilden sich anschließend Nanotröpfchen, die schlussendlich unter Bildung von Nanodiamanten kristallisieren.^[45]

Bedingt durch die sehr geringe Dauer der Schockwelle von ca. 1 μ s ist die Wachstumsperiode des Diamanten begrenzt und es entstehen nur nanoskopisch kleine Partikel. Das im Behälter vorhandene Kühlmedium schützt die gebildeten Diamantteilchen vor der Umwandlung in andere Kohlenstoffformen, weil im Gegensatz zum Druck die hohe Temperatur ansonsten nur langsam wieder absinkt. Allerdings gelingt dies nicht vollständig, so dass der gebildete Detonationsruß neben ca. 80 % Nanodiamant auch amorphe und graphitische Anteile aufweist. Die Größe der Primärteilchen liegt bei 4-5 nm.^[38] Aber aufgrund der durch die nur schwer kontrollierbare Explosion verursachten starken Verunreinigungen ist der Reinigungsprozess aufwendig. Dieser beginnt mit dem Aussieben, anschließend werden schrittweise die metallischen Verunreinigungen sowie amorpher graphitischer Kohlenstoff durch die Behandlung mit einer Reihe von Säuren und Oxidationsmitteln oxidiert und ihr Anteil erniedrigt. Zur Entfernung von sp^2 -Kohlenstoff werden Oxidationsmittel wie KOH/KNO_3 , Na_2O_2 , CrO_3/H_2SO_4 und HNO_3/H_2O_2 verwendet.^[46,47,48] Eine besonders effektive und umweltfreundliche Alternative bietet die erst vor kurzem von *Gogotsi* und *Shenderova* entwickelte selektive Luftoxidation.^[49,50]

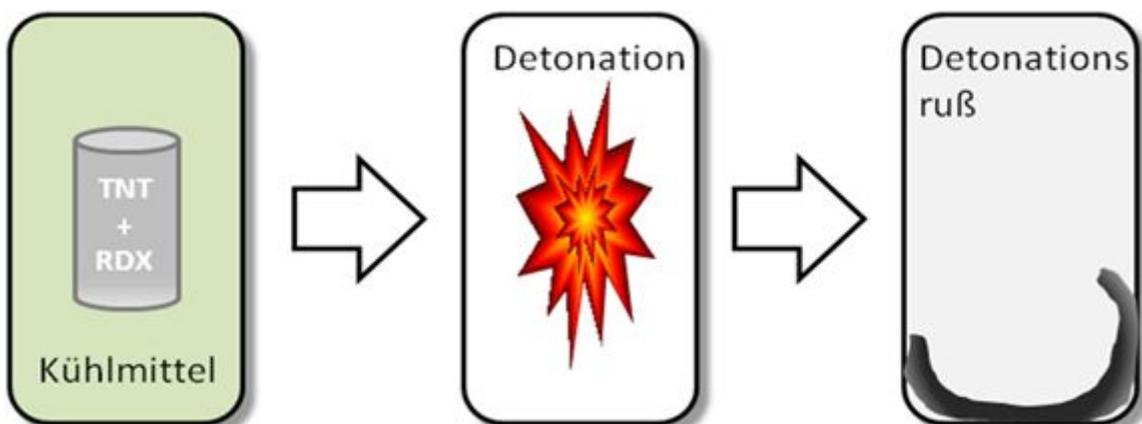


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Detonationssynthese.

2.1.4 Top-down Ansatz

Die Herstellung von Nanopartikeln durch Zerkleinerung größerer Teilchen wird als „Top-down“-Verfahren bezeichnet. Obwohl der Diamant die härteste natürlich bekannte Substanz ist, bedeutet das nicht, dass er nicht zerbrechen kann. Er ist zwar hart, aber auch spröde. Werden entsprechend hohe Energiedichten zur Verfügung gestellt, kann eine Zerkleinerung stattfinden. Das sogenannte Jet milling wird bereits kommerziell für die Vermahlung von Diamanten eingesetzt.^[40] Es bietet den Vorteil einer hohen Mahleffizienz in Verbindung mit einer hohen Produktreinheit.^[51] Das Grundprinzip dieser Vermahlung besteht darin, dass der Druck eines Druckluft- oder Druckflüssigkeitsstroms die benötigte Energie liefert. Die relativ großen natürlichen oder synthetischen Mikrodiamanten werden so in der Mahlkammer beschleunigt und durch Kollisionen entstehen kleinere Diamantpartikel (s. Abb. 4). Allerdings ist die Größenverteilung der Partikel relativ breit. Vor dem Verkauf müssen sie zusätzlich nach Größe sortiert werden.

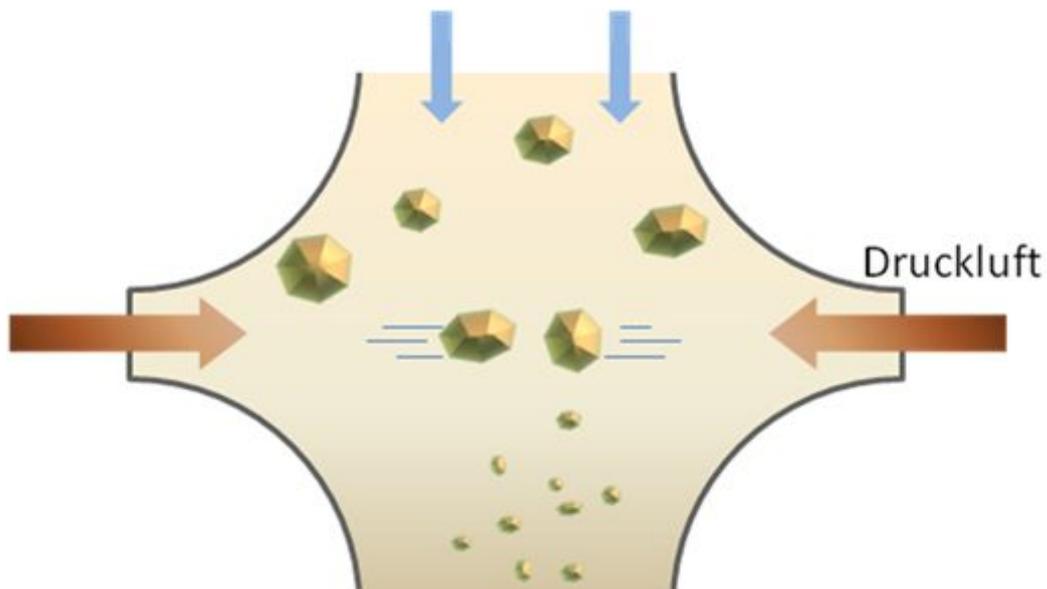


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Jet milling.

2.1.5 Weitere Synthesemöglichkeiten

Zur Herstellung von Nanodiamanten wurden in den letzten Jahren verschiedenste Verfahren entwickelt. Dabei spielt die Umwandlung anderer Kohlenstoffformen oft immer noch eine sehr wichtige Rolle. Aus Nanozwiebeln entstehen bei der Bestrahlung mit Elektronen durch Selbstkompression entsprechend große Nanodiamantpartikel in sehr geringer Menge.^[7] Im statischen HPHT-Prozess werden sie aus Fullerenen und Nanotubes sowie weiteren Kohlenstoffnanopartikeln gewonnen.^[52,53] Wird eine Suspension von Graphit in organischen Lösungsmitteln bei Normaldruck und Raumtemperatur einer Ultraschallbehandlung unterzogen, können ebenfalls Nanodiamanten erzeugt werden.^[8] Interessant sind aber auch die chemischen Darstellungsmethoden wie etwa die Chlorierung verschiedener Carbide.^[54]

Die Möglichkeiten zur Herstellung von Nanodiamanten sind also sehr vielfältig. Da je nach verwendetem Prozess unterschiedliche Verunreinigungen des Materials auftreten, ist es nötig, anschließend verschiedenste Reinigungsverfahren anzuwenden.

Detonationsnanodiamant wird inzwischen weltweit im Tonnenmaßstab billig produziert, aufgrund seiner sehr engen Partikelgrößenverteilung und der allgemein sehr geringen Teilchengröße zählt er zu den wichtigsten Ausgangsmaterialien der Forschung an Kohlenstoffnanodiamanten. Da allerdings die Kristallisation (und damit auch mögliche Dotierungen) des Diamanten beim CVD-Verfahren wesentlich besser kontrolliert werden kann,^[55] finden die durch Gasphasenabscheidung und anschließende Vermahlung gewonnenen Nanodiamanten ihre Anwendungen in bestimmten Nischenbereichen.

In den anschließenden Kapiteln soll nur auf Detonationsnanodiamanten und durch Vermahlung erzeugten Nanodiamanten eingegangen werden, da nur diese für die Forschungsarbeit dieser Dissertation verwendet wurden.

2.2 Struktur und Eigenschaften des Nanodiamanten

Im Gegensatz zum makroskopischen Diamanten ist die äußere Erscheinung des Nanodiamanten nicht sehr attraktiv. Im trockenen Zustand zeigt er sich als graues bis schwarzes Pulver, das aus aggregierten Partikeln besteht. Seine Besonderheiten werden erst mithilfe von verschiedenen Prüfverfahren offenbart.

Wie andere Nanopartikel auch besteht der Nanodiamant aus Kern und Oberfläche, die sich in ihren Eigenschaften grundsätzlich unterscheiden.

2.2.1 Der Kern

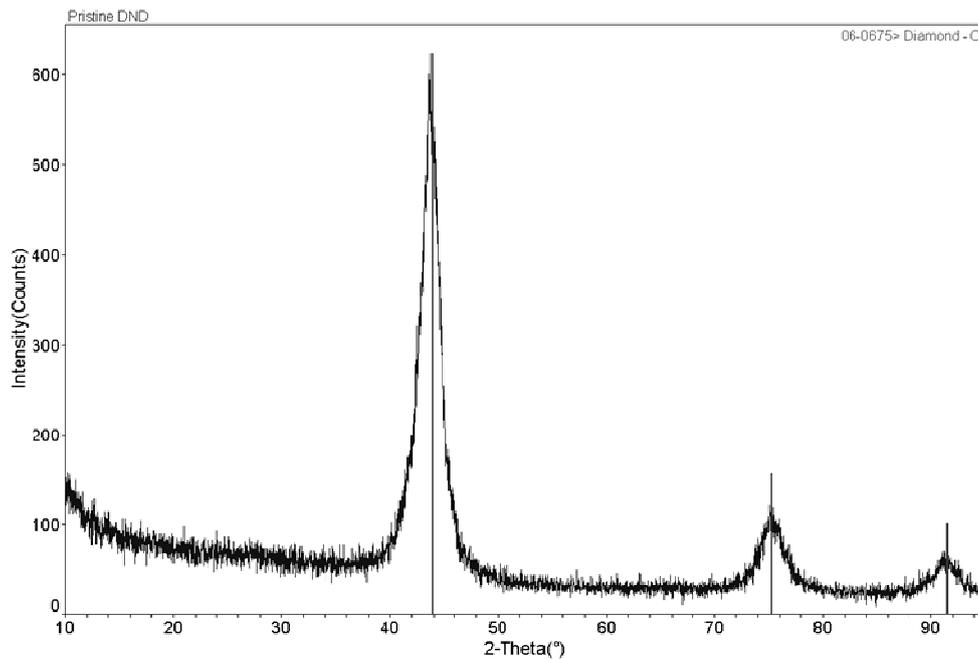
Trotz seines unattraktiven Aussehens und der winzigen Größe kann Detonationsnanodiamant aufgrund des unverwechselbaren kubischen Kristallgitters aus fast reinem Kohlenstoff eindeutig als Diamant identifiziert werden.

Die Gitterstruktur des Kerns stimmt im Wesentlichen mit der des makroskopischen Diamanten überein. Seine Festigkeit und außerordentliche Härte in allen drei Raumrichtungen ergibt sich durch die tetraedrische Anordnung von vier C-C-Einfachbindungen um jeden Kohlenstoff.^[56] Zusätzlich besitzt er eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit und chemische Beständigkeit und ist ein Nichtleiter. Zur Aufklärung der Gitterstruktur wird standardmäßig die Röntgenbeugung (XRD) verwendet. Aus der Lage der Diffraktionspeaks erschließt sich die charakteristische Gitterstruktur des Diamanten.

Im Gegensatz zur Lonsdaleit-Struktur^[2] der natürlich vorkommenden Nanodiamanten zeigen die durch Detonation sowie Schockwellensynthese gewonnenen Partikel eine tetragonale Gitterstruktur. (s. Abb. 5)

Je nach Behandlung der Probe beobachtet man als Hauptverunreinigung graphitische Kohlenstoffanteile. Machen die Verunreinigungen allerdings weniger als 5 % der Probe aus, können sie mittels XRD nur schwer erkannt werden.^[57] Wie beim makroskopischen Diamant liegen die charakteristischen Signale für die (111)-, (220)- und (311)- Ebenen eines Gitters bei $2\theta = 43.9^\circ$, 75.3° , bzw. 91.5° . Die durchschnittli-

che Primärteilchengröße von 4-6 nm wird aus den XRD-Aufnahmen anhand der Scherrer-Gleichung ermittelt (s. Abb. 5).^[58,59] Sie ist jedoch kleiner als die Partikelgröße, die durch „small-angle X-ray scattering (SAXS),[]]bestimmt wird.^[60,61] Der Grund liegt in den unterschiedlichen Messprinzipien der beiden Techniken, die die Kristallgröße determinieren. Bei SAXS basiert sie auf dem Kontrast der Elektronendichte zwischen dem Streuer und seinem Umgebungsmedium, so dass die Information über die ganze Größe der Partikel erfasst wird. In Gegensatz reflektiert die Breite des Bragg-Peaks bei dem XRD die Größe der sogenannte „coherently scattering domains“. Das heißt, dass mittels XRD co-kristalline Zwillingspartikel als zwei Teilchen erkannt werden, während bei SAXS nur ein großes Teichen registriert wird.



Nach Scherrer Gleichung

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} = 5 \pm 0.5 \text{ nm}$$

Abbildung 5: XRD-Spektrum von Detonationsnanodiamant unter einer Röntgenstrahlung von Cu-K α und daraus ermittelte Partikelgröße.

Eine anschaulichere Untersuchung von Gitterstruktur und Partikelgröße der Nanodiamanten kann mittels hochauflösender Transmissions Elektronenmikroskopie (HRTEM) durchgeführt werden (s. Abb. 6). Durch HRTEM-Aufnahmen werden die XRD- Ergebnisse bestätigt. Zwillingspartikel (> 5 nm) werden dabei recht häufig beobachtet.[59] Sie stellen eine zusätzliche Barriere für die Desagglomeration dar.

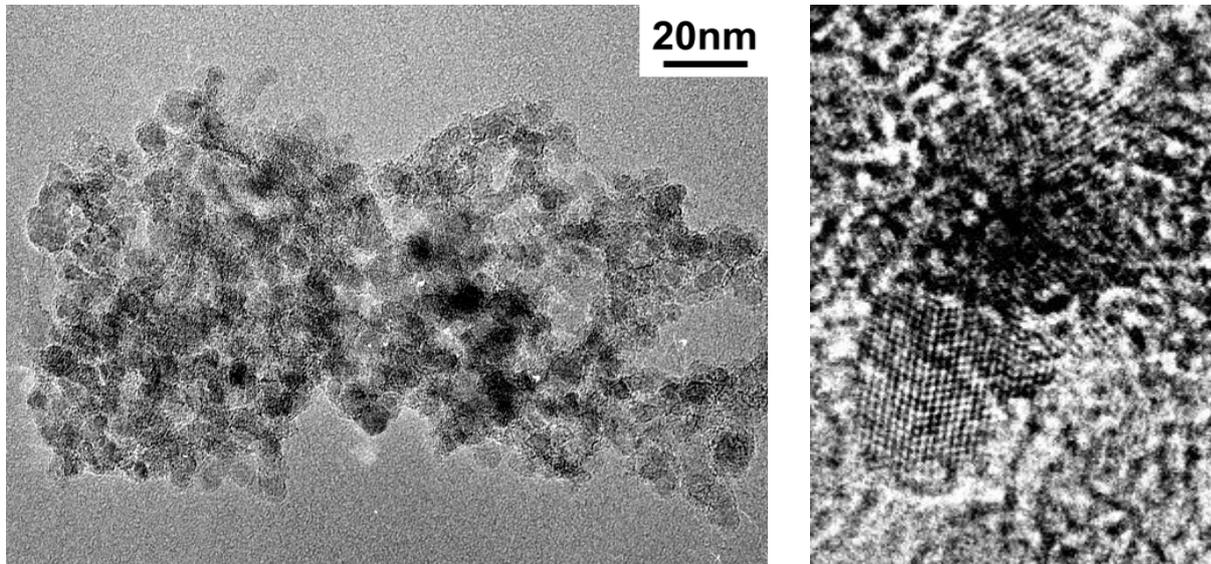


Abbildung 6: Eine Agglomerate (links) und Zwillingspartikel (rechts) des Nanodiamanten aus der HRTEM-Aufnahme.

Die Gitterstruktur besitzt weiterhin die Fähigkeit zur Umwandlung in andere Kohlenstoffstrukturen. Durch Einwirkung hoher Temperaturen im Vakuum ^[62,63] sowie die Bestrahlung mit energiereichen Elektronen^[64] wandelt sich der Detonationsnanodiamant von außen nach innen in eine Nanozwiebel um, die als mehrwandiges Fulleren verstanden werden kann (s. Abb. 7).



Abbildung 7: Schematische Darstellung der Umwandlung einer Nanodiamant in eine Nanozwiebel.

Eine weitere Besonderheit in der Gitterstruktur des Nanodiamanten sind seine Defektstellen. Im makroskopischen Diamanten führen die Defektstellen zu einer vielfältigen Farbigeit.^[65] Obwohl der eher graufarbige Nanodiamant keine derartige Färbung aufweist, führen künstlich erzeugte Defektstellen zu Fluoreszenzeigenschaften, die auf dem Gebiet der Nanophotonik von besonderem Interesse sind. Die häufigsten lumineszenten Defektstellen im Diamant sind die „Nitrogen-Vacancy“-Zentren (NV-Zentren). Diese werden durch Ersetzen eines Kohlenstoffatoms durch Stickstoff sowie durch Schaffen einer direkt benachbarten Leerstelle erzeugt (s. Abb. 8).^[66,67,68]

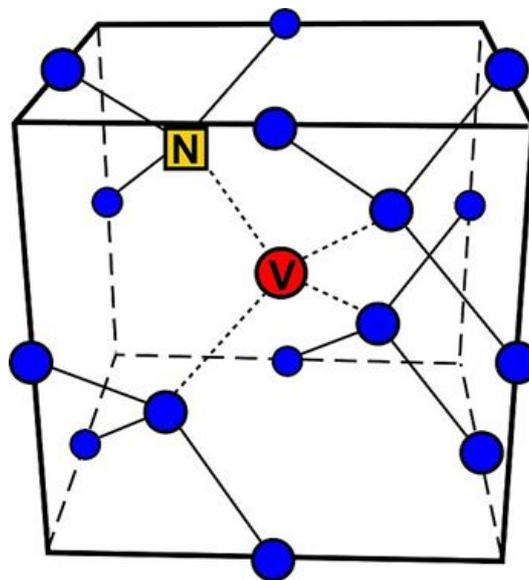


Abbildung 8: NV-Zentrum in einem Diamantgitter. Kohlenstoffatome (blau), Fehlstelle (rot) und Stickstoffatom (gelb). (mit freundlicher Genehmigung von Wikiautor Nepomo)

Dies geschieht durch hochenergetische Bestrahlung mit Elektronen,^[17,69,70] Protonen oder Ionen.^[71] Durch Erhitzung bei ca. 800 °C wandern die Leerstellen und paaren sich mit den im Gitter vorhandenen Stickstoffatomen, so dass NV-Zentren entstehen. Diese emittieren nach Anregung durch eine Lichtquelle im sichtbaren Bereich ein breites Spektrum vom Roten bis ins Infrarote. Die beiden Zero-Phononen-Linien des Übergangs befinden sich bei 637 nm (NV^-) sowie 575 nm (NV^0). Der angeregte Zustand besitzt dabei eine sehr lange Lebensdauer von etwa 20-25 ns. Neben der Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums können die NV-Zentren auch mittels konfokaler Fluoreszenz-Mikroskopie dargestellt werden.^[17,32] Die Auflösung der Abbildung kann

durch STED-Mikroskopie (stimulated emission depletion) bis in den Nano- bzw. Angstrom-Bereich hinein verbessert werden.^[72]

2.2.2 Die Oberfläche

Bei einem Partikeldurchmesser von 5 nm befinden sich schon 20 % der Atome an der Oberfläche.^[73] Aufgrund dieser großen spezifischen Oberfläche gibt es eine Reihe von Erwartungen an Nanopartikel. Z. B. bei einer erhöhten Effizienz von Katalysatoren aufgrund der großen Kontraktflächen^[74] oder verbesserte Eigenschaften von Nanokompositen aufgrund der riesigen Grenzflächen.^[75]

Neben dem harten Kern besitzt der Nanodiamant eine relativ weiche Oberfläche, die auf verschiedenste Weise modifiziert werden kann. Das heißt, die Nanodiamanten sind auf der Oberfläche nicht völlig „nackt“. Freie Bindungsstellen werden auf ganz unterschiedliche Arten abgesättigt. So sind beispielsweise funktionelle Gruppen oder auch rekonstruierte π -Bindungen vorhanden. Aufgrund der meist oxidierenden Herstellungs- und Reinigungsmethoden besitzt der kommerzielle Detonationsnanodiamant **1** aber eine eher hydrophile Oberfläche mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (s. Abb. 9), die durch IR, XPS, TA-MS und NMR nachgewiesen werden können.^[76,77,78,79] Dieser „weiche Mantel“ rund um die Partikel ist möglicherweise eine der Ursachen für die Existenz zusätzlicher Energieniveaus im Bändermodell. Unter Umständen liegt darin auch das untypische optische Verhalten von Nanodiamant begründet, was wir von dem glänzenden makroskopischen Diamant betrachten.^[80]

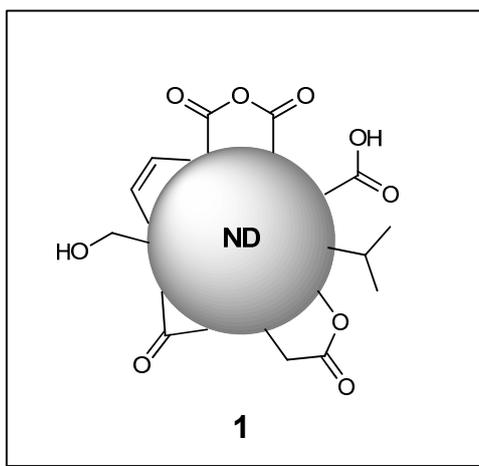


Abbildung 9: Mögliche Oberflächenfunktionalisierungsgruppen der Nanodiamantpartikel.

Rund um die Oberfläche des Nanodiamanten bildet sich häufig eine dicke Wasserschicht, die nur schwer entfernt werden kann. Durch Erhitzen auf 100 °C erreicht man keine vollständige Trocknung.^[76,81] Die Adsorption von Wasser stört erheblich die Charakterisierung der Partikeloberfläche. Im IR-Spektrum liegen die Banden der Valenzschwingung des Wassers bei 3300-3500 cm⁻¹ und 1600-1630 cm⁻¹, und überlagern dort Signale eventuell vorhandener Hydroxyl- und Aminogruppen. Bei TGA-Messung äußert sich adsorbiertes Wasser in einem großen Masserverlust zwischen 20 °C und 150 °C. Weiterhin stört es empfindlich die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung bei der Verbrennungsanalyse. Nur durch eine höhere Temperatur und ein starkes Vakuum kann adsorbiertes Wasser hinreichend entfernt werden. Nach dem Abkühlen adsorbiert Nanodiamant jedoch wieder Wasser aus der Luftfeuchtigkeit.^[82]

Nanodiamant kann aber je nach Oberflächenbeladung auch Metallionen effektiv adsorbieren, was ihm als Filtermaterial dadurch attraktiv macht.^[83] Die Affinität des Diamanten zum Adsorbent hängt von der Art und Weise der Oberflächenfunktionalisierung ab. Die Änderung dieser funktionellen Gruppen kann durch chemische Umsetzung realisiert werden.

Gerade die inhomogene Absättigung ermöglicht aber auch ganz unterschiedliche weitere chemische Funktionalisierungen durch Ausbildung kovalenter Bindungen. Dies ist ein großer Vorteil des Diamanten gegenüber den Nichtkohlenstoffmaterialien wie etwa anorganischen Nanopartikeln. Die Methoden zu deren chemischer Funktionalisierung sind begrenzt. Sie beschränken sich hauptsächlich auf Sol-Gel-Verfahren von Silica-Nanopartikel,^[84] Lipid-Beschichtung von hydrophoben Nanopartikeln,^[85] und Anbindung von Thiol auf metallischen Nanopartikeln.^[86]

In Abhängigkeit von den zuvor auf der Oberfläche des Nanopartikels erzeugten Gruppen können weitere klassische organisch-chemische Synthesen durchgeführt werden. Allerdings ist der Nanodiamant chemisch inert.^[87] Generell stellt die Reaktionssträgheit des Nanodiamanten hohe Ansprüche an die Reaktionsführung.

2.2.3 Aggregations- und Agglomerationsverhalten

Im Allgemeinen haben die Nanopartikel eine hohe Aggregations- bzw. Agglomerationsneigung, weil sie eine höhere Oberflächenenergie besitzen, und durch die „Vereinigung“ von Partikeln die freie Oberfläche und damit auch die Energie reduziert.[75] Die Reduktion der Oberflächenenergie verringert die elektrostatische Abstoßung. Daher ist die Agglomeration in trockenem Zustand stärker als in einem nassen Zustand aufgrund der Wechselwirkung mit Lösungsmitteln. Die Stabilität der Emulsion und Suspension von Nanopartikeln wird aber bei stets fallender elektrostatischer Abstoßung aufgehoben. Sobald die Nanopartikel unkontrolliert agglomeriert oder reagglomeriert sind, können sie nur schwer wieder zu einzelnen Teilchen desagglomeriert werden. Daher werden die desagglomerierten Nanopartikel häufig im Lösungsmittel aufbewahrt.

Im Vergleich zu anderen Nanopartikeln agglomerieren die Detonationsnanodiamanten trotz ihrer hydrophilen Oberfläche in polaren Lösungsmitteln sehr schnell zu Partikeln im Größenbereich von einigen hundert Nanometern bis hin zu wenigen Mikrometern.^[88,89,90] Je kleiner das Aggregat ist, desto stärker ist ihre Aggregationsenergie. Die kleinsten Partikel sind besonders stark agglomeriert und können nicht zerlegt werden. Daher werden sie als „Kern agglutiniert“ bezeichnet.^[91] Die Ursachen dafür sind sehr vielfältig.^[88,92,93] Neben der spontanen Agglomeration, die durch hohe Oberflächenenergie (elektrostatische und van-der-Waals-Wechselwirkungen) verursacht wird, sind auch kovalente Bindungen, Co-Kristallisation, Wasserstoffbrückenbindungen sowie π - π -Wechselwirkungen beteiligt. Dabei wird im Allgemeinen zwischen zwei Formen unterschieden: der „weichen“ sowie der „harten“ Agglomeration. Aufgrund dieses sehr stark ausgeprägten Agglomerationsverhaltens wurden Primärpartikel aus der Detonationssynthese des Diamanten auch erst 40 Jahre nach Einführung der mechanischen Vermahlung isoliert.^[88,94] Jedoch ist der Grund der Agglomeration noch nicht vollständig geklärt. Basierend auf theoretischen Berechnungen führt die Arbeitsgruppe Bernard die ungewöhnliche starke Reagglomeration nach vollständiger Trocknung auf die große elektrostatische Anziehung aufgrund unterschiedlicher Oberflächenpotentials zurück.^[95,96]

2.3 Deagglomeration und Oberflächenmodifizierung von Nanodiamant

Nanopartikel zeigen im generellen ihre besonderen Eigenschaften meist nur in dispergierter Form. Als Agglomerate oder Flocken verhalten sie sich dagegen nicht in gleicher Weise wie in ihrer vollständig dispergierten Form.^[97] Die enorme Oberfläche nimmt ab und ist wenig aktiv. In Lösungen sind sie nicht „unsichtbar“, sondern erscheinen aufgrund der Agglomerate trüb. Die Transparenz, eine typische Eigenschaft von Nanokolloiden, geht aufgrund der starken Streuung des sichtbaren Lichts verloren. Die Lumineszenz aufgrund des „*Quanten confinement effect*“ verschwindet bei Zunahme der Agglomeration.^[98] In biologischen Systemen sind sie wegen ihrer Größe nicht frei beweglich.^[99] Die Verhinderung der direkten Agglomeration wird teilweise durch mechanische Behandlung (z. B. Rühren, Ultraschall und Rührwerkskugelmühle) erreicht, die viel höhere Energie in das System einbringt. Entscheidend für die Suspensionsstabilität ist die Oberflächenbeschaffenheit der Nanopartikel und entsprechend Oberflächenbenetzung.

Um die Aggregation oder Reagglomeration zu verhindern und Oberflächen gezielt zu modifizieren die gezielte Modifizierung von Oberflächen zu erhalten, wurde häufig empfohlen, die Oberflächenmodifikation der Nanopartikel direkt bei der Erzeugung der Partikel *in situ* einzuführen.^[100,101] Praktische Verfahren setzen z. B. auf Sol-Gel-Technik bei der Herstellung von Nanosilikat. Neben der Herstellung der Nanopartikel mittels Kondensation von Tetraethylorthosilcat (TESO) werden die Oberflächen gleichzeitig durch Trimethoxysilan modifiziert.^[102] Aufgrund der Herstellungsmethode von Nanodiamanten ist die einzige Oberflächenmodifizierungsmöglichkeit für Nanodiamanten die „Post-growth“ Oberflächenfunktionalisierung. Da die Agglomeration die Modifizierung der Oberfläche der Nanopartikel verhindert, stellt sich zunächst die anspruchsvolle Aufgabe der Isolation von Primärpartikeln. Dazu müssen zuerst die kovalenten sowie nichtkovalenten Bindungen gebrochen werden. Um der Reagglomeration entgegenzuwirken, soll gleichzeitig eine möglichst homogene Oberfläche erzeugt werden. Bei der Stabilisierung von Nanopartikeln in flüssigen Systemen werden grundsätzlich drei Formen unterscheiden. Es handelt sich um die elektrostatische, die sterische Stabilisierung sowie die Kombination der beiden (s. Abb. 10).^[103] Bei der elektrostatischen Stabilisierung wird die Oberfläche der Partikel so

belegt, dass alle Partikel gleichnamige Oberflächenladungen besitzen und sich gegenseitig abstoßen. Bei der sterischen Stabilisierung wird die Partikeloberfläche mit langkettigen Molekülen belegt. Bei Verringerung des Partikelabstands würde sich die Entropie des Systems verringern, was die Agglomeration verhindert. Bei der elektrostatischen Stabilisierung wird die Kombination beider Effekte ausgenutzt.

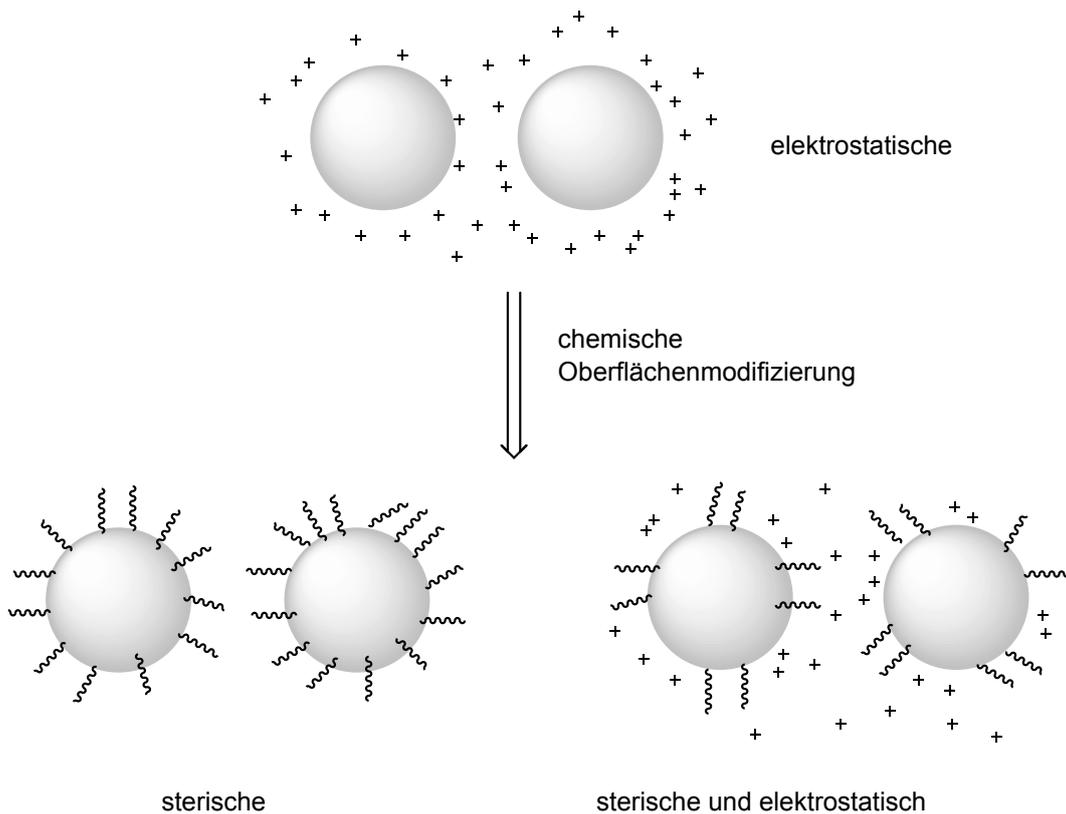


Abbildung 10: Drei unterschiedliche Stabilisierungsmöglichkeiten von Nanopartikeln in Lösung.

Durch einige Oberflächenhomogenisierungen wird die Abstoßungsenergie zwischen den Partikeln erhöht. Außerdem kann diese primäre Funktionalisierung als Angriffspunkt für weitere chemische Umsetzungen dienen.

Die Desagglomeration und die Oberflächenfunktionalisierung (Dazu zählt sowohl die Homogenisierung als auch die weiterführende Funktionalisierung) sind „ein Paar“, das nicht voneinander getrennt beobachtet werden kann. Die Desagglomeration ist die Voraussetzung der Oberflächenfunktionalisierung der primären Partikeln. Die

richtige Oberflächenfunktionalisierung ist aber andererseits auch der Weg zur erfolgreichen Desagglomeration.

Zur Desagglomeration und Oberflächenfunktionalisierung des Nanodiamanten wurden bisher mehrere Ansätze gewählt, dazu zählen sowohl mechanische wie auch chemische Behandlungen. Neben der reinen Desagglomeration bietet letztere auch die Möglichkeit, den Nanodiamanten gezielt mit funktionellen Gruppen zu modifizieren. Die bisher bekannten Methoden zur Desagglomeration und Funktionalisierung der Nanodiamantoberfläche werden in den folgenden Abschnitten dargestellt.

Die in den letzten Jahren etablierten sogenannten Homogenisierungsmethoden werden in Abbildung 11 gezeigt.

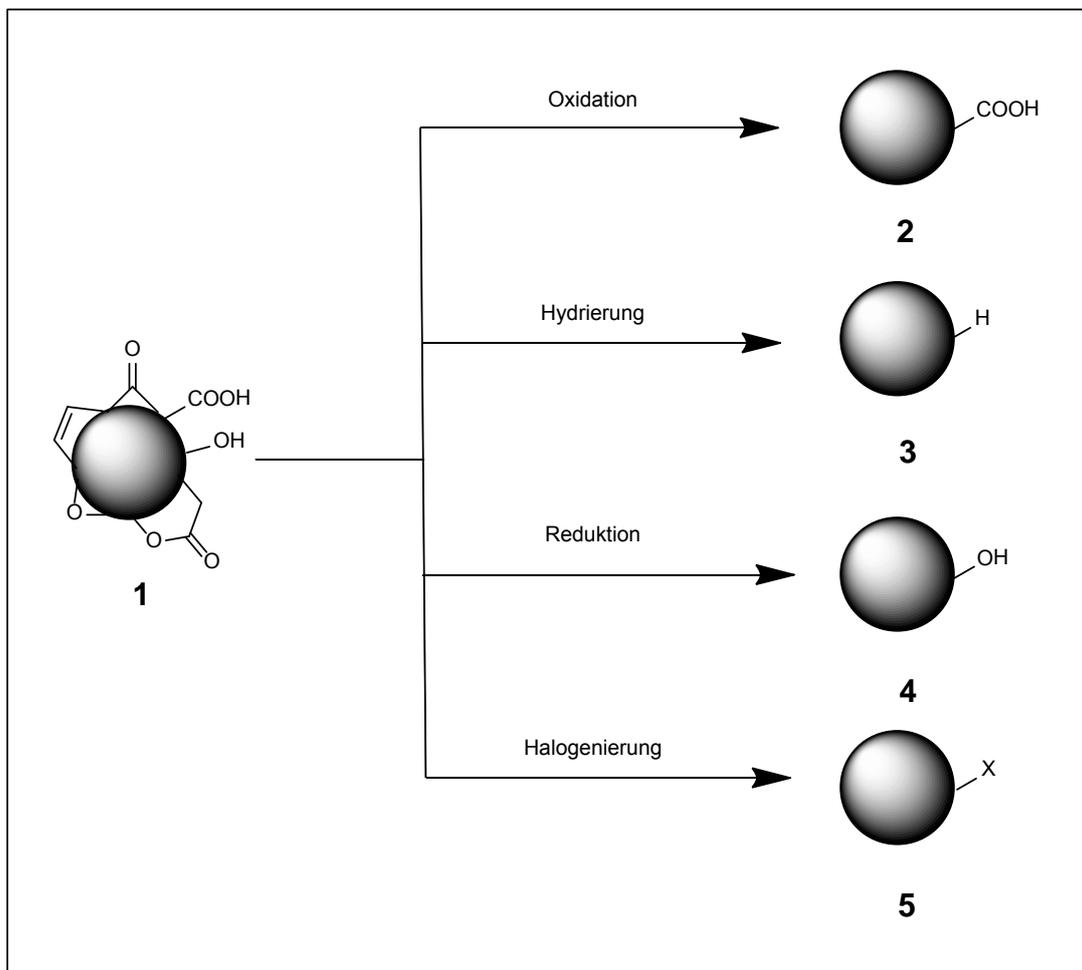


Abbildung 11: Homogenisierung der Nanodiamantoberfläche durch unterschiedliche chemische Umsetzungen.^[104]

2.3.1 Oxidation und weiterführende Funktionalisierung

Beim Reinigungsprozess zur Entfernung von Metallanteilen, amorphem und graphitischem Kohlenstoff aus dem Diamantmaterial erfolgt eine Oxidation der Oberfläche. Die Behandlung mit oxidierenden Mineralsäuren wie konz. Schwefelsäure, Perchlorsäure, Salpetersäure bzw. ihren Gemischen bei hohen Temperaturen und teilweise auch hohem Druck führt bei den meisten handelsüblichen Detonationsnanodiamanten zur Bildung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf der Oberfläche.^[105,106] Aufgrund der starken Sedimentationsneigung unter diesen Bedingungen wird aber nur die Außenhülle der vorhandenen Agglomerate oxidiert.

Umweltfreundlichere Oxidationsmethoden, die gezielt die Entfernung des amorphen und graphitischen Kohlenstoffs bewirken, wie die Oxidation an Luft oder mit Ozon, können ebenfalls eingesetzt werden.^[49,50,107]

Bedingt durch die enorm große Oberfläche gelingt die Luftoxidation schon unterhalb von 450 °C. Je nach Diamantprobe verbessert eine Thermische Behandlung vor der Oxidation die Desagglomeration. So können kleine Agglomerate in wässriger Lösung im Größenbereich von 30 nm erhalten werden.^[108,109]

Allerdings wird keine vollständige Funktionalisierung mit Säuregruppen erzielt, stattdessen werden u. a. auch Lactone und Hydroxy-Lactone auf der Oberfläche bzw. zwischen verschiedenen Partikeln ausgebildet. Eine vollständig homogene Oberfläche wird also nicht erreicht. Für eine weitere Funktionalisierung stehen aber dennoch Carbonsäurefunktionen in ausreichendem Maß zur Verfügung.

So können anschließend Amidkupplungen **6** aber auch Veresterungen **7** durchgeführt werden (s. Abb. 12). Die Veresterung und Amidbildung werden sowohl durch die Aktivierung über des Carbonsäurehalogenid als auch durch Kupplungsreagenzien realisiert.^[105,110,111]

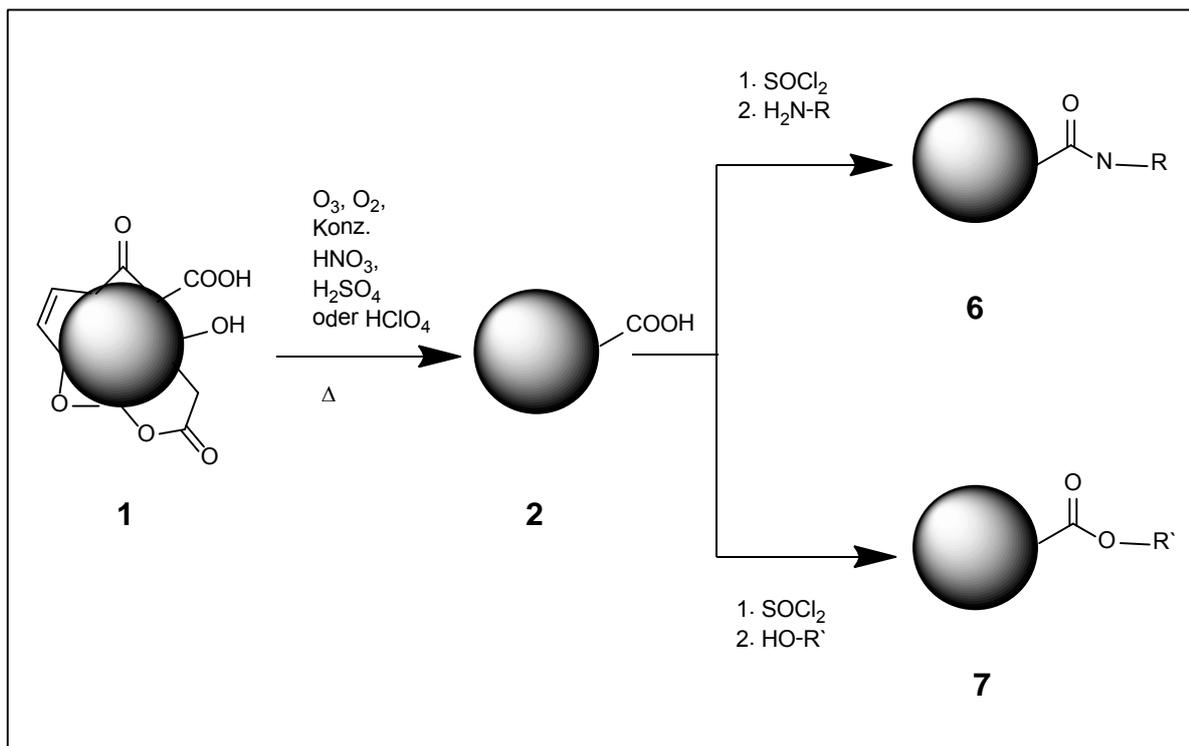


Abbildung 12: Umsetzung des oxidierten Nanodiamanten mit Thionylchlorid und Amin oder Alkohol.

2.3.2 Reduktion und weiterführende Funktionalisierung

Im Vergleich zur Oxidation führt die Reduktion eher zu einer homogenen Oberflächenfunktionalisierung. Dabei können sowohl vollständig reduzierte (hydrierte) als auch hydroxylierte Nanodiamanten erhalten werden.

Die Hydrierung erfolgt in reinem Wasserstoff bei hohen Temperaturen bzw. im Wasserstoff-Plasma.^[112,113] Dabei kommt es zu einer merklichen Veränderung der Oberflächenstruktur, die Partikel weisen nun stark hydrophobe Eigenschaften auf. Allein durch die Hydrierung kann die Zerstörung der harten Agglomerate allerdings nicht erreicht werden. Eine aktuelle Studie zeigt stattdessen, dass eine vorangehende Thermische Behandlung die Deagglomeration bei der Hydrierung deutlich erleichtert und die Homogenität der Oberflächen verbessert.^[114]

Die weitere Funktionalisierung des hydrierten Nanodiamanten erfolgt anschließend entweder nasschemisch^[115,116] wie **8** und **9** oder photochemisch^[117] wie **10** in verschiedenen Radikalreaktionen.

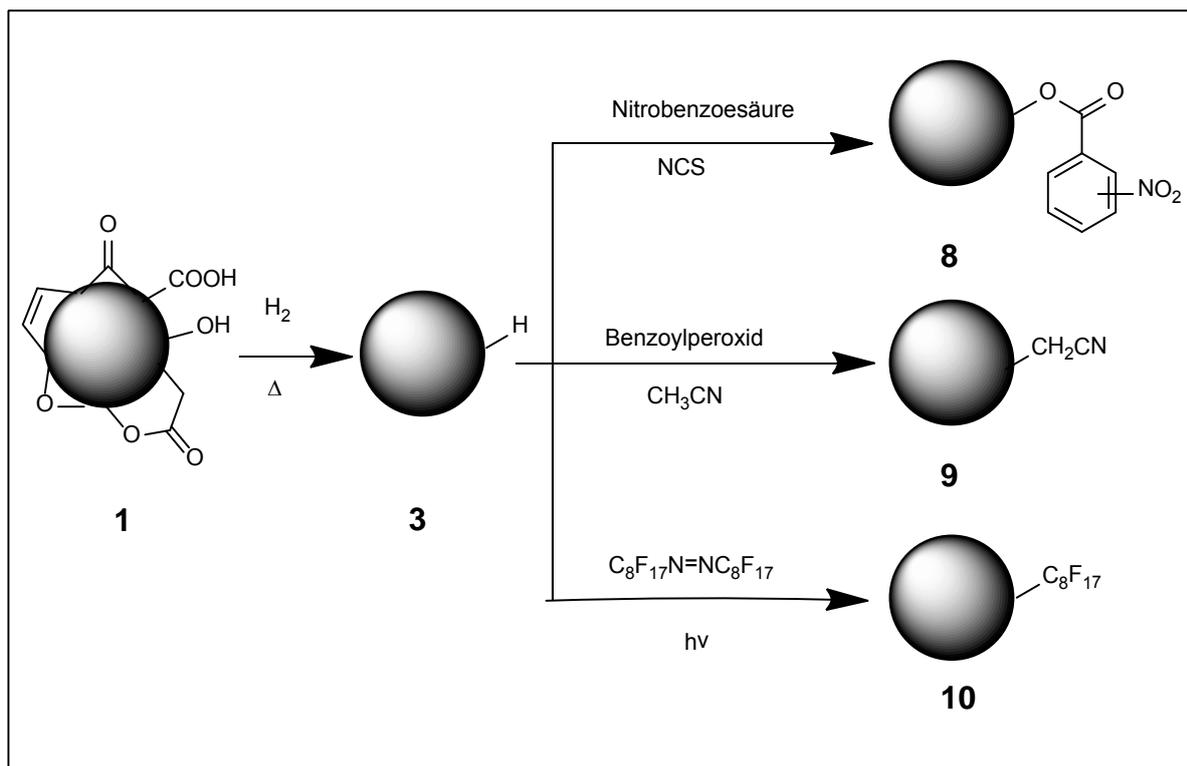


Abbildung 13: Hydrierung durch elementaren Wasserstoff und anschließender radikalischer Reaktion.^[113-115]

Die Reduktion zum hydroxyfunktionalisierten Nanodiamanten erfolgt sowohl mit komplexen Hydriden wie LiAlH_4 oder Boran^[118,119] als auch anorganischen Reduktionsmitteln wie FeSO_4 mit H_2O_2 (Fenton-Reaktion)^[120] Dabei werden die Carbonylfunktionen auf der Oberfläche in Hydroxymethylfunktionen überführt. Im Gegensatz zur Oxidation verläuft die Reaktion hier nahezu vollständig, damit wird im Vergleich mit der oxidierten Probe ein höherer Belegungsgrad bei weiterer Funktionalisierung (z. B. Silanisierung **11** oder Veresterung **12**) ermöglicht.^[117,121]

Im Vergleich zur Esterbindung, deren Carboxylgruppe vom Nanodiamant stammt, ist die Esterfunktionsgruppe hier sehr hydrolyseempfindlich. Die funktionelle Gruppe geht leicht bei der wässrigen Aufarbeitung verloren. Der Grund dafür ist vermutlich, dass es sich bei den Hydroxylgruppen von Diamant überwiegend um tertiäre Alkohole handelt.

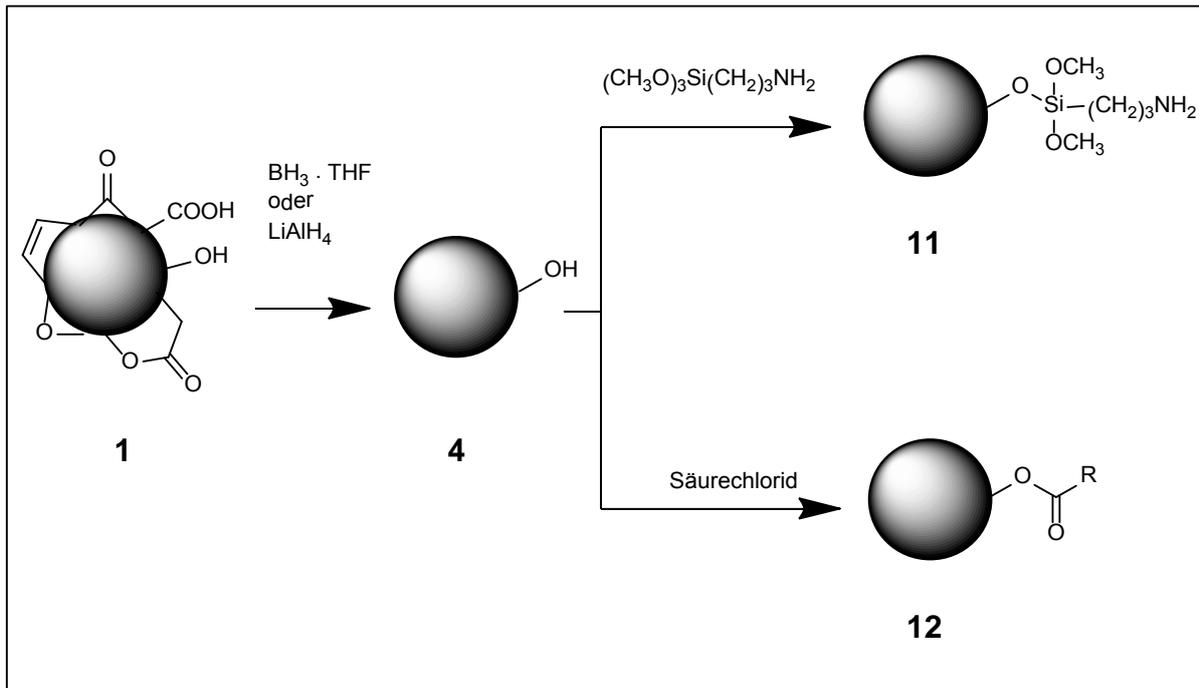


Abbildung 14: Reduktion durch Boran oder LiAlH_4 und anschließender Silanisierung oder Veresterung.

2.3.3 Halogenierung und weiterführende Funktionalisierung

Eine weitere direkte Homogenisierungsmöglichkeit ist die Halogenierung, die bisher mit Brom,^[122] Chlor **13**^[112,123] und Fluor **14**^[124,125] durchgeführt werden konnte. Bei hohen Temperaturen bzw. unter Bestrahlung mit UV-Licht greifen die hochreaktiven elementaren Halogene π -Bindungen ebenso an wie vorhandene funktionelle Gruppen. Vor allem die Fluorierung führt dabei zu einem deutlich erhöhten Belegungsgrad und einer drastisch reduzierten Agglomeratgröße. Durch Chlorierung eines hydrierten Nanodiamanten mit Thionylchlorid und AIBN als Radikalstarter wird ein vergleichbar hoher Belegungsgrad erzielt.

Hydrierung und Halogenierung führen damit zu einer deutlich hydrophoberen Oberfläche der Partikel. Eine vollständige Desagglomeration wird allerdings noch nicht erreicht. Experimentell wurde jedoch gezeigt, dass erste, dies bezügliche Erfolge durch die hohe Reaktivität des elementare wasserstoffs und der Halogene erzielbar sind. Die dadurch erhöhte Oberflächenenergie verstärkt die elektrostatische Abstoßung der Nanopartikel. Die Reagglomeration wird praktisch in weiteren Reaktionsschrit-

ten entgegengewirkt. Somit sind hydrierte **3** und halogenierte Nanodiamanten **5** als Vorläufer / Vorstufen für weiterführende nasschemische Umsetzungen besonders geeignet im Vergleich zu reduzierten **4** und oxidierten Nanodiamanten **2**.

Die halogenierten Nanodiamanten **13** bzw. **14** können durch Substitutionsreaktionen leicht weiter funktionalisiert werden. Dabei sind u. a. die Alkylierung **15** mit Organometall-Verbindungen **16**, **17** bzw. **18** oder auch die Umsetzung mit Aminen möglich (s. Abb. 15).^[123-125]

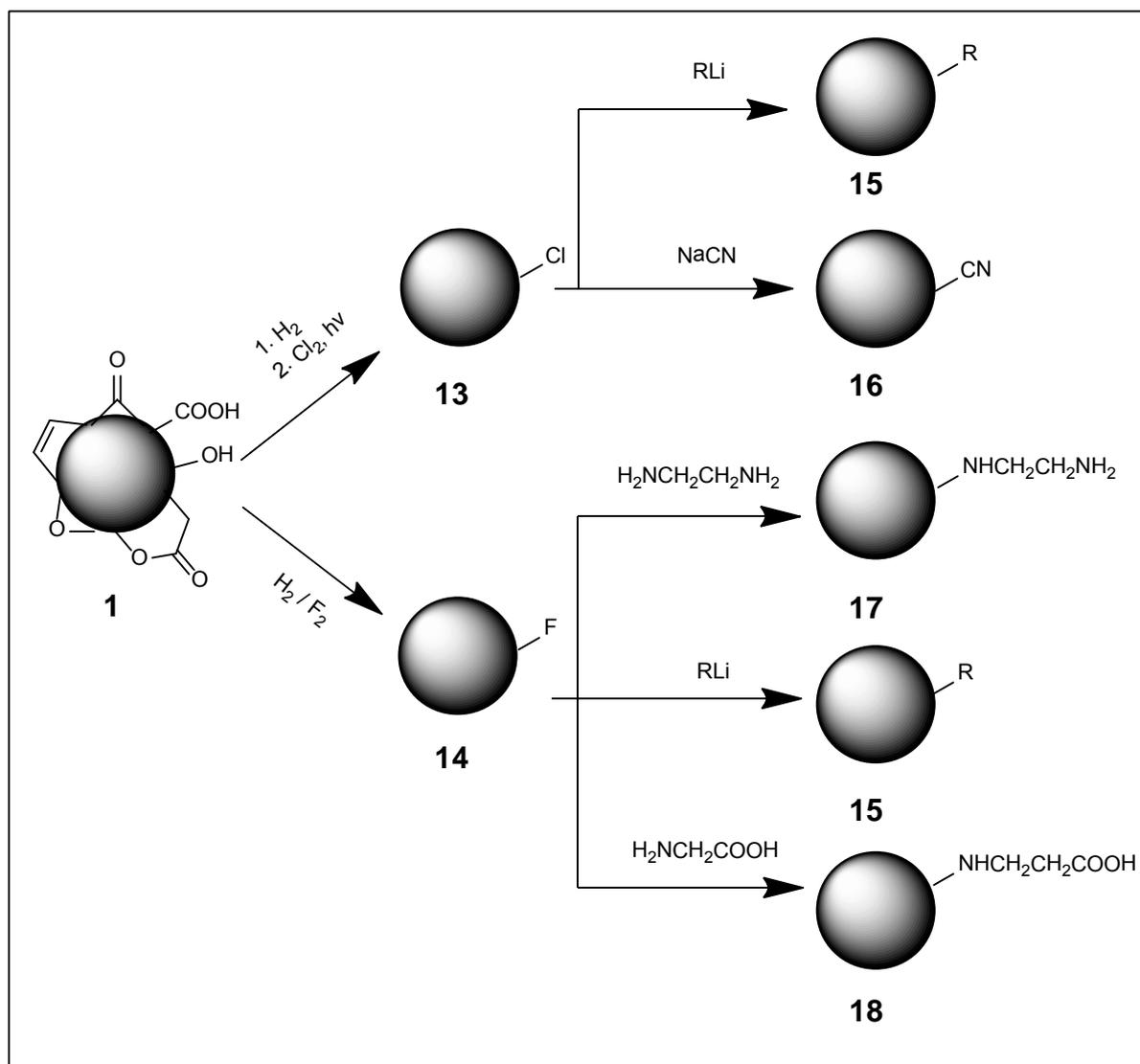


Abbildung 15: Reaktionsmöglichkeiten des halogenierten Nanodiamant mit verschiedenen Nucleophilen.

Zurzeit Limitieren der hohe technische Aufwand und die Kosten die Anwendung dieser Methode.

2.3.4 Mechanische Vermahlung

Nach vielen vergeblichen Versuchen zur vollständigen Deagglomeration der Detonationsnanodiamanten mit chemischen Methoden als auch durch den Einsatz von Ultraschall oder der klassischen Kugelmühle gelang es erstmals bei Anwendung einer Rührwerkskugelmühle mit Mikrozirkoniumdioxid oder Mikrosilikat als Mahlkörper, Primärteilchen aus DND zu generieren, wobei man sich intensive mechanische Scherkräfte zunutze macht.^{[88][94]} Primärpartikel werden so erstmals in wässriger Lösung durch Nassmahlung erhalten. Im Gegensatz zur Trockenmahlung bietet die Nassmahlung eine bessere Benetzung durch das Lösungsmittel, wodurch die Scherkräfte effizient in dem System wirken können. Zur Steigerung der Effektivität des Zerkleinerungsprozesses können verschiedene Parameter variiert werden. Aber der Einsatz möglichst kleiner Mahlkörper bringt energetische Vorteile im Bereich der Nanozerkleinerung.^[126] Die gute Dispergierbarkeit in polaren Lösungsmitteln wird durch viele sauerstoffhaltige Gruppen auf der hydrophilen Oberfläche sichergestellt.

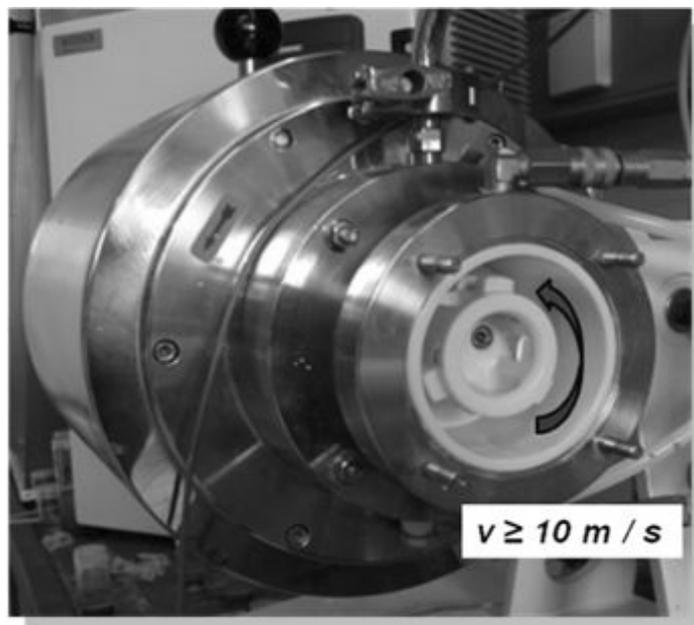


Abbildung 16: Einblick in den Mahltopf der Rührwerkskugelmühle.

Aufgrund der „kurzen und kleinen“ Oberflächengruppen stabilisiert sich das System jedoch hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkungen. Durch minimale pH-Wert-Änderungen oder Zugabe von Salz erfolgt deshalb eine erneute Agglomeration der kolloidalen Lösung des Nanodiamanten.^[80] Insbesondere die Entfernung des Lösungsmittels führt ebenfalls zu sofortiger starker Reagglomeration, die ohne Wiederholung des Mahlvorgangs nicht zur vollständigen Desagglomeration zurückführt. Dies beschränkt die weitergehende Funktionalisierung der Partikel erheblich. Außerdem ist die Beseitigung der Verunreinigung durch den Abrieb der Mahlkörper ohne starke Reagglomeration des Nanodiamanten eine große Herausforderung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zur Desagglomeration und Suspendierung des Nanodiamanten in polaren Lösungsmitteln verschiedene Verfahren wie die Behandlung mit konzentrierten Mineralsäuren, die Luft-Oxidation bzw. Oberflächengraphitisierung und Oxidation, die Reduktion, der Einsatz von Ultraschall (bis zu 2 kW) sowie die klassische Kugelmahlung eingesetzt werden. Im Vergleich mit diesen Methoden liefert die Rührwerkskugelmühle unter Verwendung von Mikrozirkoniumdioxid deutlich bessere Ergebnisse.

All diese Verfahren beschränken sich allerdings auf polare Lösungsmittel, weil der Nanodiamant nach wie vor nur hydrophile Oberflächengruppen besitzt.

Eine erhöhte Dispergierbarkeit in unpolaren Lösungsmitteln wird durch hydrophobe Oberflächenmodifizierung wie Hydrierung und Halogenierung, aber auch durch Funktionalisierung mit sterisch anspruchsvollen unpolaren Resten erzielt. Durch Tensidzusatz oder Modifizierung mit organischen Resten werden die Nanodiamanten ohne diese Oberflächenveränderungen in verschiedenen Lösungsmitteln stabil, dennoch werden meist nicht ausreichend kleine Teilchen erhalten.

Eine universale Methode, die sowohl maßgeschneiderte Oberflächen als auch eine vollständige Desagglomeration bietet, wurde bisher nicht entwickelt.

2.4 Anwendungen von Nanodiamanten

Nanodiamant besitzt sowohl die Eigenschaften des makroskopischen Diamanten als auch die spezifischen Eigenschaften aufgrund der geringen Größe.

Seine ausgezeichnete Härte und hohe Wärmeleitfähigkeit kombiniert mit seiner geringen Größe bietet deutliche Vorteile für mechanische und thermische Anwendungen, z. B. als Polier-, Gleit- und Kühlmittel sowie in Nanokompositen für hohe mechanische Ansprüche.^[127] Wegen seiner chemischen Inertheit und hohen Adsorptionsfähigkeit eignet er sich zur Herstellung von ^[128] Absorbern.^[83] Im elektrotechnischen Bereich wird er für die Erzeugung von Transistoren usw. verwendet.^[129] Besonders wegen seiner geringen Toxizität und Lumineszenzeigenschaft eröffnet er für die medizinisch-biologische Anwendungen ein völlig neues Feld.^[130]

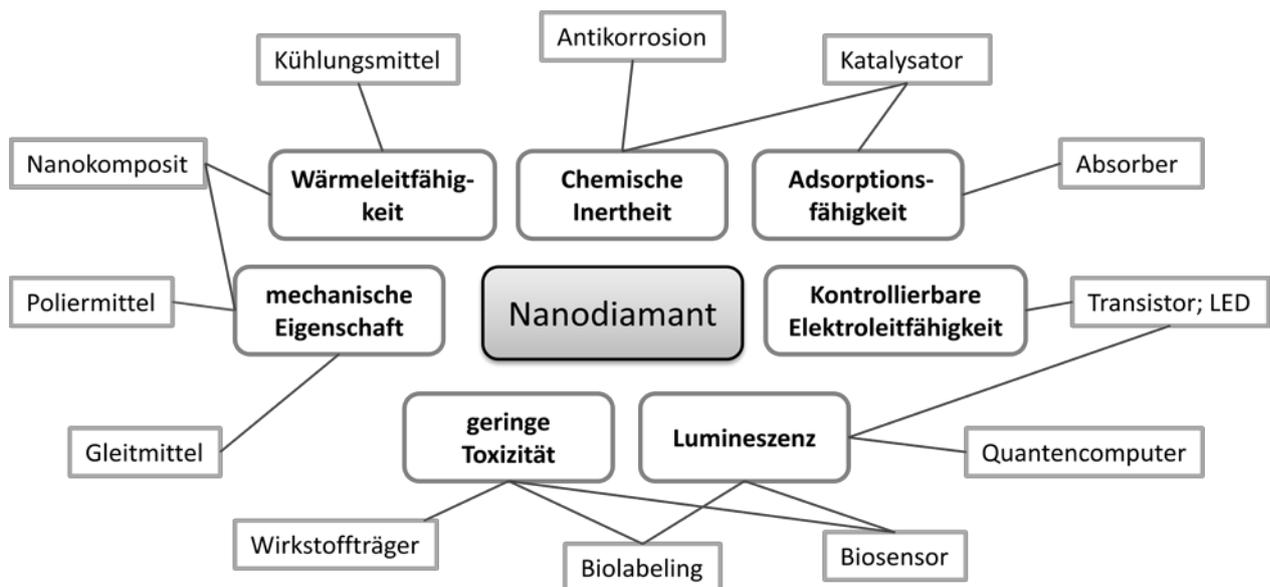


Abbildung 17: Schematische Darstellung der möglichen Anwendungen (äußerer Kreis) des Nanodiamanten basierend auf seinen exzellenten Eigenschaften (innerer Kreis).

Die Anwendungen des Nanodiamanten in Bezug auf Nanokomposite und biologische Anwendungen werden weiter detailliert.

2.4.1 Nanokompositmaterialien

Um Nanokomposite herzustellen, können Nanopartikel entweder direkt in einer Matrix erzeugt werden, oder sie müssen in einem spezifischen Verarbeitungsverfahren homogen in die Matrix eingebracht werden. Als Matrixmaterial kommen insbesondere unterschiedliche Polymere in Frage.

Trotz ihres Agglomerationsverhaltens und der nicht-kovalenten Anbindung auf die Matrix bewirken direkt eingemischte Nanodiamantpartikel in z. B. Kautschuk, Polysiloxanen, Fluoroelastomeren, Polymethacrylaten, Epoxidharzen usw. eine Verbesserung der Materialqualität.^[131] Die mechanischen Eigenschaften wie z. B. die Elastizität, Reißfestigkeit oder Elongation werden drastisch verbessert. Aber die Wahl der technischen Ausführung beim Mischen und Homogenisieren liefern unterschiedliche Ergebnisse. Mittels Elektrosponnen gelang Gogotsi *et al* die Herstellung eines transparenten Films mit hohem Anteil an Nanodiamanten in Polyamid.^[132]

Aber nur die Funktionalisierung der Nanopartikel führt zu einer stärkeren Wechselwirkung von Nanopartikeln mit Polymeren, die das Verhalten und die räumliche Verteilung von der Partikel merklich beeinflusst.^[75] Die für die Polymerisierung benötigte reaktive Gruppe oder der Initiator können durch Oberflächenmodifizierung auf Nanodiamant gebunden werden. Li *et al.* berichteten zuerst über Detonationsnanodiamant-Polymer-Nanokomposite, worin die Initiatoren durch Veresterung auf dem oxidierten Nanodiamant gebunden sind.^[133] Die Polymerketten wachsen auf dem Nanodiamant durch Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP) Die Reagglomeration wird durch die Polymerhülle verhindert, die Dispergierbarkeit in unpolarem Lösungsmittel verbessert.

Weiterhin zeigte Zhang *et al.*, dass die Festigkeit von aromatischen Polyimid durch Zusatz von funktionalisierten Nanodiamant um 30 % gesteigert werden könnte. Im Gegensatz benötigt man bei unfunktionalisiertem Nanodiamant mehr als die 5-fache Menge, um die gleiche Steigerung der Festigkeit zu erzielen.^[134]

In beiden Fällen wurde oxidiertes Nanodiamant **2** als Ausgangsmaterial verwendet. Mittels Veresterung und Amidbildung wurde weiter funktionalisiert. Die Nachteile der Oxidationsmethode, z. B. dass nur die Außenhülle der vorhandenen Agglomerate

oxidiert wird, bleiben natürlich bestehen. In diesen Berichten lag die Nanodiamant-Komponente im Nanokomposit also in Form von Aggregate vor.

2.4.2 Biologische Anwendung

„Nanotoxicology“ ist die aktuell umstrittene Frage in der schung.^[135] Aber bisherige Studien zeigen: Nanopartikel sind nicht gleich Nanopartikel. Im Gegensatz zu vielen cytotoxischen Nanopartikeln] erweist sich Nanodiamant äußerst biokompatibel.^[136] Aktuelle Berichte zur Biokompatibilität von relativ großem Nanodiamant um 100 nm,^[23] aber auch von Teilchen im Bereich von 2-10 nm^[24] zeigten keinen negativen Einfluss auf die Lebensfähigkeit von Zellen. Deshalb besteht ein großes Interesse an der Entwicklung von biologischen Anwendungen wie Biolabeling, Biosensoren, Diagnostik, biochemischen Analyse etc.

Der erste Schritt zur Bioanwendung ist die Biokonjugation, die entweder durch Adsorption oder kovalente Bindung realisiert wird. Aufgrund der großen Anzahl der vorhandenen Oberflächengruppen gelingt die Konjunkation des Proteins^[138] und Polyaminosäure^[139] durch physikalische Adsorption. Ho *et al.* zeigten, dass verschiedene Wirkstoffe, die nicht wasserlöslich sind, durch die Adsorptionswechselwirkung mit Nanodiamant wasserlöslich geworden sind. Das ermöglicht neuartige Behandlung, die zuvor nicht realisierten wurden.^[140]

Als kovalente Immobilisierung gelang unserer Arbeitsgruppe die direkte Polypeptid-Synthese auf Nanodiamant und die Synthese von biotinyliertem Nanodiamant, wobei die Oberfläche durch Boranreduktion homogenisiert und mit Trimethoxysilan modifiziert wurden.^[117,141] Der biotinylierte Nanodiamant wurde z. B. mit Streptavidin in Lösung gebunden und anschließend mittels Elektrophorese gereinigt.^[142] Fu *et al.* berichteten über die Peptid-Kupplung von oxidiertem Nanodiamant und verschiedenen Aminen mit 1-Ethyl-3-(3-Dimethylaminopropyl)carboiimid (EDC).^[143]

Wie für andere Anwendungen ist auch hier eine hohe Stabilität des Nanodiamantkolloids gewünscht. Die räumliche Verteilung und das dynamische Verhalten von fluoreszierenden Nanodiamanten in den lebenden Zellen wurden auch mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie^[23] oder Fluoreszenz-Korrelationspektroskopie untersucht.^[32]

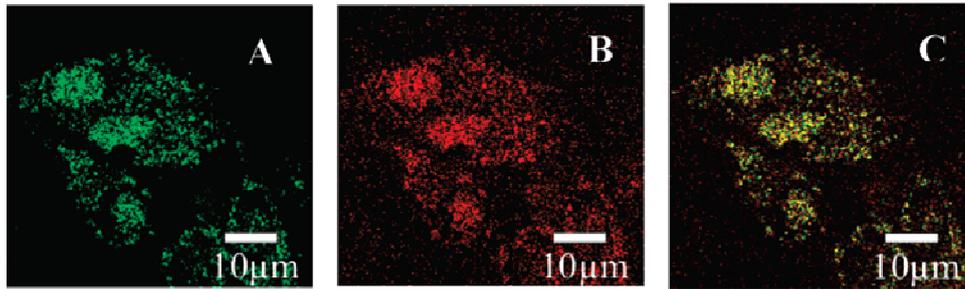


Abbildung 18: Konfokale Bilder von Nanodiamanten im HeLa Zellen. (A), reflektiertes Licht; (B), N-V-Defekt-induzierte Fluoreszenz; (C), Überlagerung von (A) und (B).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die optimale Anwendung von Nanodiamant jedoch nicht nur auf seine ausgezeichneten Eigenschaften basiert, sondern auch die erfolgreiche Desagglomeration und Oberflächenfunktionalisierung erfordert.

3 Aufgabenstellung

Das zentrale Vorhaben dieser Arbeit ist die Untersuchung des ungewöhnlichen Aggregationsverhaltens des Nanodiamanten. Ziel ist es, Verfahren zu entwickeln, die die Herstellung von Nanodiamantpartikeln mit maßgeschneiderten Oberflächengruppen und entsprechenden Kolloiden erlauben (s. Abb. 19). Dadurch können Nanodiamanten ihre besonderen Eigenschaften insbesondere für Nanokomposite und biologische Anwendungen zeigen.

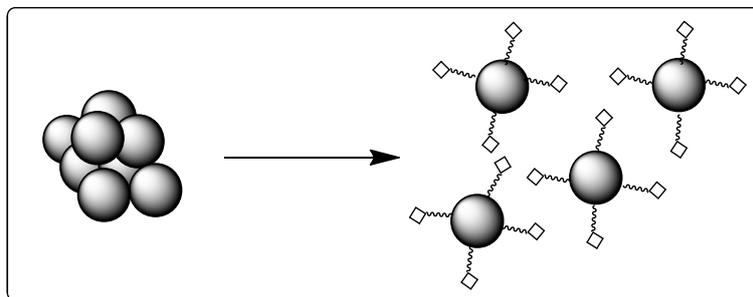


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Aufgabenstellung.

In dieser Arbeit soll, ausgehend von den bereits erreichten Ergebnissen zur Deagglomeration mittels chemischer und mechanischer Methoden, die Reinigung und Reaktivität von Nanodiamant sowie die chemische Oberflächenfunktionalisierung von Nanodiamantpartikeln untersucht werden. Dabei soll einerseits die Reaktivität des Nanodiamanten nach thermischer Oberflächenhomogenisierung getestet und die Dispergierbarkeit untersucht werden, andererseits sollen die effektive Boranreduktion zum hydroxylierten Nanodiamant und anschließende Silanisierung durch Variation mechanischer Einflüsse optimiert werden.

Basierend auf den Ergebnissen der Deagglomeration des Nanodiamanten ist es beabsichtigt, eine Methode für die Herstellung von Nanodiamant aus CVD-Diamantfilmen zu entwickeln.

Für die Untersuchung der Dispergierbarkeit und Oberflächenfunktionalisierung sollen bereits bekannte Methoden zur Charakterisierung sowie TEM, AFM, SEM, XRD, DLS, FTIR, TGA, Elementaranalyse und Zeta-Potential-Messung kombiniert werden.

4 Hauptteil

4.1 Thermochemische Desagglomeration

Von chemischer Desagglomeration spricht man, wenn die Desagglomeration nur durch chemische Behandlung mit traditionellen Dispersionstechniken erfolgt. Dabei handelt es sich z. B. um magnetisches Rühren. Zur chemischen Desagglomeration zählt man typischerweise die zuvor geschilderte Säure- und Basenbehandlung und die Oberflächenhalogenierung. Die Desagglomeration findet in zwei Schritten statt, wobei zunächst durch den Angriff der eingesetzten Chemikalien größere Agglomerate gebrochen werden. Die erneute Aggregation wird dann von den entstandenen funktionellen Gruppen verhindert. Aber die Untersuchungen zeigten, dass die bisherige Desagglomeration und die Dispergierbarkeit des Nanodiamanten in wässrigen oder organischen Medien nicht effizient sind. Die Ursachen der Agglomeration sind umstritten. Welche Anziehungskraft ist bei der Agglomeration besonders dominant? Wird eine chemische Desagglomeration erst nach thermischer Behandlung effizienter? Beeinflussen kleine Veränderungen der Oberflächenstruktur das gesamte Agglomerationsverhalten?

Um diese Fragen zu klären, bedarf es neuer Erkenntnisse über die Agglomeration von Nanodiamantpartikeln.

4.1.1 Thermische Behandlung

Untersuchungen der Nanodiamanten durch „Temperature-programmed desorption“ (TPD) haben gezeigt, dass die Konzentration und die Stabilität unterschiedlicher Oberflächengruppen von temperaturabhängig sind.^[144] Während der Erhöhung der Temperatur zersetzten sich die entsprechenden Oberflächengruppen zu CO₂, CO, H₂O und H₂ (s. Abb.20).

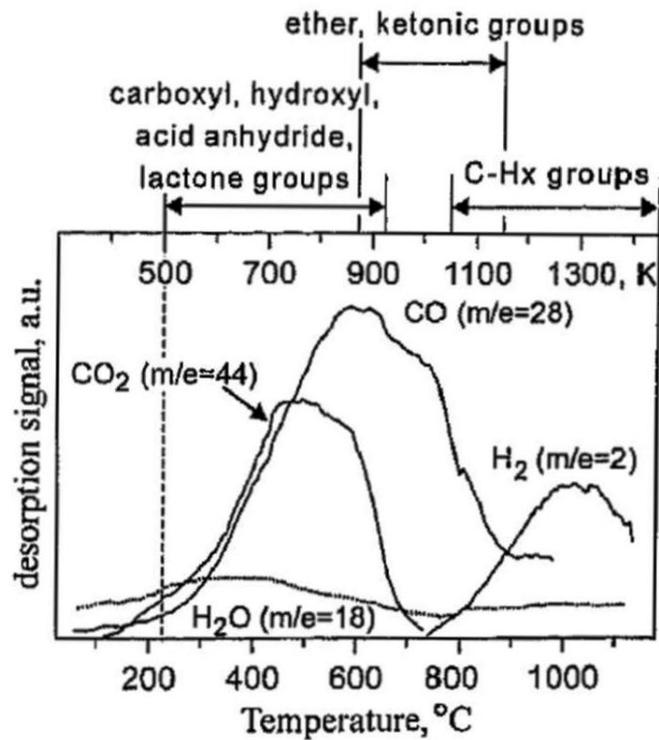


Abbildung 20: „Temperature-programmed desorption“ der Oberflächengruppen von Detonationsnanodiamanten. (Mit freundlicher Genehmigung von Taylo & Francis Group wurde die Abb. verwendet.)^[144]

Die Sauerstoff tragenden Gruppen werden bis 1000 °C zersetzt. Bei dieser Temperatur wird die Entstehung von partiellen oder fullerenähnlichen dünnen Schalen um den Nanodiamantkern beobachtet.^[145,146] Sind „harte“ Agglomerate durch kovalente Bindungen wie Ether, Ester oder Co-Kristallisation zusammengewachsen und die Verbindungsstellen bei thermischer Behandlung aufgebrochen, erfolgt möglicherweise so die Umwandlung von „harten“ Agglomeraten zu „weichen“ Agglomeraten (s. Abb. 21). Obwohl durch die Thermische Behandlung die interpartikuläre *van-der-Waals*-Wechselwirkung erhöht und die Wasserdispersierbarkeit vermindert wird, kann die Desagglomeration des Nanodiamanten in verschiedenen Medien durch die Oberflächenmodifizierung gezielt verändert werden.

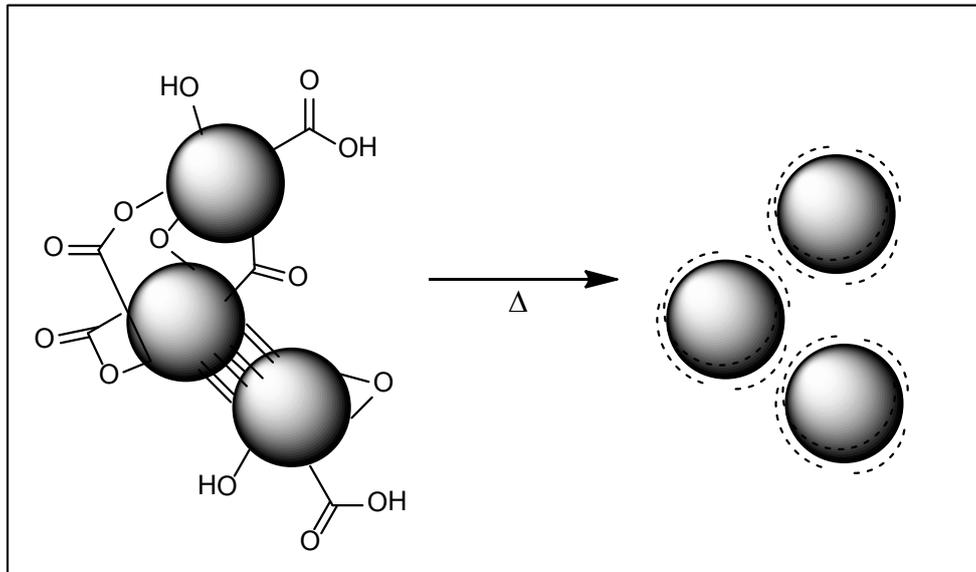


Abbildung 21: Schematische Darstellung des Aufbrechens der Agglomerate durch Erhitzen im Vakuum.

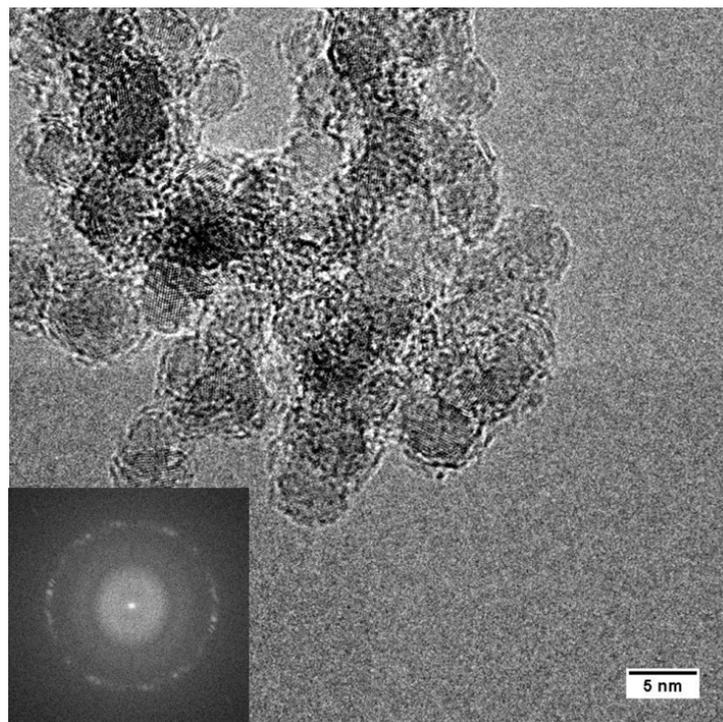


Abbildung 22: HRTEM-Aufnahme von oberflächenoberflächengraphitisierten Detonationsnanodiamanten. Beugungsmuster der (111) Ebene des Nanodiamanten (links unten).

Die thermische Behandlung in dieser Arbeit wurde 1 h bei 1000 °C i. Vak. unter 10^{-3} mbar durchgeführt. Ein schwarzes Pulver wurde erhalten. Aus HRTEM-

Aufnahmen geht hervor, dass der Kern der Detonationsdiamanten durch die thermische Behandlung nicht transformiert wird (s. Abb. 22). Nur eine dünne (höchstens 2-3 Schichte) Graphitschicht ist nach der Behandlung erkennbar.

Auch bei der XRD-Messung lässt sich die Probe nach Thermische Behandlung immer eindeutig als Nanodiamant identifizieren (s. Abb. 23). Eine Zunahme der Signalintensität von sp^2 Kohlenstoff bei $2\theta \sim 26^\circ$ entsprechen der (0002) Ebene des Graphits wurde dagegen nicht beobachtet. Die Halbwertsbreite der Signale von Diamant ist gleich wie vom Ausgangsmaterial. Die Partikelgröße bleibt deshalb nach der Abschätzung durch Scherrer Gleichung unverändert.

Das Ergebnis zeigt, dass nur eine dünne bzw. partielle Schicht des Graphits oder amorpher sp^2 -Kohlenstoff auf der Oberfläche des Nanodiamanten nach der thermische Behandlung i. Vak. entstanden ist.

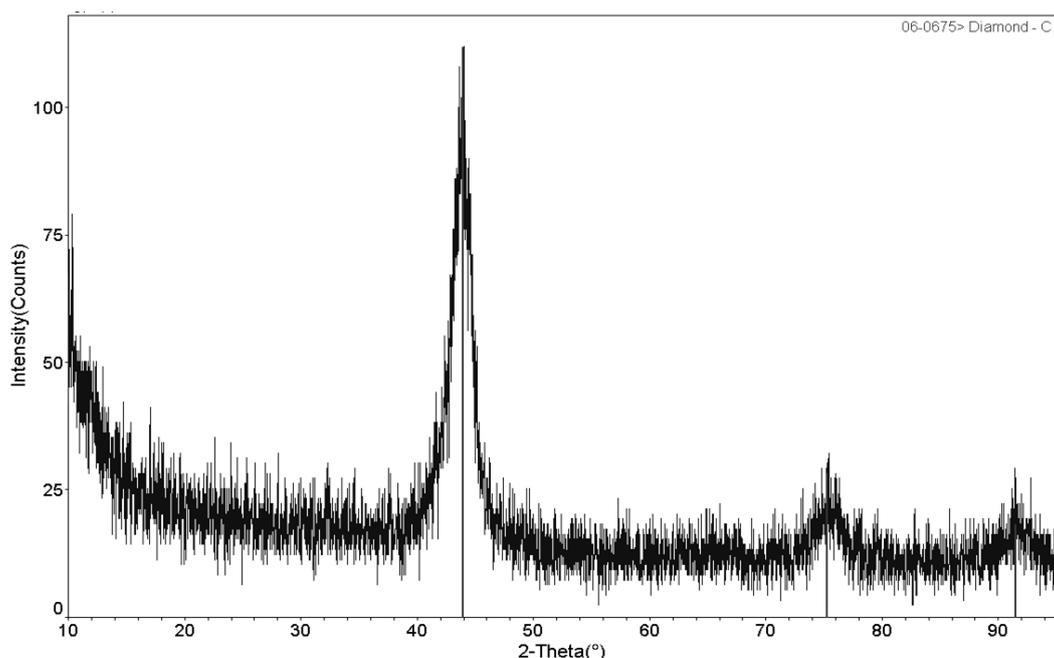


Abbildung 23: Diffraktogramm des oberflächengraphitisierten Nanodiamanten.

Im IR-Spektrum verschwinden die Banden der (C=O), (C-O-C)- Valenzschwingung bei 1720 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} . Die Banden bei 1630 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} werden vermutlich durch adsorbiertes Wasser verursacht. Um die Adsorption von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, wurde eine Vakuumzelle für die IR-Messung verwendet (s. Abb. 24).

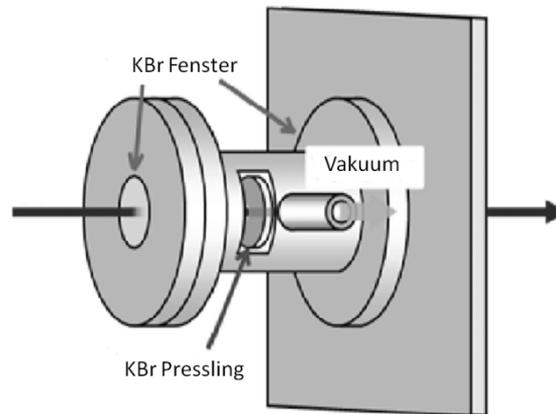


Abbildung 24: Aufbau der IR Vakuumzelle. (Konstruktion von M. Ozawa)

Die so erhaltenen Spekten zeigen eine deutliche Intensitätsabnahme der Banden bei 1630 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} . Im Gegensatz dazu wird eine relative Intensitätszunahme der Banden der symmetrischen und unsymmetrischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 2900 cm^{-1} bis 2950 cm^{-1} beobachtet.

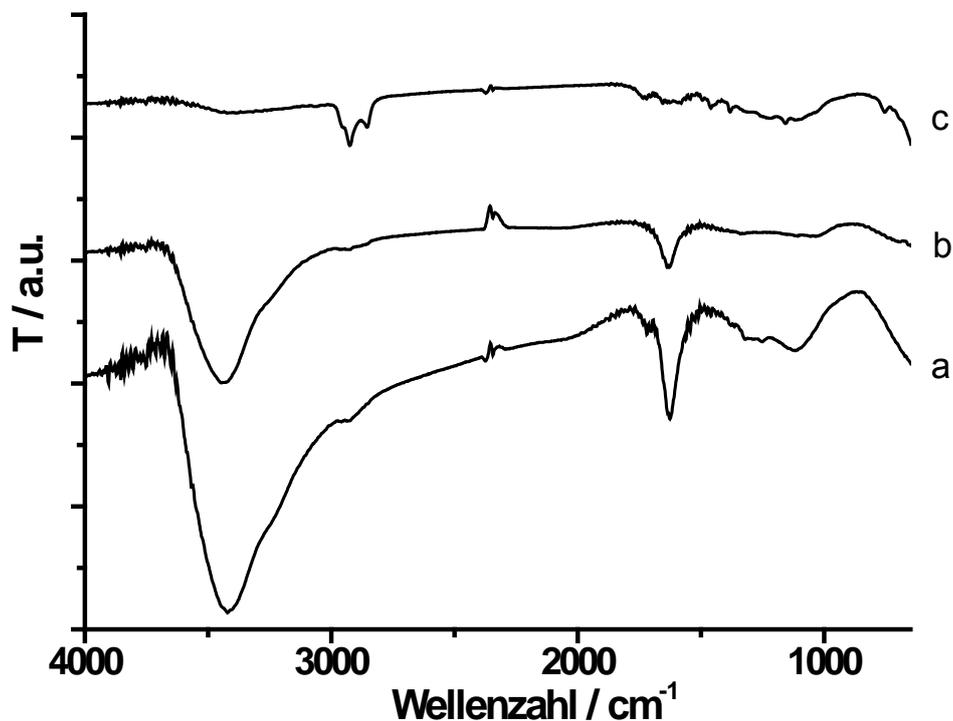


Abbildung 25: FT-IR-Spektren (KBr) a) des kommerziellen Nanodiamanten 1, b) des oberflächenoberflächengraphitisierten Nanodiamanten 19 und c) des oberflächenoberflächengraphitisierten Nanodiamanten 19 bei Verwendung der Vakuumzelle.

Die Elementaranalyse (s. Tab. 1) zeigt eine deutliche Prozentsatz-Zunahme von Kohlenstoff. Indirekt geht daraus die mögliche Abspaltung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen hervor.

Tabelle 1: Elementaranalyse und Zetapotential des kommerziellen ND 1 und des oberflächenoberflächengraphitisierten Nanodiamanten 19.

	Elementaranalyse				ζ-Potential in H ₂ O ph ~ 6
	C%	H%	N%	S%	
Kommerzieller Nanodiamant 1	90.46	1.19	2.32	0	+40 mv
Oberflächenoberflächengraphitisierter Nanodiamant 19	93.43	0.51	2.29	0	+5 mv

Die thermogravimetrische Analyse zeigt, dass die Masse der oberflächenoberflächengraphitisierten Probe bis 900 °C konstant bleibt. Die Abspaltung der Oberflächengruppen erfolgt bei der thermischen Behandlung nahezu vollständig. Gleichzeitig wird auf der Oberfläche die thermisch stabile Graphitschicht restrukturiert.

Die Dispergierbarkeit in Wasser sinkt. Im Gegenteil gegensatz dazu verbessert sie sich für unpolare Lösungsmittel. Ein möglicher Grund dafür ist die hydrophobe Graphitschicht. Außerdem bietet die Thermische Behandlung eine Möglichkeit der Oberflächenhomogenisierung, die die kontrollierte und reproduzierbare Umsetzung unterstützt.

Sind die vorhandenen Doppelbindungen oder Graphitschalen auf den Nanodiamantebenen so reaktiv wie die C=C-Bindung in Fulleren oder Kohlenstoff-Nanoröhren wird dann die Fulleren- und Kohlenstoff-Nanoröhrenchemie für die Modifikation der Oberfläche des Nanodiamanten sein. In den folgenden Kapiteln werden verschiedene Methoden getestet, die bereits für die Funktionalisierung von Fullerenen und Kohlenstoff-Nanoröhren verwendet werden.

4.1.2 Behandlung von Oberflächengraphitisierten ND mit Säure

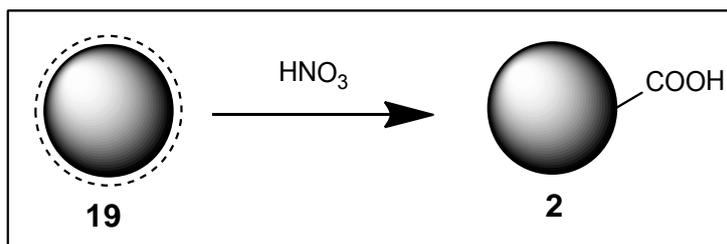


Abbildung 26: Funktionalisierung des oberflächenoberflächengraphitisierten Nanodiamanten 19 durch Salpetersäure.

Zur Überprüfung der Reaktionsfähigkeit der Graphitschicht wurde zunächst mit einfacher Säurebehandlung eine Funktionalisierung mit Carboxylgruppen durchgeführt (s. Abb. 26). Dadurch werden die Doppelbindungen bzw. die Defektstellen der Oberfläche oxidiert. Diese einfache Oxidation lässt die agglomerierte Nanozwiebel gut in wässriger Lösung desagglomerieren.^[147] Also wird ein stabiles Nanodiamant-Kolloid mit homogenen Funktionsgruppen erwartet.

Die zwei Ansätze wurden jeweils mit 100 mg oberflächenoberflächengraphitisierte Nanodiamant 19 in gleicher Reaktionszeit mit 5 N (Variante I) bzw. 14 N HNO_3 (Variante II) durchgeführt. Das Produkt der Variante I wurde nach der Reinigung als schwarzes Pulver erhalten, während das Produkt der Variante II als hellgraues Pulver erhalten wurde.

In IR-Spektren zeigt sich kein großer Unterschied zwischen beiden. Eine Intensitätszunahme der C=O und C-O Valenzschwingung bei 1720 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} wurde allerdings beobachtet. Die Elementaranalyse zeigt eine starke Abnahme von Kohlenstoff in beiden Proben. Wohingegen N, H und S keine Änderung zeigten. Das sind Hinweise auf eine erfolgreiche Funktionalisierung mit sauerstoffhaltigen Gruppen. Im Gegensatz zu dem kommerziellen Nanodiamanten 1 mit positiven Zetapotential besitzen die beiden Produkte ein negatives Zetapotential von -36 und -37 mV. Die DLS-Messung für Produkt der Variante I liefert durchschnittlich kleinere Partikelgrößen als das Produkt der Variante II. Und eine höhere Dispergierbarkeit hat die Produkt 2a im Vergleich zur Produkt 2b.

Der Unterschied der Ergebnisse lässt es erklären, dass die Graphitschicht relativ leicht funktionalisiert werden kann bzw. relativ reaktiv ist, und dadurch die Desagglomeration herbeiführen könnte. Aber zum großen Teil der Graphitschicht kann unter starker Oxidation entfernt werden und die Desagglomeration nicht effektiv führen. Die Graphitschicht könnte ein wichtiger Faktor bei der Änderung des Agglomerationsverhaltens sein.

4.1.3 Behandlung von oberflächengraphitisierten ND mit Base

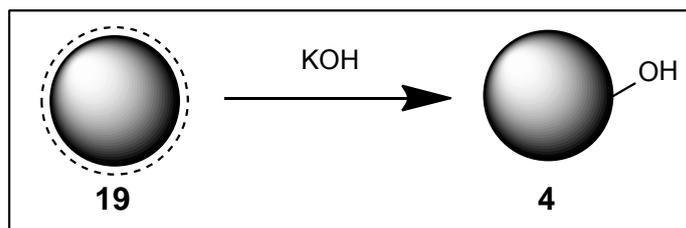


Abbildung 27: Funktionalisierung des oberflächengraphitisierten Nanodiamanten 19 durch Kaliumhydroxid.

Eine homogenisierte Oberflächenfunktionalisierung und Desagglomeration von oberflächengraphitisierten Nanodiamanten lassen sich auch durch Basebehandlung erzielen. In Analogie zur Herstellung von Fullerolen aus Fullerenen mittels Basebehandlung, bietet sich die Möglichkeit, die thermisch behandelte Nanodiamant-Oberflächen ausschließlich mit OH-funktionellen Gruppen zu belegen. Fullerol wird durch die Reaktion von Fullerenen in Toluol und Natronlauge bei Raumtemperatur mit TBAH als Phasentransferkatalysator hergestellt.^[148] In dieser Arbeit wurde oberflächengraphitisierte Nanodiamant nur mit KOH ohne TBAH umgesetzt (s. Abb. 27). Genau wie bei Säurebehandlung wurden zwei Varianten der Basebehandlung getestet. Die zwei Ansätze wurden jeweils mit 100 mg oberflächengraphitisiertem Nanodiamant in gleicher Reaktionszeit mit 5 N (Variante I) bzw. 20 N KOH (Variante II) durchgeführt. Als Reaktionsgefäß wurde ein Teflon-Kolben verwendet. Der Einsatz eines Glaskolbens führt nach intensiver Erhitzung zu einer unerwünschten Silikat-Verunreinigung der Diamantprobe.

Die Produkte **4a** bzw. **4b** der beiden Varianten werden nach der Reinigung als schwarze Pulver erhalten. Und sie haben weniger Unterschiede bei in ihre Eigen-

schaften als die unterschiedlichen säure-behandelten ND. In den IR-Spektren zeigt sich eine Zunahme der Banden der O-H Valenzschwingung. Eine Zunahme von Sauerstoff zeigt sich auch indirekt bei der Elementar-analyse. Bei der DLS-Messung ergab sich eine ähnliche Teilchengrößenverteilung wie bei der Säurebehandlung. Im Gegensatz zu dem kommerziellen Nanodiamanten **1** mit positiven Zetapotential besitzen die beiden Produkte ein negatives Zetapotential von -18 und -27 mV. Aber die Dispergierbarkeit in Wasser ist höher als die nach Säure Behandlung. Möglichweise ist das auf einige homogenere Oberflächenfunktionalisierung zurückzuführen.

4.1.4 Oberflächenfunktionalisierung durch Organo-Lithium-Verbindungen

Die Reaktion von Organo-Lithium-Verbindungen ist auch für Fullerene und Kohlenstoff-Nanoröhren insbesondere zur Herstellung von Nanokompositen bekannt.^[149] In Analogie zu diese Objekten findet der Angriff an den aktivierten Doppelbindungen des oberflächengraphitisierten Nanodiamanten durch den organischen Rest aus der Organo-Lithium-Verbindung statt. Die Partikel tragen negative Ladungen, und die Lithiumionen fungieren als Gegenionen (s. Abb. 28).

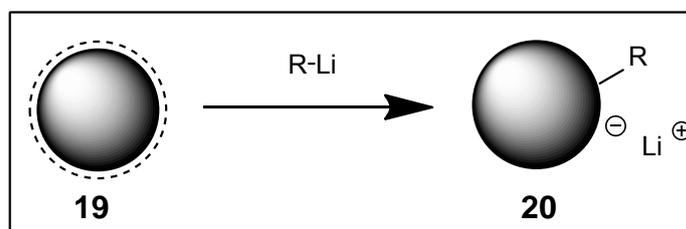


Abbildung 28: Reaktion des oberflächengraphitisierten Nanodiamanten **19** und Organo-Lithium-Verbindung.

Für die Umsetzung mit Organo-Lithium-Verbindungen wurde oberflächengraphitisierter Nanodiamant **19** in getrocknetem THF im Ultraschallbad dispergiert. Die Suspension war nicht stabil. Die Partikeln aggregierten und sedimentierten in kurzer Zeit. Eine Lösung der Organo-Lithium-Verbindungen wurde langsam unter N₂-Atmosphäre zu dieser Suspension zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Während des Rührens erhöhte sich die Dispergierbarkeit der Mischungen

bei Einsatz von Butyllithium oder Hexyllithium. Bei Einsatz von Phenyllithium wird dagegen keine Erhöhung der Dispergierbarkeit beobachtet. Anschließend werden die Reaktionsmischungen mit verdünnter HCl angesäuert, um Lithiumionen durch Protonen auszutauschen. Der Butyl- **21** und Hexylfunktionalisierte Nanodiamant **22** zeigt eine erhöhte Dispergierbarkeit in Dichlormethan und Aceton, in welcher Nanodiamant laut früheren Studien schnell agglomeriert. Eine effektive Deagglomeration und Stabilisierung wird durch die langen Alkylketten sterisch unterstützt.

In IR-Spektren zeigt sich jeweils eine starke Zunahme der Banden der C-H Valenzschwingungen bei den Umsetzungen mit Butyllithium oder Hexyllithium. Sowie bei die geringer Dispergierbarkeit zeigt die Umsetzung von Phenyllithium kein positives Ergebnis.

Die negativen Ergebnisse bei der Umsetzung mit Phenyllithium **23** kommt womöglich aus der abgeschwächten Reaktivität der Phenylanionen, was sich auch in einer neuen Studie der Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren mit Organo-Lithium-Verbindung gezeigt hat, in der die Reaktivität der Anionen in Abhängigkeit von den Alkinresten und der Temperatur untersucht wurde.^[150]

Die Funktionalisierung von Nanodiamant mit Organolithium-Verbindungen verläuft, wie in der Abb. 27 dargestellt, über die Bildung eines geladenen Zwischenprodukts **20**, welches schließlich mit verdünnter Salzsäure protoniert wird. Um weitere Funktionalitäten einzuführen, wird versucht, das Intermediat mit einem anderen Elektrophil (z. B. ein Carboxylat) umzusetzen. α -Bromisobuttersäurebromid wurde verwendet, um anschließend die „Atom Transfer Radikal Polymerization“ (ATRP) zu ermöglichen.

Anstatt verdünnter HCl wurde α -Bromisobuttersäurebromid zugetropft. Im IR-Spektrum wird eine starke Intensitätszunahme der C=O-Valenzschwingung bei 1720 cm^{-1} so wie der C-Br Valenzschwingung bei 680 cm^{-1} , die aus Isobuttersäure bestehen sollte, beobachtet. Die Carbonylschwingung der freien Säure und des Säurehalogenid würden dagegen bei 1700 cm^{-1} und 1770 cm^{-1} beobachtet (s. Abb. 29).

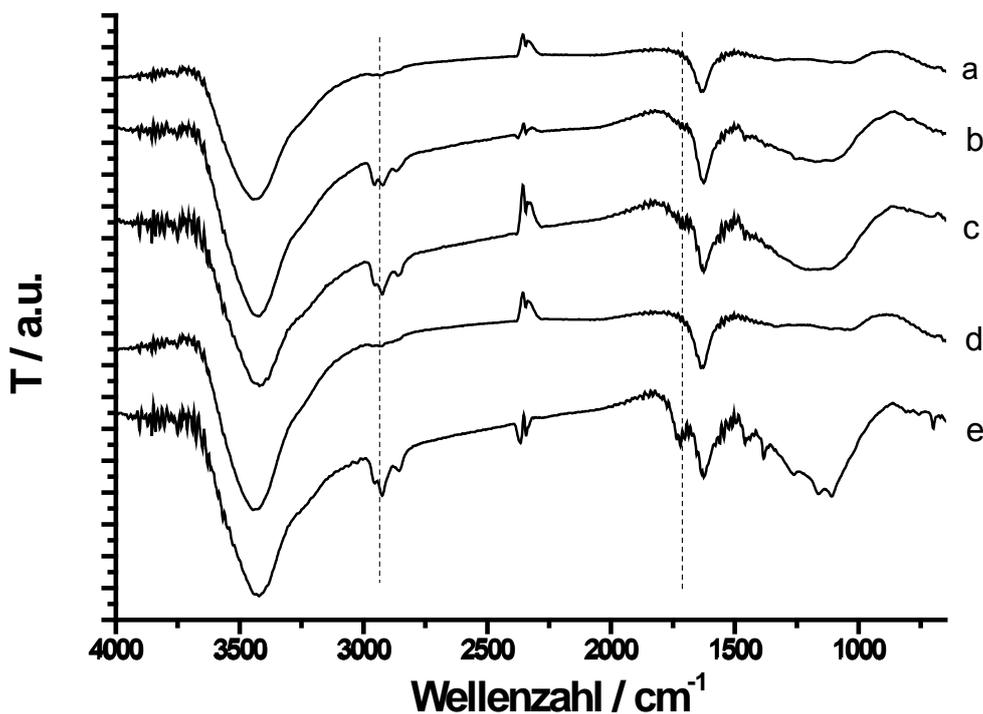


Abbildung 29: FT-IR-Spektren (KBr) des oberflächengraphitisierten Nanodiamanten **19** (a) und alkylierten Nanodiamanten durch Butyllithium **21** (b), Hexyllithium **22** (c), Phenyllithium **23** (d) sowie nach der Reaktion mit Hexyllithium und α -Bromisobuttersäurebromid **24** (e).

Die TGA zeigt auch die stabile Immobilisierung der organischen Reste durch den Massenverlust bei ~ 200 - 500 °C, einem Temperaturbereich, wo die Entfernung von adsorbierten Molekülen ausgeschlossen werden kann (s. Abb. 30). Im Gegensatz zum oberflächengraphitisierten Nanodiamant **19** haben die funktionalisierten Proben unterhalb 200 °C keine Massenverluste, der hauptsächlich durch adsorbiertes Wasser verursacht wurde, gezeigt. Das lässt sich auf die jeweils hydrophobere Oberfläche zurück führen.

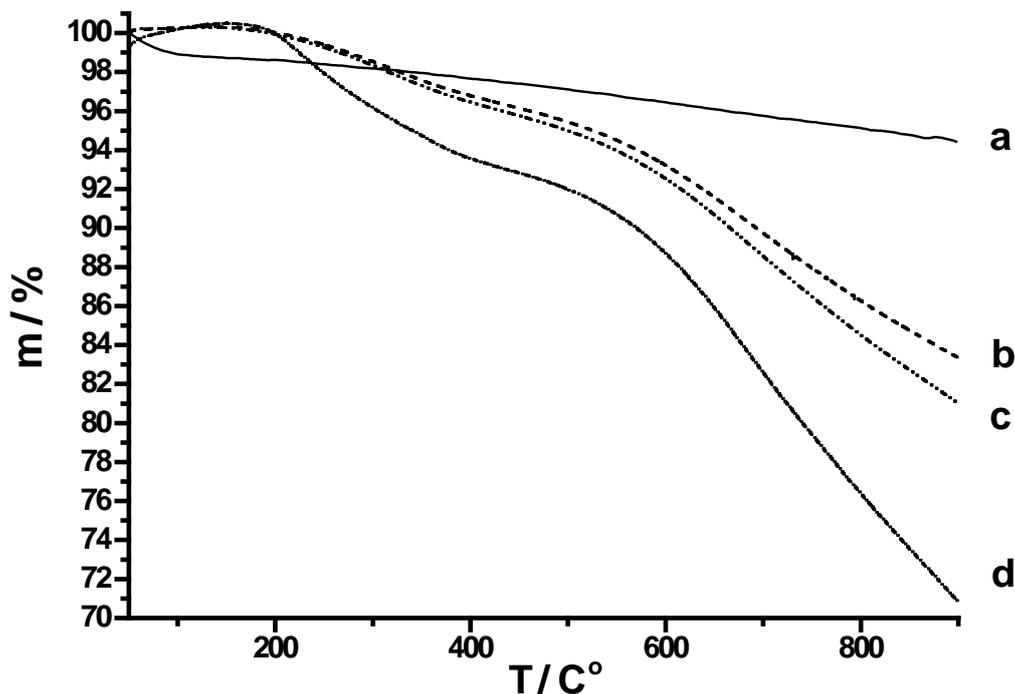


Abbildung 30: Thermogramme des oberflächengraphitisierten Nanodiamanten 19 (a) und alkylierten Nanodiamanten durch Butyllithium 21 (b), Hexyllithium 22 (c) sowie nach der Reaktion mit Hexyllithium und α -Bromisobuttersäurebromid 24 (d).

4.1.5 Oberflächenfunktionalisierung mit Benzoylperoxid

Zur Überprüfung der Reaktionsfähigkeit von oberflächengraphitisiertem Nanodiamant in Radikalreaktionen wurde dieser mit Benzoylperoxid umgesetzt. Bei der Radikalreaktion mit hydrierten Diamant-Submikropartikeln^[151] als auch mit Kohlenstoff-Nanoröhren zeigt Benzoylperoxid eine starke Reaktionsfähigkeit.^[152] Das Peroxid dient hier nicht als Initiator sondern als Reaktionspartner (s. Abb. 31). Durch Erhitzen oder Lichtstrahlung zerfällt Benzoylperoxid erst in zwei Benzoylradikale und unter CO_2 -Abspaltung anschließend in Phenylradikale. Die reaktiven Phenylradikale werden an die Doppelbindungen addiert. In diesem Fall wird in Vergleich zum Phenylanion aus Organo-lithium-Verbindungen ein reaktiveres Phenylradikal erwartet.

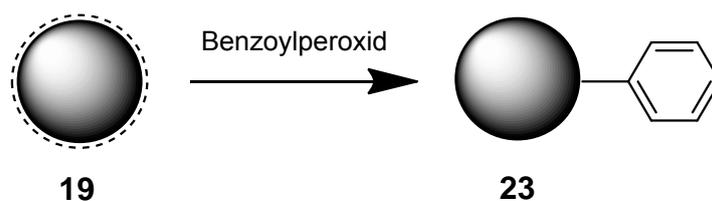


Abbildung 31: Reaktion von oberflächgraphitisiertem Nanodiamant **19** mit Benzoylperoxid.

Für die Reaktion wurden oberflächgraphitisierter Nanodiamant **19** und Benzoylperoxid in getrocknetem Benzol erhitzt. Die Halbwertszeit von Benzoylperoxid beträgt bei 92 °C eine Stunde. Die Mischung wurde über Nacht auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurde der Nanodiamant abzentrifugiert und gereinigt. Die mit Phenylgruppen funktionalisierten Nanodiamanten **23** haben eine erhöhte Löslichkeit in Dichlormethan und Aceton, aber nicht in Toluol.

Das IR-Spektrum zeigt typische Banden der aromatischen Schwingungen bei 709 cm^{-1} . Bei monosubstituierten Benzolringen erwartet man gewöhnlich zwei Banden zwischen 770 cm^{-1} bis 685 cm^{-1} . Aber so wie Tsubota et al., die die Umsetzung von hydriertem Submikrodiamant mit Benzoylperoxid durchgeführt haben, wurde nur eine Bande bei 709 cm^{-1} beobachtet. Allerdings gewinnt die Bande oberhalb von 1700 cm^{-1} als auch die Bande um 1200 cm^{-1} , die auf die C=O-Valenzschwingung und C-O-C-Valenzschwingung hinweisen, nach der Arylierung an Intensität. Dies führt zu der Annahme, dass nicht nur die Phenylradikale, sondern auch Benzoylradikale auf dem Nanodiamant **25** addieren.

Der TGA zeigte die ausgeprägte Stufe eines Massenverlustes zwischen 200 und 500 °C. Ähnlich wie der alkylierte Nanodiamant zeigt der arylierte Nanodiamant auch keinen Massenverlust unterhalb von 200 °C (s. Abb. 32).

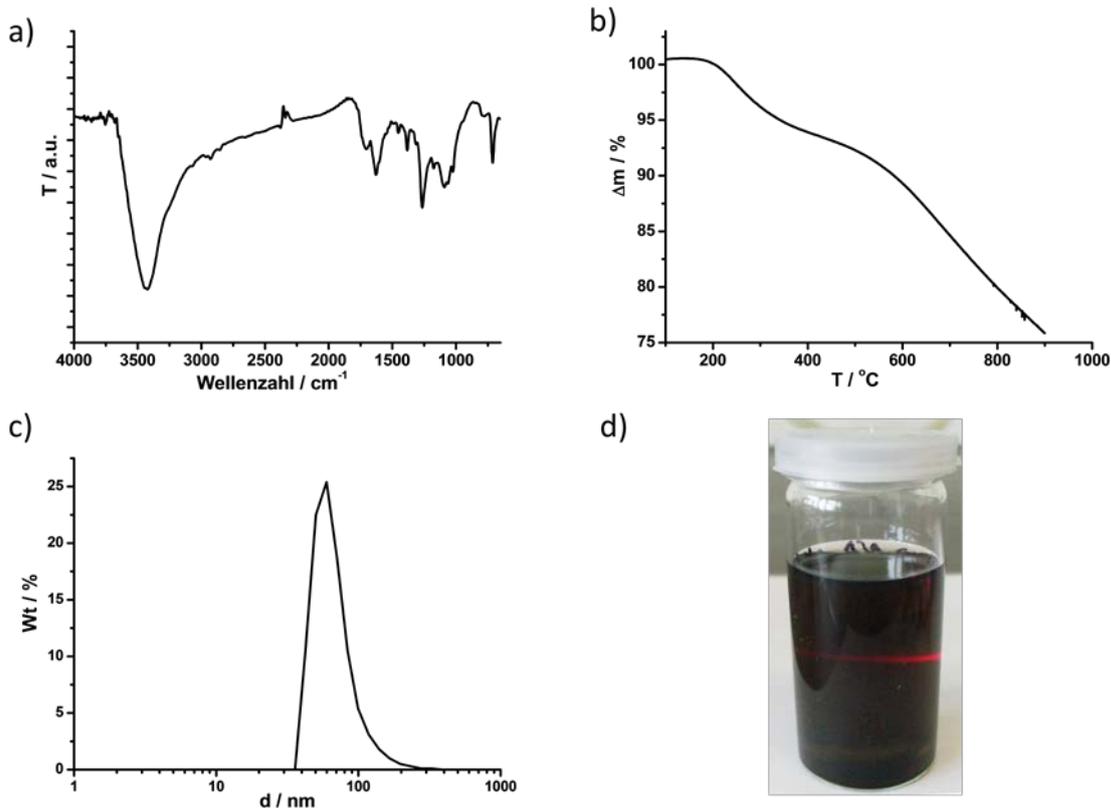


Abbildung 32: Die Charakterisierungen des arylierten oberflächengraphitisierten Nanodiamanten 25 durch FT-IR (a), TGA (b) sowie DLS (c) und als stabile Kolloid in Dichlormethan (d).

Nach einer Reihe von Versuchen hat sich die Erwartung bestätigt, dass oberflächengraphitisierter Nanodiamant **19** eine ähnliche Reaktionsfähigkeit wie Fullerene und Kohlenstoff-Nanoröhren besitzt. Die erhöhte Reaktivität von oberflächengraphitisierten Nanodiamant **19** im Vergleich zu Graphit kann in Bezug auf die strukturelle Deformation erklärt werden. Aufgrund der gekrümmten Oberfläche von Nanodiamant, wird die Doppelbindung bevorzugt zur Addition gezwungen. Die verbesserte Desagglomeration in aprotischen Lösungsmitteln zeigt, dass die thermische Behandlung mit ausschließender Alkylierung oder Arylierung zum Bruch der Agglomerate führt, und eine neue Oberfläche mit überwiegend unpolaren Oberflächengruppen gebildet wird.

4.1.6 Oberflächenfunktionalisierung durch *in situ* hergestelltes Diazoniumsalz

Auf Suche nach einer passenden und effizienten Reaktion aus der Chemie der Fullere und Kohlenstoff-Nanoröhren werden einige Kriterien für Nanodiamant festgelegt.

- Bei der Reaktion sollen eine Stabile C-C Bindung gebildet werden

Eine Stabile C-C Bindung ist z. B. nicht hydrolyselabil wie die Si-O-C-Brücke nach Silanisierung.
- Lösungsmittelleffekt: erhöhte Benetz-/ Dispergierbarkeit

Eine effektive Benetzung durch Lösungsmittel verbessert Folgereaktionen an deagglomerierte Partikeln.
- Wasserempfindlichkeit vermeiden

Weil Nanodiamant ein starke Wasseradsorptionseigenschaft besitzt.
- Ein breitere Weiterfunktionalisierungsvariation

ermöglicht eine breite Anwendung z. B. biologische Ankopplung.

Ein Verfahren, das die obigen Anforderungen erfüllt, ist die Kupplung von Diazoniumsalzen, wie sie Tour *et al.* bereits für Kohlenstoff-Nanoröhren vorgestellt habe. Es bietet eine einfache, effiziente Möglichkeit zur Funktionalisierung.^[153] Es erfolgt die Bildung einer C-C-Bindung zwischen dem Kohlenstoff-Material und einer Phenylgruppe. Die Methode ist umweltfreundlich dadurch der Einsatz von dem Wasser als Lösungsmittel. Die Vielfältigkeit der Substitutionsvariationen am Benzolring lässt sie eine wichtige Rolle bei Anwendungsbezogenen Funktionalisierungen spielen.

Die Reaktion erfolgt *in situ* durch die Umwandlung der jeweiligen Aniline **26** mit Isopentylnitrit **27** zu Diazoniumsalz. In dieser Arbeit werden drei unterschiedliche Anilinderivate (*p*-Aminobenzoessäure **26a**, *p*-Nitroanilin **26b** und *p*-aminobenzol-sulfonsäure **26c**) als Ausgangsreagenzien für die *in situ*-Umwandlung in Diazoniumsalze untersucht (s. Abb. 33). Diese Reaktionsbedingung stellt einen bedeutenden Vorteil dar. Eine wasserfreie Umgebung ist bei Nanodiamant sehr schwierig zu erreichen, da er

eine hohe Affinität zu Wasser zeigt, so dass die Trocknung meist unvollständig bleibt.

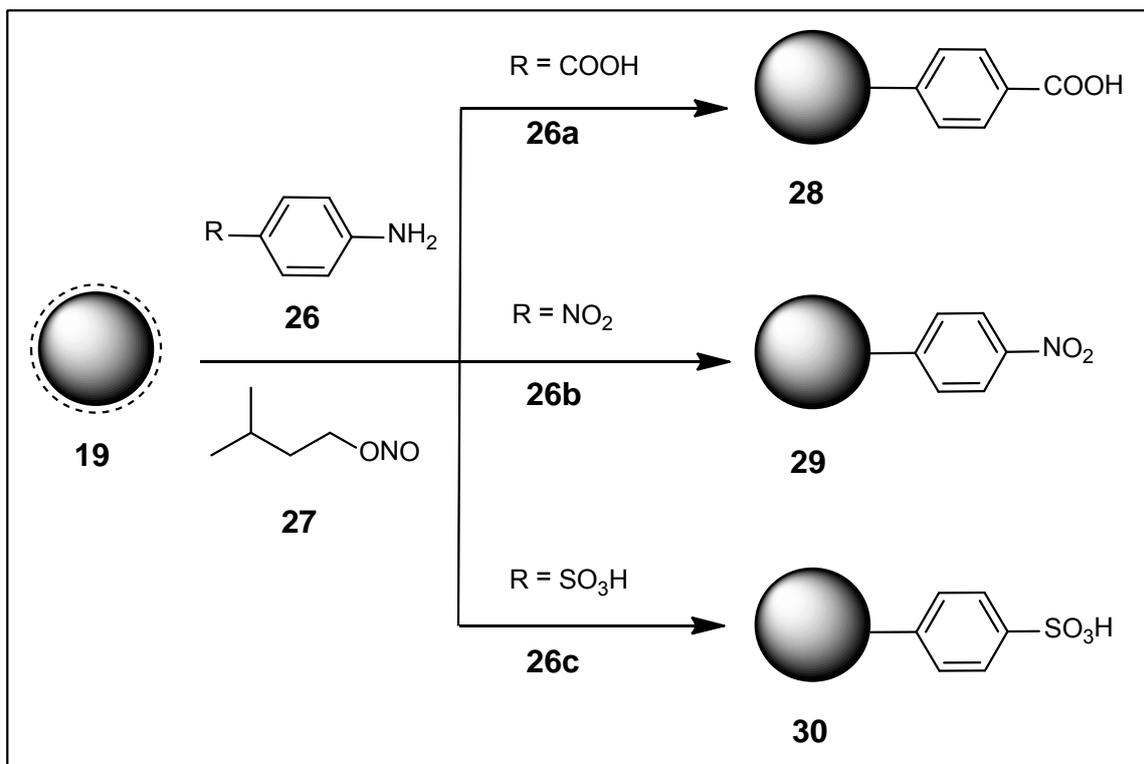


Abbildung 33: Arylierung des oberflächengraphitisierten Nanodiamanten **19** durch Diazoniumsalze.

In einem typischen Experiment wurde oberflächengraphitisierter Nanodiamant **19** in deionisiertem Wasser dispergiert. Die Lösung wurde auf 80 °C erhitzt, dann wurden die Anilinderivate **26** (6 Äquivalente pro Kohlenstoff der Oberfläche des oberflächengraphitisierten Nanodiamanten) und Isopentylnitrit **27** (4,5 Äquivalente pro Kohlenstoff der Oberfläche des oberflächengraphitisierten Nanodiamanten) zugegeben. Eine starke Gasentwicklung wurde beobachtet. Die Mischung wurde über Nacht bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen mit Aceton gewaschen. Dabei entstehen die Überstände mit einer starken Rotfärbung, die vermutlich durch die Bildung von Diazoverbindungen als Nebenprodukten entstehen. Der Nanodiamant wurde durch Zentrifugation entfernt und mit Wasser und Aceton mehrmals gewaschen. Das Material wurde entweder im Vakuum getrocknet oder als kolloidale Lösung gelagert.

Die Proben wurden durch TGA, IR- und UV / Vis-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Darüber hinaus wurden die Partikelgrößen sowie die Zeta-Potentiale in einem geeigneten Lösungsmittel gemessen. Die unverwechselbaren HRTEM-Aufnahme (s. Abb. 34) zeigten, dass es sich bei den erhaltenen Produkten um Nanodiamant handelte.

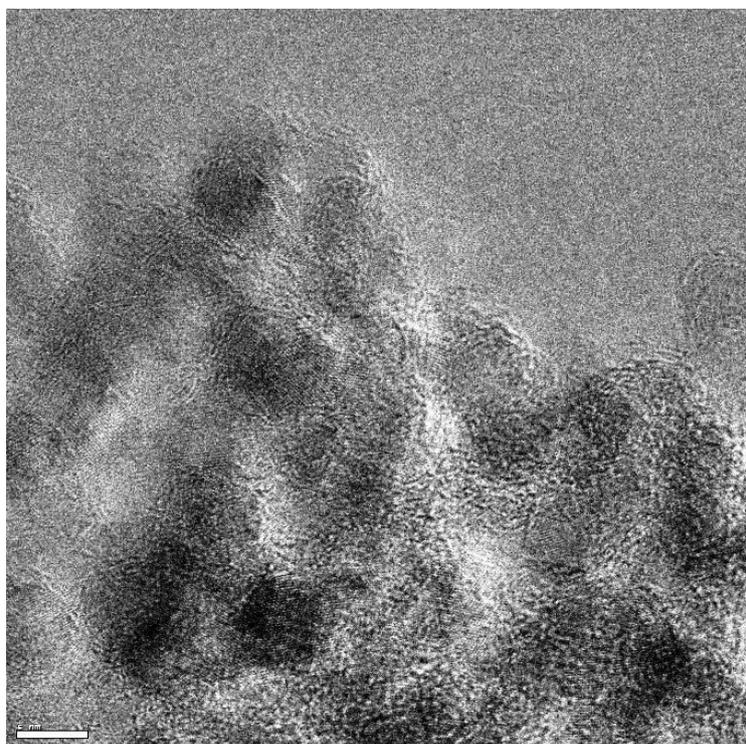


Abbildung 34: HRTEM-Aufnahme von arylierten Nanodiamanten durch Diazoniumsalz mit Benzoessäuregruppe **28**. (die Skala ist 5 nm.)

In den IR-Spektren kann das Auftreten von zusätzlichen Signalen der Phenylringe sowie der zusätzlichen Gruppen für alle arylierten Diamantderivate beobachtet werden (s. Abb. 35). Im Fall des carboxylierten Nanodiamanten **28** gewinnen die Banden oberhalb von 1700 cm^{-1} und um 1100 cm^{-1} an Intensität. Sie weisen auf die C=O-Valenzschwingung und C-O-C-Valenzschwingung hin. Allerdings ist die Aromatenbande im Bereich zwischen 770 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} nicht eindeutig, weil die Wirkung des $-\text{COOH}$ Substituenten auf den Phenylring so groß ist, dass gerade in diesem Fall Substitutionsaussagen sehr unsicher sind. Im Vergleich ist bei allen anderen arylierten Nanodiamanten die Position von Aromatenbande bei 840 cm^{-1} für den 1,4-disubstituten Benzolring eindeutig. Bei **29** sind ebenfalls die Banden bei 1520 cm^{-1} und 1350 cm^{-1} erkennbar, die auf die Nitrogruppe zurückzuführen sind. Bei **30** werden die Banden bei 1635 cm^{-1} und 1037 cm^{-1} der Sulfonsäuregruppe zugeordnet.

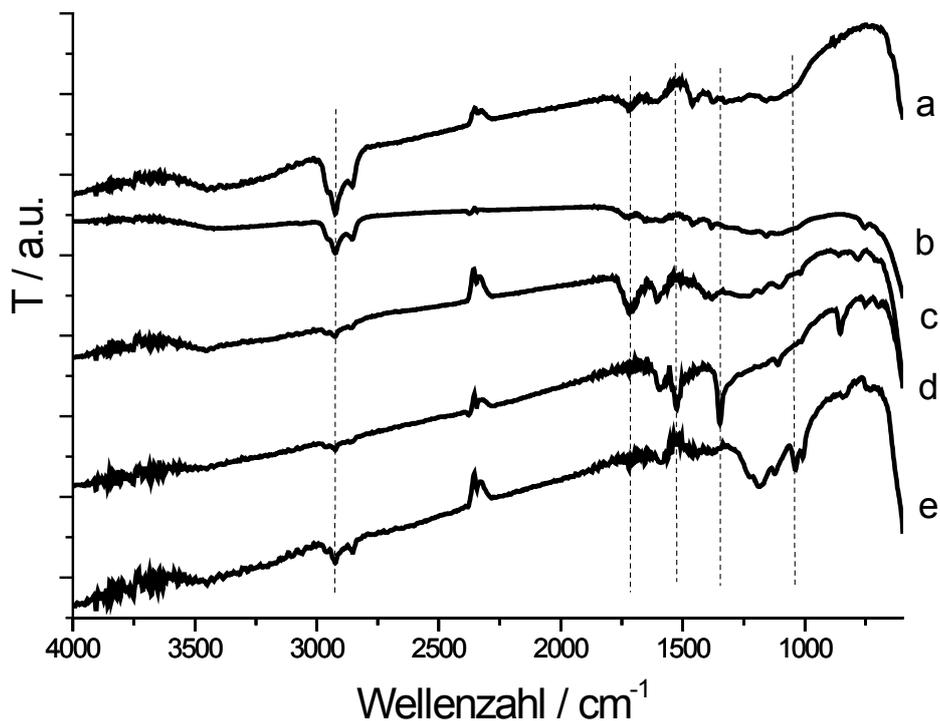


Abbildung 35: FT-IR Spekten (KBr-Vakuuszelle) des kommerziellen Nanodiamanten **1** (a) und graphitisierten Nanodiamanten **19** (b) sowie arylierten Nanodiamanten durch Diazoniumsalz mit Benzoesäure- **28** (c), Nitro- **29** (d) und Sulfonsäuregruppen **30** (e).

Zur Charakterisierung der Oberflächenfunktionalisierung wird **29** auch mittels XPS analysiert (s. Abb. 36). Der Stickstoff der Nitrogruppen (406,0 eV) in **28** kann leicht von dem interkristallinen Stickstoff des Nanodiamanten (400 eV) unterschieden werden.

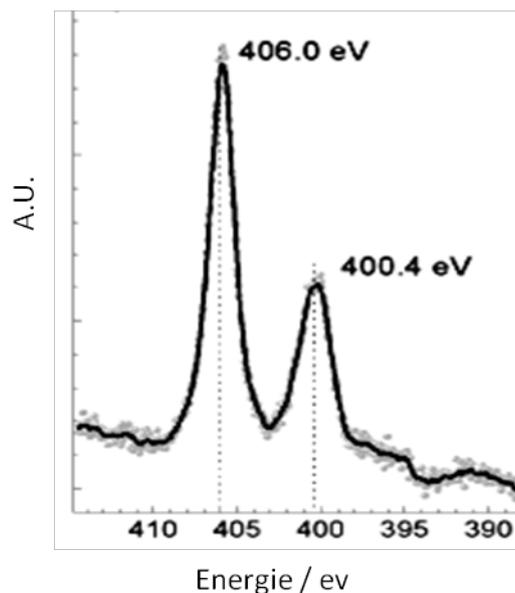


Abbildung 36: XPS Spretrum des arylierten oberflächengraphitisierten Nanodiamanten

Die UV / Vis-Spektren der Proben zeigen eine Schulter zwischen 240 nm und 280 nm, die für Benzolringe typisch ist. Im Vergleich zeigen der kommerzielle Nanodiamant **1** und der oberflächengraphitisierte Nanodiamant **19** keinen signifikanten Absorptionsspeak (s. Abb. 36). Auf der anderen Seite werden weder Absorptionssignale von Diazobenzolen (potentielles Nebenprodukt aus der Reaktion von Anilin und einem Diazoniumsalz) noch Diazoniumsalze in den Spektren gefunden, was die Reinheit der isolierten ND-Derivate unterstreicht.

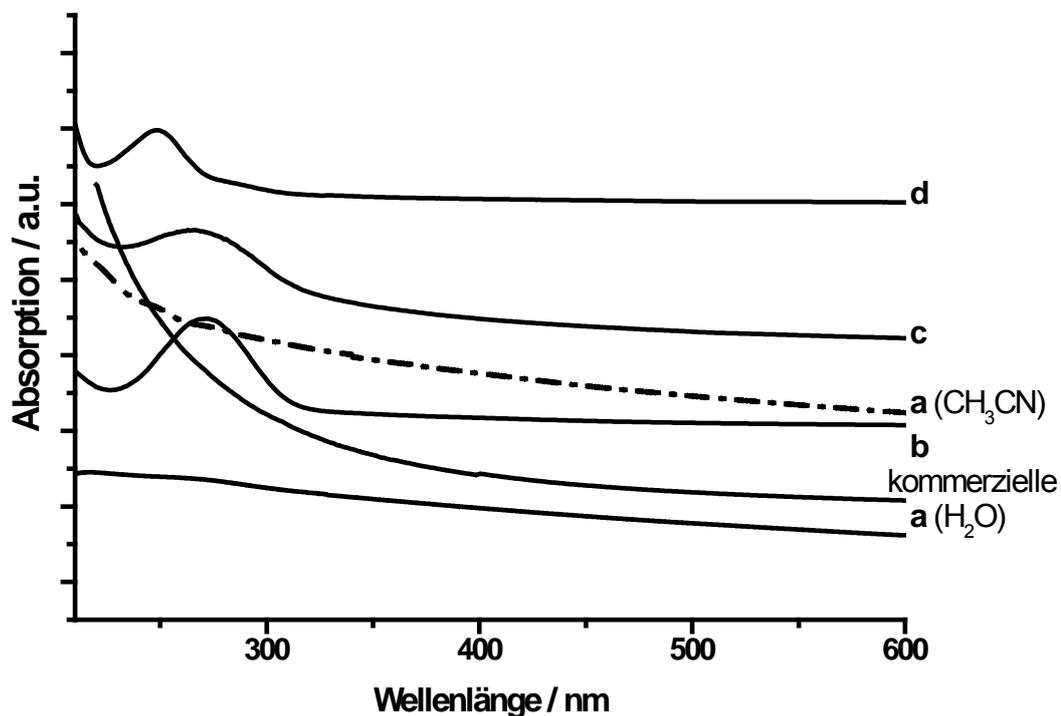


Abbildung 37: UV-VIS Spektren des kommerziellen Nanodiamanten 19 und oberflächengraphitisierten Nanodiamanten (a) sowie arylierten Nanodiamanten durch Diazoniumsalz mit Nitro- 29 (b), Benzoesäure- 28 (c), und Sulfonsäuregruppen 30 (d). Daunter wurde 28 und 30 in Wasser gemessen, während 29 in Ethanol gemessen.

Die TGA zeigt auch die stabile Immobilisierung der organischen Reste durch den Massenverlust bei $\sim 200\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (s. Abb. 38). Aus dem Massenverlust werden die Oberflächenbelegungen errechnet (Tabelle 2). Die Oberflächenbelegungen liegen im Bereich von $0,31$ bis $0,74\text{ mmol g}^{-1}$, und sind mit den Belegungsgraden nach anderen Funktionalisierungsmethoden vergleichbar. Gleichzeitig wurde der Unterschied zwischen hydrophil und hydrophob funktionalisierten Nanodiamanten deutlich gezeigt. Obwohl alle Proben unter gleichen Bedingungen getrocknet wurden, haben die Proben mit hydrophilen Funktionsgruppen (Carbonsäure- und Sulfonsäuregruppen) im Gegensatz zu der Probe mit hydrophoberen Funktionsgruppen (Nitrogruppe) unter $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen starken Massenverlust.

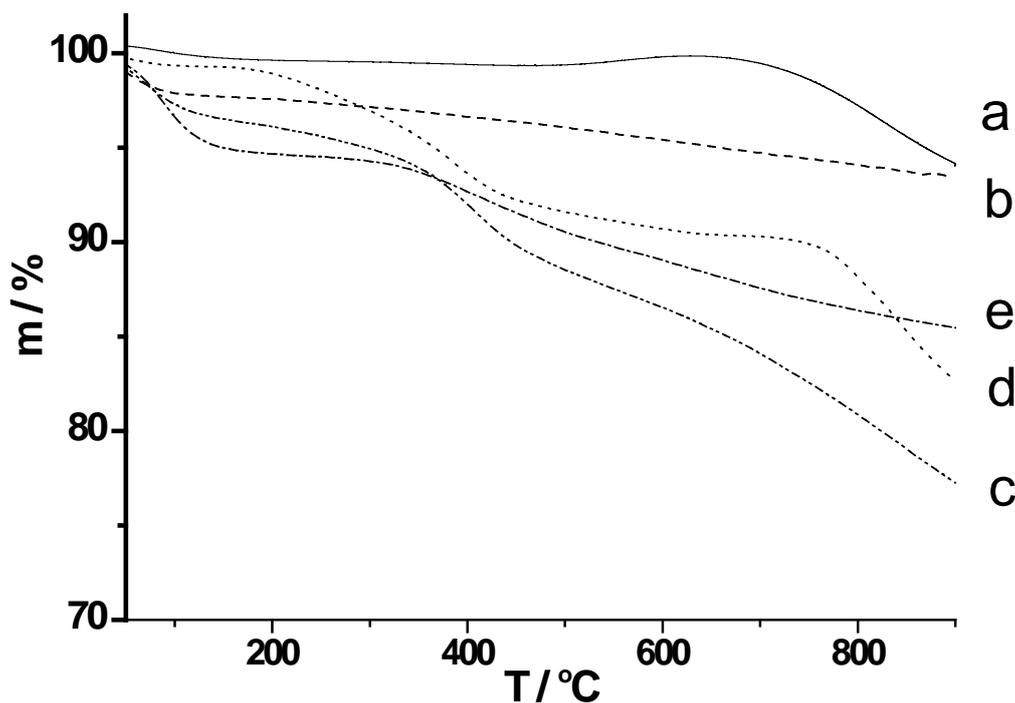


Abbildung 38: Thermogramme des kommerziellen Nanodiamanten 1 (a) und oberflächengraphitisierten Nanodiamant-19 (b) sowie arylierten Nanodiamanten durch Diazoniumsalz mit Benzoessäure-28 (c), Nitro-29 (d) und Sulfonsäuregruppen 30 (e).

Überraschenderweise wird im IR-Spektren eine Bande bei 1100 cm^{-1} nicht nur bei der Carboxylatprobe **28** sondern auch bei den **29** und **30** beobachtet, die normalerweise einer C-O-C Valenzschwingung zugeordnet ist. Die Erklärung wird auf den Reaktionsmechanismus zurückgeführt. Der genaue Reaktionsmechanismus beim Einsatz von Diazoniumsalzen ist umstritten. Er wird sowohl als ionische Reaktion^[154] als auch als radikalische Reaktion diskutiert.^[155] Bei der *in situ* Arylierung durch die Behandlung mit Anilin-Derivat **26** und Isopentylnitrit **27** wird ein radikalischer Weg für die Reaktion mit Kohlenstoff-Nanoröhren angenommen. Die Anilin-Derivate **26** greifen Isopentylnitrit unter Freisetzung von Wasser an. Dabei entsteht ein Diazoether, der schließlich in das Arylradikal und Alkyloxidradikal zerfällt. Auch intermediär gebildete Diazoniumionen werden über mehrere Schritte neben anderen Produkten zu Arylradikalen umgesetzt (s. Abb. 39).

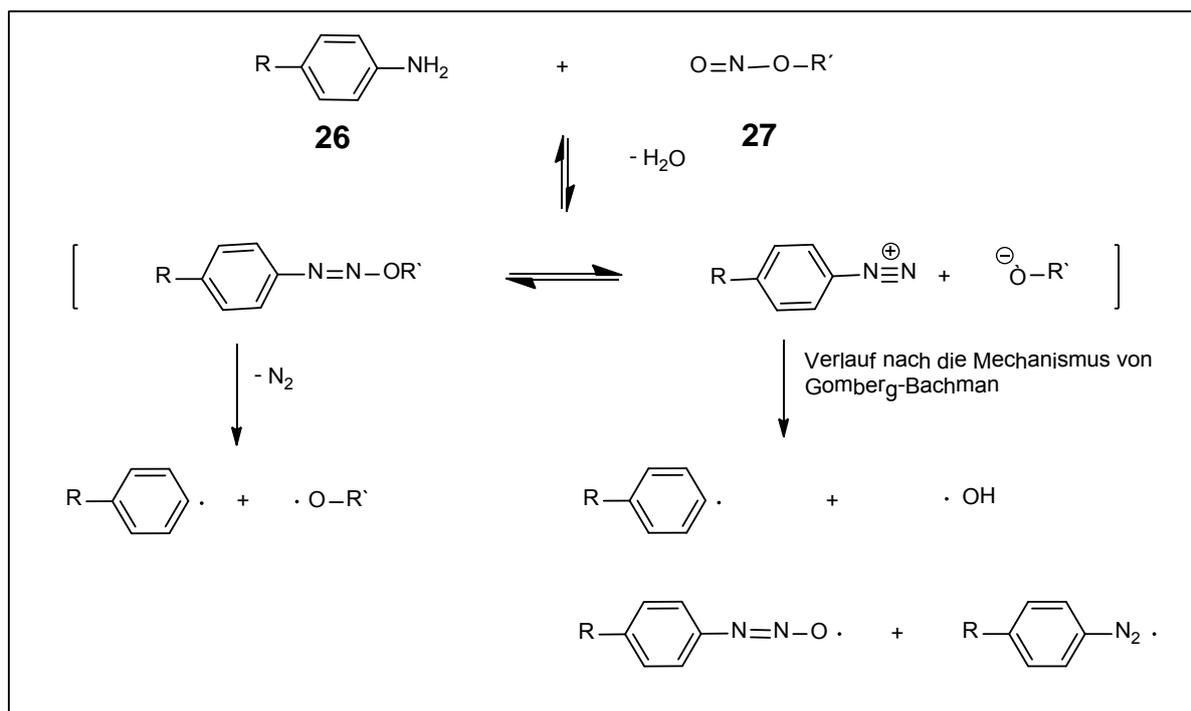


Abbildung 39: Möglicher Reaktionsmechanismus der Reaktion zwischen Anilin und Isopentylnitrit und daraus entstehende Radikale.

Etherbindungen, die IR- spektroskopisch nachgewiesen wurden, entstehen möglicherweise durch den Angriff von Alkyloxidradikalen. Der erhöhte Stickstoff-Gehalt kann durch den Angriff von stickstoffhaltigen Radikalen, erklärt werden. Aber aufgrund der chemischen Stabilität gegenüber Basen und Säuren scheint es sinnvoll anzunehmen, dass die Funktionalisierung mit C-C-verknüpften Arylgruppen überwiegt.

Die arylierten Nanodiamant-Proben lassen sich nicht nur hervorragend durch IR, UV, TGA und XPS charakterisieren sondern weisen auch ein deutlich verbessertes Desagglomerationsverhalten auf. In Abb. 40 wurde der Unterschied des Dispergierungsverhaltens von kommerziellen **1** und graphitiserten **19** sowie arylierten Nanodiamanten in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt.

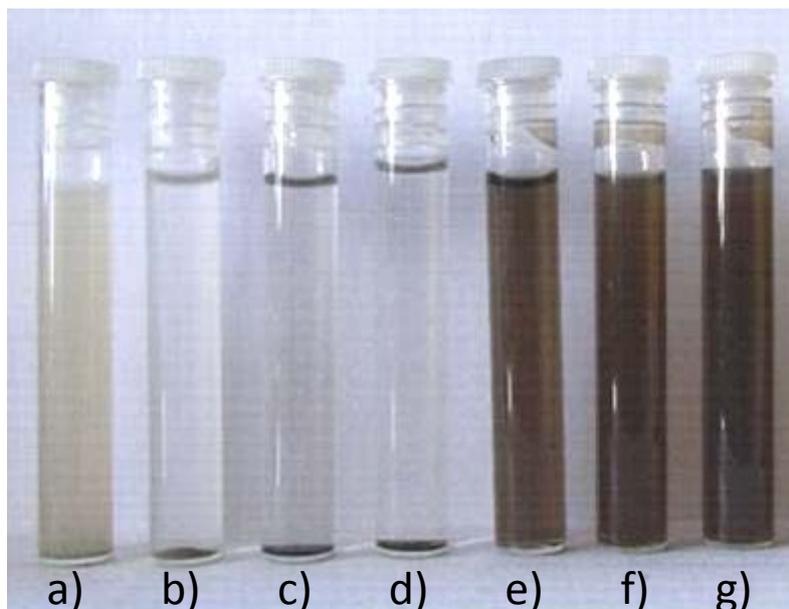


Abbildung 40: Dispersionsverhalten des kommerziellen Nanodiamanten 1 in Wasser (a), in Aceton (b), und oberflächengraphitisierten Nanodiamanten 19 in Wasser (c), in Aceton (d) so wie arylierten oberflächengraphitisierten Nanodiamanten 28 in Wasser (e), 30 in Wasser (f) und 29 (g) in Aceton.

Sie zeigen erhebliche Verbesserungen der Dispergierbarkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, welche beim kommerziellen Nanodiamant nicht realisiert werden konnte. Die carboxylierte Probe **28** zeigt eine hohe Löslichkeit von $0,6 \text{ mg ml}^{-1}$ in PBS-Puffer, welcher als Medium häufig in biomedizinischen Anwendungen eingesetzt wird. PBS-Puffer hat eine hohe Salzkonzentration, die häufig eine Störung des kolloidalen Systems darstellt. Wir vermuten, dass die erhöhte Dispergierbarkeit aus der homogenen Oberfläche und erhöhten ionischen Ladung durch Carbonsäurereste resultiert.

Die Teilchengröße sinkt bei den Proben **28** und **30** in Wasser auf 25 nm und 50 nm. Die hohen negativen Zetapotentiale von -47 mV und -52 mV, die sicherlich aus der Deprotonierung der Säuregruppen resultieren, wurden gemessen. Andererseits ist die Probe **29** stabil in Aceton und die Teilchengröße sinkt auf 32 nm.

Tabelle 2: Partikelgröße, Zeta-potential und Dispersionsverhalten des arylierten oberflächengraphitierten Nanodiamant

Probe	Partikelgröße [nm] (Lösungsmittel)	Zeta-Pot. In H ₂ O [mV]	Dispersionsverhalten ^(a)			
			PBS Buffer	H ₂ O	EtOH	Aceton
1	> 300 (H ₂ O)	+ 40	--	(o)	--	--
19	152 (Aceton) 175 (H ₂ O)	+ 5	--	--	--	(o)
28	25 (H ₂ O) 59 (PBS)	- 47	+	++	+	--
29	32 (Aceton)	/// ^(b)	--	--	(o)	+
30	50 (H ₂ O)	- 52	+	++	+	--

(a) Dispersionsverhalten: ++ sehr gut, + gut, (o) leicht stabil, -- nicht stabil (b) nicht messbar in Aceton.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein neuer Ansatz für die Desagglomeration des Detonationsnanodiamanten demonstriert wird. Er ermöglicht eine deutliche Verbesserung der Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln oder Wasser und physiologischen Pufferlösungen durch die Wahl des geeignet funktionalisierten Aryldiazoniumsalzes. Die Herstellung von stabilen kolloidalen Lösungen mit einer Löslichkeit von 0,6 mg Nanodiamant mit COOH-Gruppen **28** in 1 ml PBS-Puffer ist ein wichtiger Fortschritt für zukünftige biomedizinische Anwendungen des Nanodiamanten.

Die Strategie, den Nanodiamant erst durch eine thermische Behandlung in Vakuum zu graphitisieren und dann die Oberflächen durch kovalente Bindungen zu modifizieren, ist effizient für die Desagglomeration von ungewöhnlich stark agglomeriertem Detonationsnanodiamant. Durch diese thermochemische Desagglomeration eröffnet der Detonationsnanodiamant neue Einblicke in sein Agglomerationsverhalten. Der Bruch der „harten“ Agglomerate scheint während der thermischen Behandlung stattzufinden. Um diese „weiche“ Agglomeration weiter aufzubrechen, wurden ausge-

wählte chemische Modifizierungen durchgeführt, die gleichzeitig auch die gewünschten funktionellen Gruppen beinhalteten

Wie andere chemische Desagglomerationsmethoden bietet die thermochemische Desagglomeration gegenüber zu der mechanischen Deagglomeration den Vorteil, dass sie keine Verunreinigungen durch Abrieb von Mahlkörpern hat. Für die biologischen Anwendungen, die eine höhere Probenreinheit erfordern, ist sie viel versprechend. Aber der Einfluss des erhöhte sp^2 Kohlenstoffanteils in Nanodiamant ist noch zu diskutieren. Wie werden die mechanischen, elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften beeinflusst? Kommt es zu einer Änderung der Biokompatibilität? Eine genaue Bestimmung des Anteils von sp^2 Kohlenstoff und die Wahl entsprechender Herstellungsverfahren wird auch eine wichtige Rolle in der Zukunft spielen.

4.2 Mechanochemische Desagglomeration

Sowohl die chemische Desagglomeration als auch die thermochemische Desagglomeration stellen in erster Linie traditionelle Dispersionstechniken dar. Was wird passieren, wenn zusätzlich eine starke mechanische Belastung ausgeübt wird? Die chemische Reaktion mit einem Festkörper wird häufig durch starke Homogenisierung oder Dispersion beschleunigt und verbessert. Die Aktivierung der Oberfläche von Nanopartikeln bzw. die Befreiung der Oberfläche der Primärpartikel aus den Agglomeraten hat eine entscheidende Bedeutung für die Oberflächenfunktionalisierung des Nanopartikels. Wird durch die mechanische Desagglomeration die Oberfläche des Nanodiamanten aktiviert? Kann eine sogenannte mechanochemische Funktionalisierung des Nanodiamanten zu einer massgeschneiderten Oberflächenchemie und entsprechenden Kolloiden führen? Um die chemische Aktivierung des Nanodiamanten durch Einwirkung mechanischer Einflüsse zu induzieren, werden die Variationen der Reaktionsbedingungen insbesondere bei den Dispersionstechniken im folgenden Kapitel fokussiert.

4.2.1 Boranreduktion mit Ultraschall-Vorbehandlung

Die Boranreduktion ist eine der Homogenisierungsmethoden der Nanodiamantoberfläche durch eine nasschemische Reduktionsreaktion.^[118] Das generelle Problem ist, dass die Reaktion nur auf der äußeren Oberfläche der Agglomerate stattfinden kann. Bei einem Einsatz von Ultraschall-Vorbehandlung wurde in dieser Arbeit ein verbessertes Desagglomerationsergebnis beobachtet. Eine kolloidale Lösung von erheblicher Konzentration wurde nach der Reaktion erhalten. Die Teilchengröße in wässriger Lösung ist zum Teil kleiner als 20 nm nahe der von Primärpartikeln. Es wurde auch ein interessantes Phänomen beobachtet, dass die desagglomerierten Partikel nach vollständiger Trocknung trotz intensiver Ultraschallbehandlung nicht wieder desagglomeriert werden konnten (s. Abb. 41).

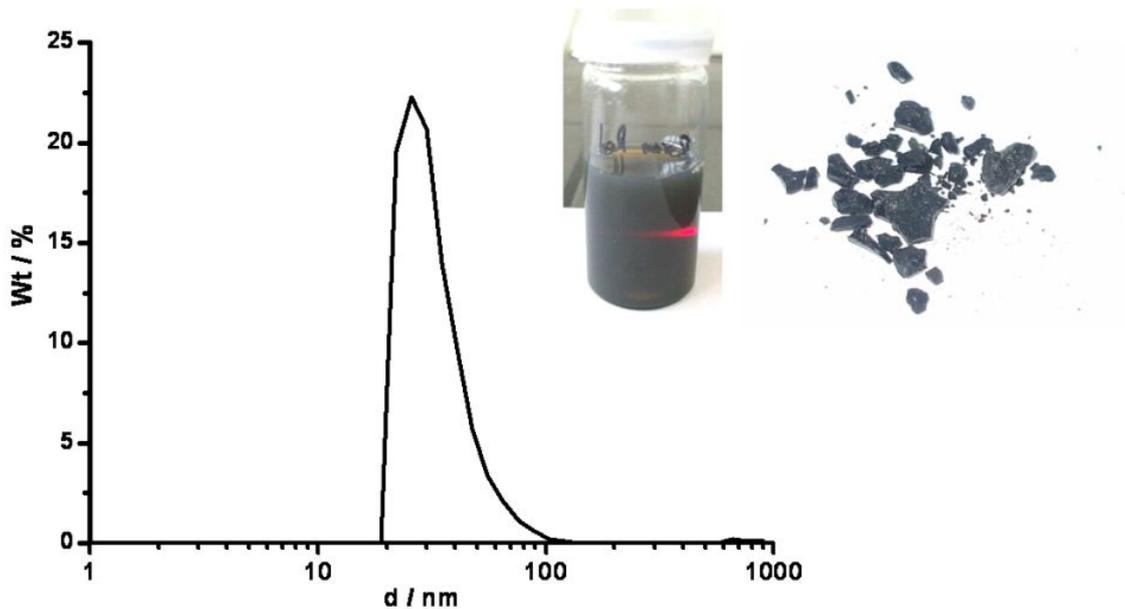


Abbildung 41: DLS-Teilchengrößenverteilung des mit Boran reduzierten Nanodiamanten 4 und Aufnahmen des kolloidalen und agglomerierter Nanodiamanten.

Ähnliches wurde bisher nur bei der mechanischen Desagglomeration beobachtet. Es lässt sich vermuten, dass die desagglomerierten Primärteilchen während des Trocknens unter bestimmten starken Anziehungskräften sich besonders fest selbst organisieren.^[96] Diese Reagglomeration sorgt nach wie vor einer die Verhinderung der weiterführenden Funktionalisierung. Aber es hat sich gezeigt, dass die mechanische Behandlung möglicherweise zur Aktivierung der Oberfläche führt. Genauer gesagt, ist es möglicherweise so, dass die Boranreduktion nicht nur zu einer Reduktion der Carboxylgruppen, sondern auch zu einer Hydroborierung der Kohlenstoffdoppelbindungen führt (s. Abb. 42). Die relativ schwache π - π -Wechselwirkung wurde unter Ultraschallbehandlung gespalten und durch die Hydroborierung komplett aufgehoben, was zu einer besseren Dispergierbarkeit führt. Somit wird auch eine Reduktion des sp^2 -Kohlenstoff-Anteils vermutet. Eine Untersuchung durch vergleichende XRD-Messung von kommerziellem Nanodiamant 1 und Boran-reduziertem Nanodiamant 4 zeigte jedoch wenige Änderung.

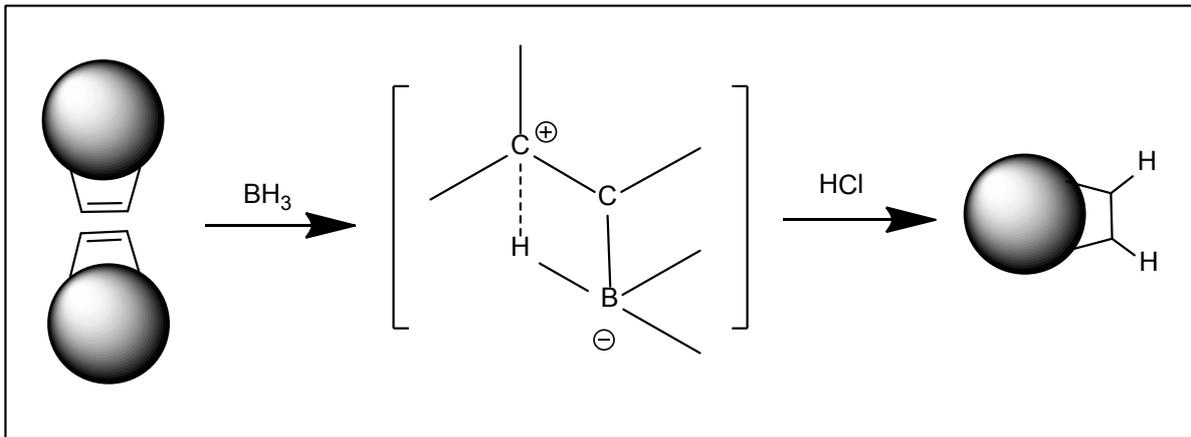


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Hydroborierung des Nanodiamanten.

4.2.2 BASD Verfahren

Um die Primärpartikel aus den Agglomeraten zu isolieren, ist eine höhere Energiedichte erforderlich. Die Verwendung einer Rührwerkkgugelmühle mit Mikropartikeln als Mahlkörper ist eine aufkommende Technik, mit der die mechanische Energie effizient in Nanosysteme eingebracht werden kann.^[156] Die Funktionalisierung von Nanopartikeln in einer Mühle wurde ebenfalls in bestimmten Fällen durchgeführt.^[157,158] Jedoch ist die Integration einer solchen Mühle in die Standard-Setups der Chemie mit Steuerung der Atmosphäre und Temperatur, mit Verwendung von giftigen Chemikalien, Bestrahlung, elektrochemischer Behandlung usw. noch technisch anspruchsvoll. Vor Kurzem wurde das „Bead-assisted sonic disintegration“ (BASD)-Verfahren entwickelt, in dem die Ultraschallbehandlung in Kombination mit zusätzlichen Mikrokeramikpartikeln eine Fähigkeit zur Desagglomeration in Wasser und einigen protischen und polaren Lösungsmitteln ähnlich wie bei Rührwerkkgugelmühle zeigt.^[80] ZrO_2 -Beads wurde in dieser Arbeit aufgrund ihrer sehr guten Abriebfestigkeit und ihrer höheren Dichte eingesetzt. Die Mitwirkung der Beads ist der entscheidende Punkt des BASD-Verfahrens. Die Ergebnisse zeigen, dass die Energie aus der Ultraschallbestrahlung nur durch Vermittlung der Beads effizient in das System eingebracht werden kann.

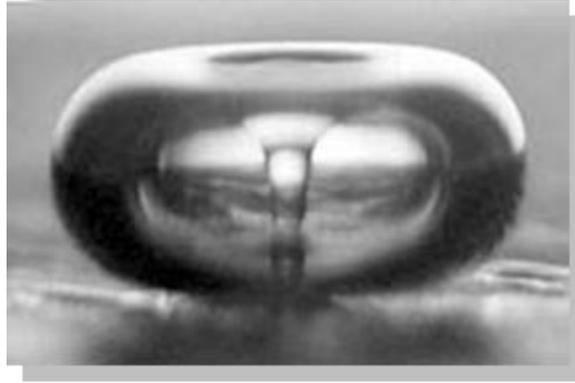


Abbildung 43: sogenannte Mikrojet der Kavitationsblase in der Nähe eines Substrates ^[159]

Die Treibkraft des Beads resultiert aus der Kraft der Kavitation, die durch Ultraschallung erzeugt wird. Der durch die Implosion eines Mikrobläschens erzeugte sogenannte Mikrojet (s. Abb. 43) beschleunigt die ZrO_2 -Beads. Die Desagglomeration findet aufgrund der Auswirkungen der Kollisionen zwischen den angetriebenen Beads statt. Das BASD-Setup kann einfach in ein herkömmliches Glas-Apparaturen-system integriert werden (s. Abb. 44).

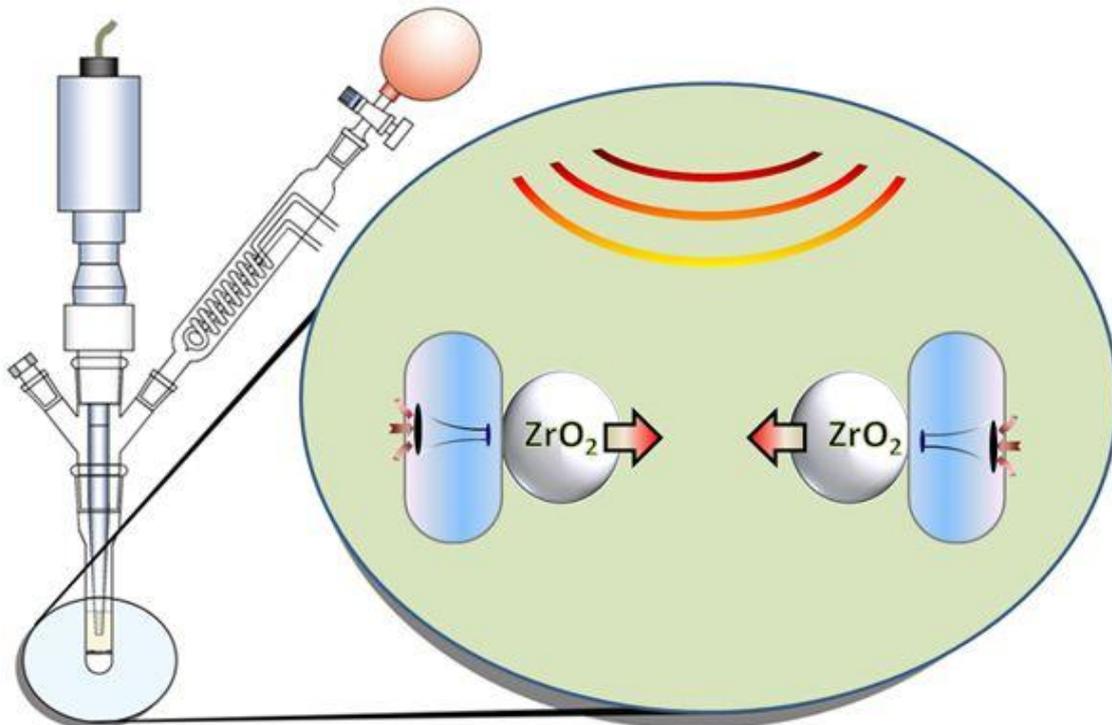


Abbildung 44: Der Aufbau und schematische Darstellung der Wirkweise von BASD.

Aufgrund der technischen Handlichkeit und Anpassungsfähigkeit des Versuchsaufbaus wurde hier die Oberflächenfunktionalisierung der Nanodiamanten mit BASD-Verfahren durchgeführt. Zwei unterschiedliche Reaktionen wurden getestet: Eine einfache Kondensationsreaktion durch Silanisierung und zudem die Radikalreaktion mit einem Diazoniumsalz. Um festzustellen, ob das BASD-Verfahren die Reaktionen beeinflusst, wurde eine Ultraschallbehandlung ohne Beads (*beadless sonication*, BLS) und magnetisches Rühren bei RT (*magnetic stirring*, MS) ebenfalls zum Vergleich untersucht. Für die BLS-Reaktionen wurde die Art und Menge des Lösungsmittels, die Form des Behälters, Position der Sonotrode etc. genau gleich gewählt wie bei BASD-Verfahren verwendet. Ein Rundkolben wurde für MS eingesetzt.

4.2.2.1 Silanisierung des Nanodiamanten

Die bekannte Technik der Silanisierung durch Trimethoxysilane wird häufig für die Oberflächenfunktionalisierung von Metall- und Halbleiter-Nanopartikeln eingesetzt. Sie wurde auch für Nanodiamant in früheren Arbeiten verwendet.^[118] Bei der Umsetzung findet eine Kondensationsreaktion zwischen den Hydroxylgruppen des Nanodiamanten und einer oder mehreren Methoxygruppen des Silans statt. Nach der Abspaltung von Methanol entsteht eine Verbindung mit C-O-Si-Verknüpfung. Eine starke Agglomeration nach der Silanisierung wurde aber in früheren Arbeiten beobachtet. Der Grund wurde auf interpartikel-kondensation zurückgeführt.

Durch von 3-Methacryloxypropyl-Rest wird eine bessere Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln erwartet und außerdem die Immobilisieren eines ungesättigten Moleküls auf der Partikeloberfläche angestrebt (s. Abb. 45). Dies ist eine Grundvoraussetzung zur Herstellung von vernetzten Nanokomposite. Als Lösungsmittel wurde getrocknetes THF verwendet. Alle Versuche wurden zudem unter N₂-Atmosphäre durchgeführt.

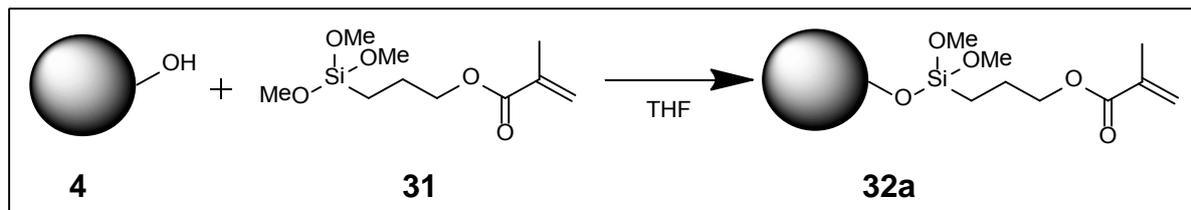


Abbildung 45: Silanisierung von reduzierten Nanodiamanten 4 mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan 30.

Der durch Boranreduktion homogenisierte Detonationsnanodiamant 4 ist zu Beginn flockig und agglomeriert in allen drei Versuchen. Nach einer vollständigen Umsetzung (in der Regel nach 10 h) wurden unterschiedliche Ergebnisse beobachtet. Ein tief braunes Kolloid wurde durch BASD erhalten, während die anderen zwei Nanodiamant-Proben nach wie vor flockig und agglomeriert waren. Bei einem Versuch zur Dispergierung in THF (s. Abb. 46) wurde deutlich gezeigt, dass die Probe **32a-BASD** eine außerordentliche Dispergierbarkeit aufweist. Die Teilchengrößemessung durch DLS (s. Abb. 47) zeigte, dass eine nahezu vollständige Desagglomeration realisiert wurde.

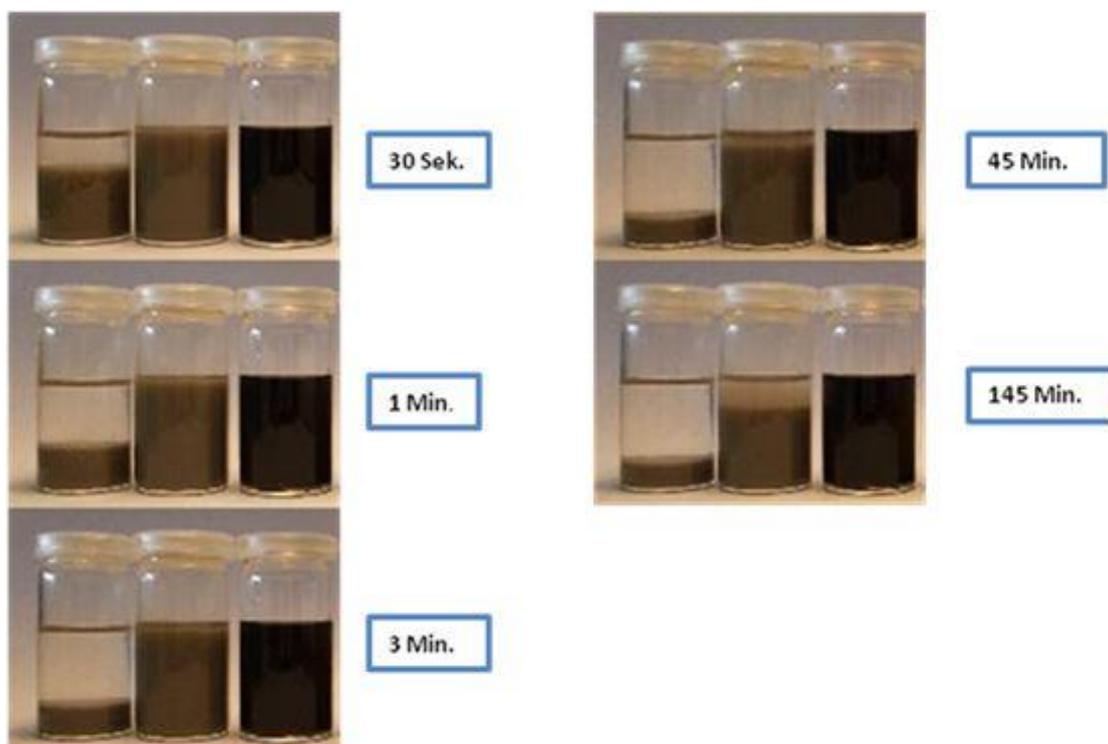


Abbildung 46: Dispergierungsversuche des silanisierten Detonationsnanodiamant in THF unter drei verschiedenen Methoden, 32a-MS (Links), 32a-BLS (Mittel) und 32a-BASD (Rechts).

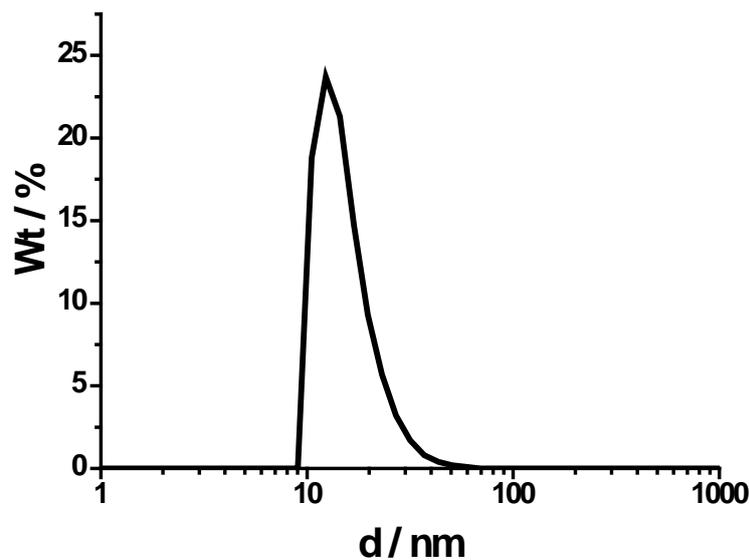


Abbildung 47: DLS-Teilchengrößenverteilung von 32-BASD (32-MS und 32-BLS konnten aufgrund keiner stabilen Lösung nicht gemessen werden).

Und die direkte Beobachtung durch HRTEM hat bestätigt, dass eine vollständige Desagglomeration erzielt wurde. Aufgrund der Reagglomeration, die bei konventioneller Probenpräparation auftritt, werden die isolierten kolloidalen Teilchen nach Abscheidung auf „*single wall carbon nanotube*“ (SWCNT) im HRTEM beobachtet. Dazu werden SWNT in der kolloidalen ND-Lösung dispergiert und nach Adsorption der ND-Partikel auf ein konventionelles Probennetz präpariert. Die HRTEM-Aufnahme (s. Abb. 48) zeigt das positive Ergebnis. Die isolierten Nanodiamanten sind ganz „frei“ auf den SWCNT angeordnet. Wenn die primären Partikel nicht desagglomeriert wären, würden viele große Agglomerate von Nanodiamanten auf den SWCNT gefunden. Folglich werden hier Primärteilchen hergestellt und ihre Oberfläche funktionalisiert. Auch die ungewöhnlich gute Löslichkeit der modifizierten Partikel in THF weist auf eine Funktionalisierung hin.

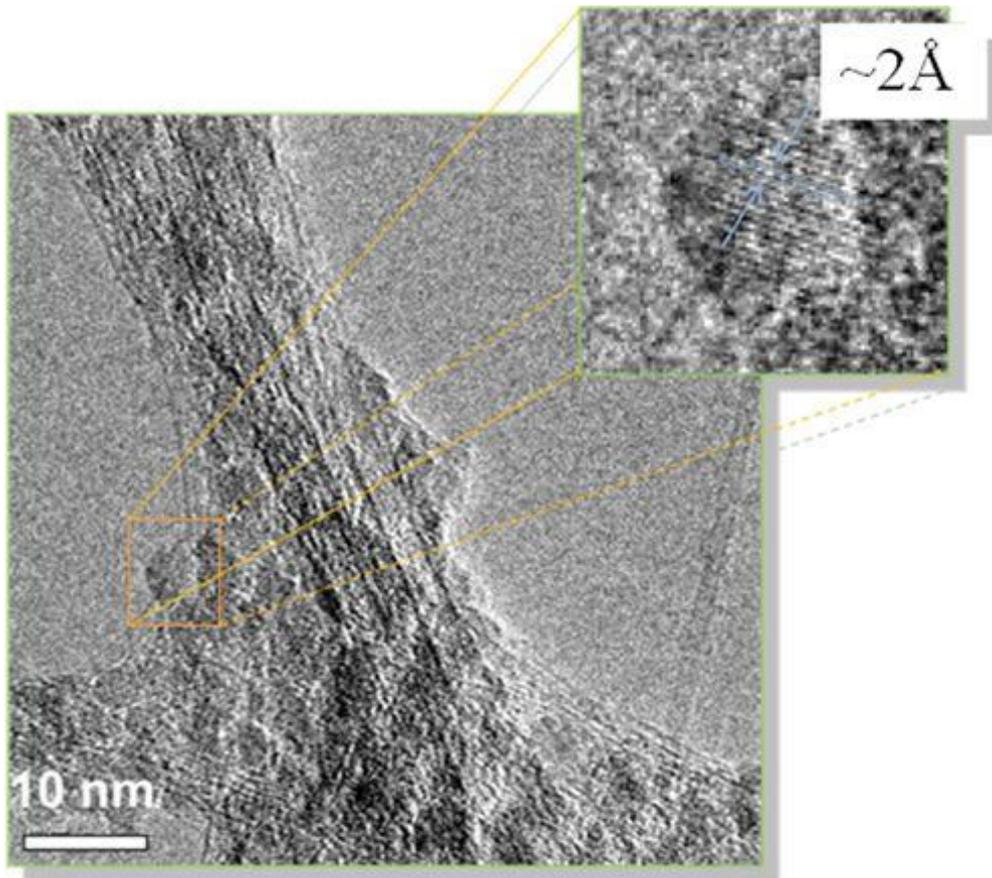


Abbildung 48: HRTEM-Aufnahme von 31-BASD. Die Probe lagert sich auf SWCNT homogen ab. Die typische Gitterabstand von 2Å von (111) Ebene weist der Diamant hin (recht oben).

Der deutliche Einfluss von BASD-Verfahren wurde auch in den IR-Spektren (s. Abb. 49) und der TGA (s. Abb. 50) beobachtet.

Das IR-Spektrum zeigt für **32a-BASD** die der Acrylatgruppe entsprechenden Absorptionsbanden bei 1700, 1635, 1300 und 1110 cm^{-1} besonders intensiv. Der auffälligste Unterschied in den IR-Spektren zwischen den Methoden war der außergewöhnliche „downshift“, der bei der C-O-Si asymmetrischen Schwingung auftrat. Diese Bande wird bei etwa 1110 cm^{-1} im Fall von **32a-MS** und **32-BLS** beobachtet, während sie mit BASD bis 1010 und 940 cm^{-1} verschoben ist. Die ist sehr wahrscheinlich auf den Masseneinfluss des Nanodiamanten zurückzuführen. Die riesigen Agglomerate bei **32-MS** und **32-BLS** können als statische Körper betrachtet werden, während die funktionalisierten Primärnanopartikel bei **32-BASD** mit ihrer viel geringeren Masse mit den Schwingungen der funktionellen Gruppe interferieren.^[160]

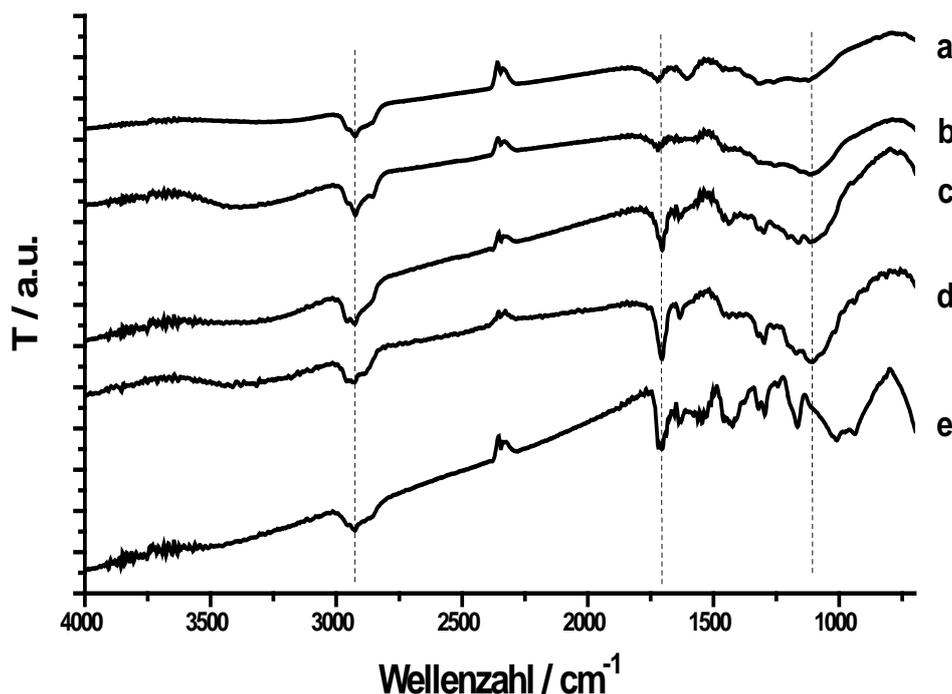


Abbildung 49: FT-IR Spektren (Vakummzelle) des kommerziellen Nanodiamanten **1** (a) und reduzierten Nanodiamanten **4** (b) sowie silanisierten Nanodiamanten **32-MS** (c), von **32-BLS** (d) und **32-BASD** (e).

In der TGA zeigt **32-BASD** auch eine deutlich größere Massenänderung als die anderen Proben. Sie wies einen sehr geringen Massenverlust unterhalb von 100 °C auf (entsprechend adsorbiertes Wasser), während bei **32-MS** und **32-BLS** fast 2 % Massenverlust gegeben sind. Dies zeigt einen sehr hydrophoben Charakter der Oberfläche bei **32-BASD**. Außerdem wurde im Fall der BASD-Probe einen deutlicher Massenverlust zwischen 300 und 500 °C beobachtet. Da der Siedepunkt von (3-Methacryloxypropyl)trimethoxysilan **31** bei 253 °C liegt, unterstützt dies auch die Annahme einer kovalenten Anbindung von 3-Acryloxypropylsilylgruppen an den Nanodiamanten.

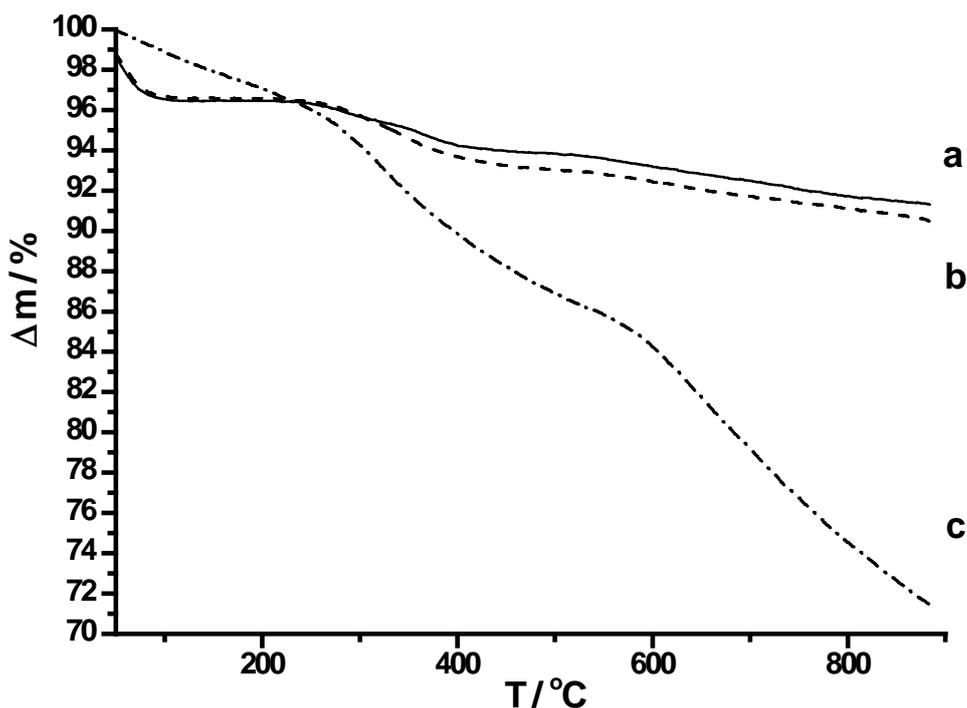


Abbildung 50: Thermogramme des silanisierten Nanodiamanten 32-MS (a), 32-BLS (b) und 32-BASD (c).

Unter ähnlichen Bedingungen wie beim Detonationsnanodiamant **1** wurde SYP-Nanodiamant **33** mit drei unterschiedlichen Methoden silanisiert. Kommerzieller SYP-Nanodiamant wird durch „Jet Milling“ von HTHP Mikrodiamant erhalten, nach Größen sortiert und anschließend mit oxidierender Säure gereinigt. **33** besitzt eine Teilchengrößenverteilung zwischen 0 bis 50 nm. In diesem Fall sind die SYP-Nanodiamanten **33** nicht durch Boran-Reduktion homogenisiert. Aber die BASD Probe **33-BASD** lieferte trotzdem ein positives Ergebnis, während die anderen Proben eher uneindeutliche Ergebnisse ergaben. Dies zeigt sich in den TGA (s. Abb. 51) und bei der IR-Spektren (s. Abb. 52).

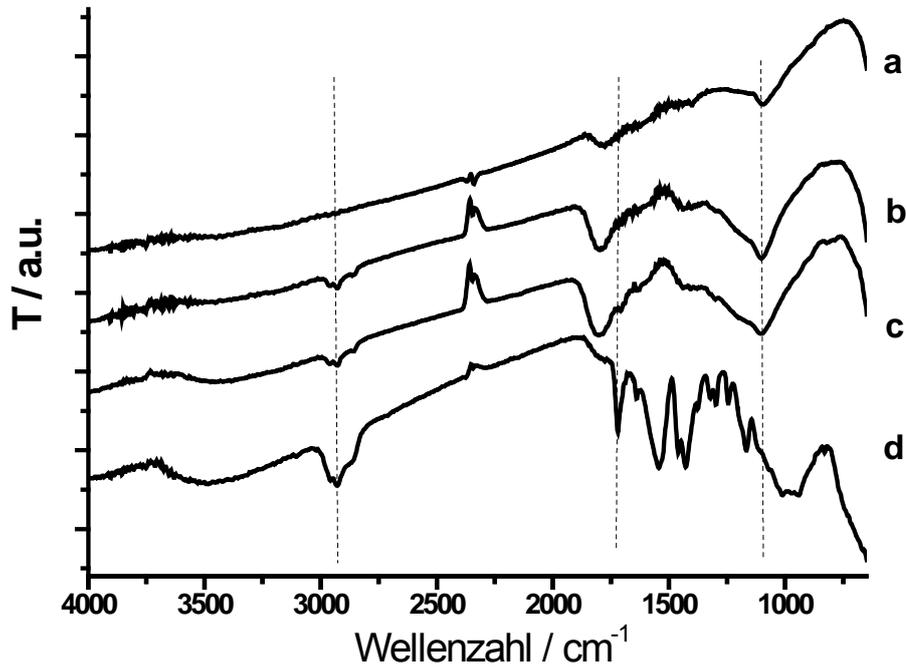


Abbildung 51: FT-IR Spekten (Vakummzelle) des SYP-Nanodiamanten 33 (a) und silanisierten SYP-Nanodiamanten 34-MS (b), 34-BLS (c) und 34-BASD (d).

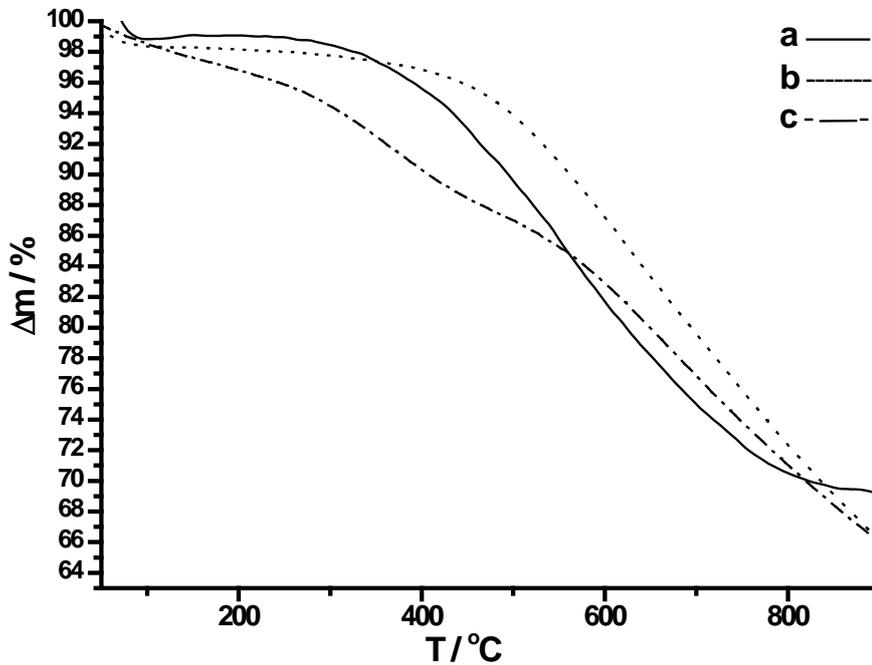


Abbildung 52: Thermogramme des silanisierten SYP-Nanodiamanten 34-MS (a), 34-BLS (b) und 34-BASD (c).

Bei dem Versuch zur Dispergierung wurde ein tief braunes Kolloid durch das BASD-Verfahren wie im Fall des Detonationsnanodiamant **34-BASD** erhalten (s. Abb. 53,54). Interessantweise setzt sich **34-BLS** schneller ab als **34-MS**, während das genaue Gegenteil bei Detonationsnanodiamant beobachtet wurde. Trotzdem, wenn man die Sedimente genaue vergleicht, ist **34-BLS** dicker Ablagert als die **34-MS**.

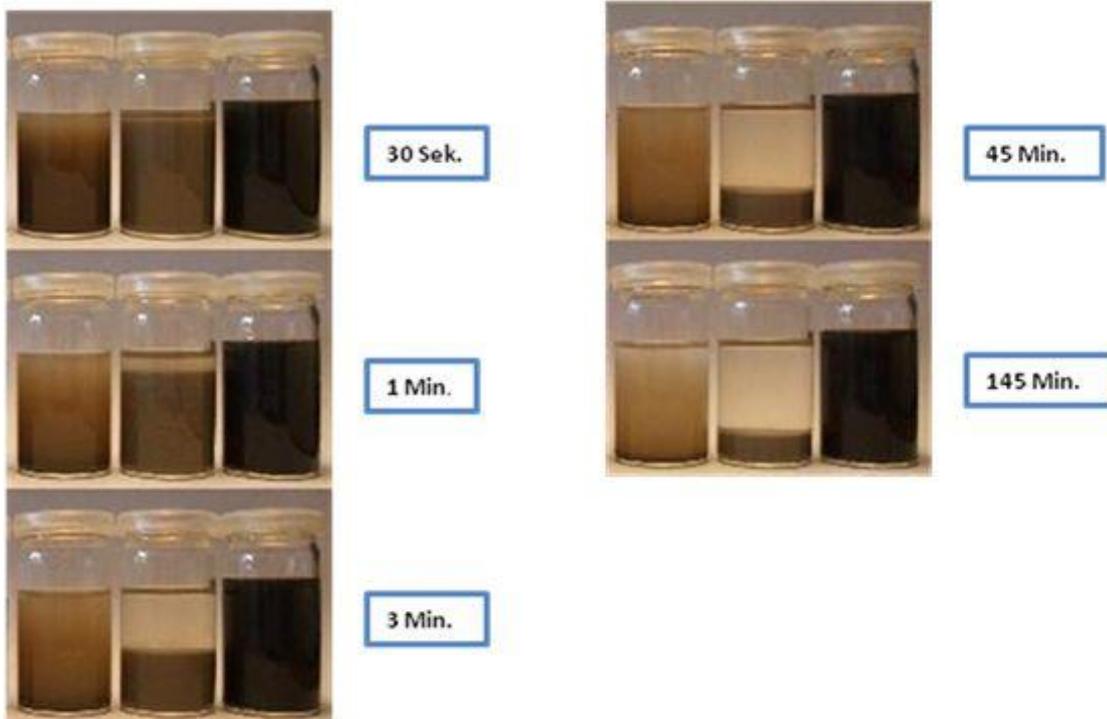


Abbildung 53: Dispergierungsversuch des silanisierten SYP-Nanodiamanten 34-MS (Links), 34-BLS (Mittel) und 34-BASD (Rechts).

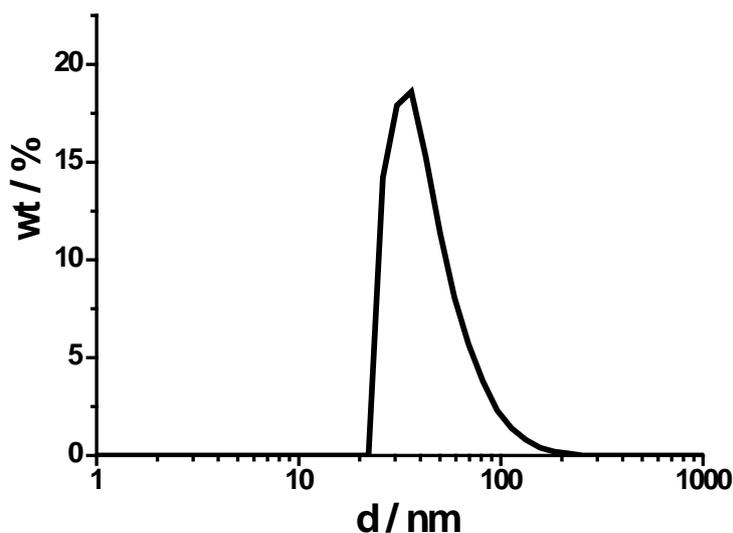


Abbildung 54: DLS-Teichengrößenverteilung des silanisierten SYP-Nanodiamanten 34-BASD (34-MS und 34-BLS konnten aufgrund keiner stabilen Lösung nicht gemessen werden)..

Im Vergleich der Ergebnisse des silanisierten Detonationsnanodiamant und SYP-Nanodiamant lassen sich folgende Argumente zur Erklärung der beobachteten Unterschiede vorbringen. Der Detonationsnanodiamant besitzt eine höhere Reaktivität und höhere Belegungsgrade bei der Oberflächenfunktionalisierung als der SYP-Nanodiamant. Deshalb werden deutliche Umsetzungserfolge des Detonationsnanodiamanten auch bei Verwendung BLS und MS mittels IR und TGA beobachtet. Bei den Versuchen zur Dispergierung wurde aufgrund der niedrigeren Oberflächenbelegung im Falle der SYP-Nanodiamanten ein außergewöhnliches Agglomerationsverhalten beobachtet. Die positiven Ergebnisse des BASD-Verfahren für beide Nanodiamant-Materialien sind auf die außerordentliche mechanische Behandlung durch BASD zurückzuführen. Sowohl der Detonationsnanodiamant als auch der SYP-Nanodiamant können als kolloidale aprotische Lösungen erhalten werden. Die höhere Funktionalisierungsbelegung durch BASD ist vermutlich durch eine *in situ*-Desagglomeration und Oberflächenfunktionalisierung zu erklären. Die Oberfläche der Partikel wird sofort nach ihrer Freilegung durch Zerteilung umgesetzt, so dass die Oberflächenmodifizierer letztlich die Primärpartikel funktionalisieren (s. Abb. 55).

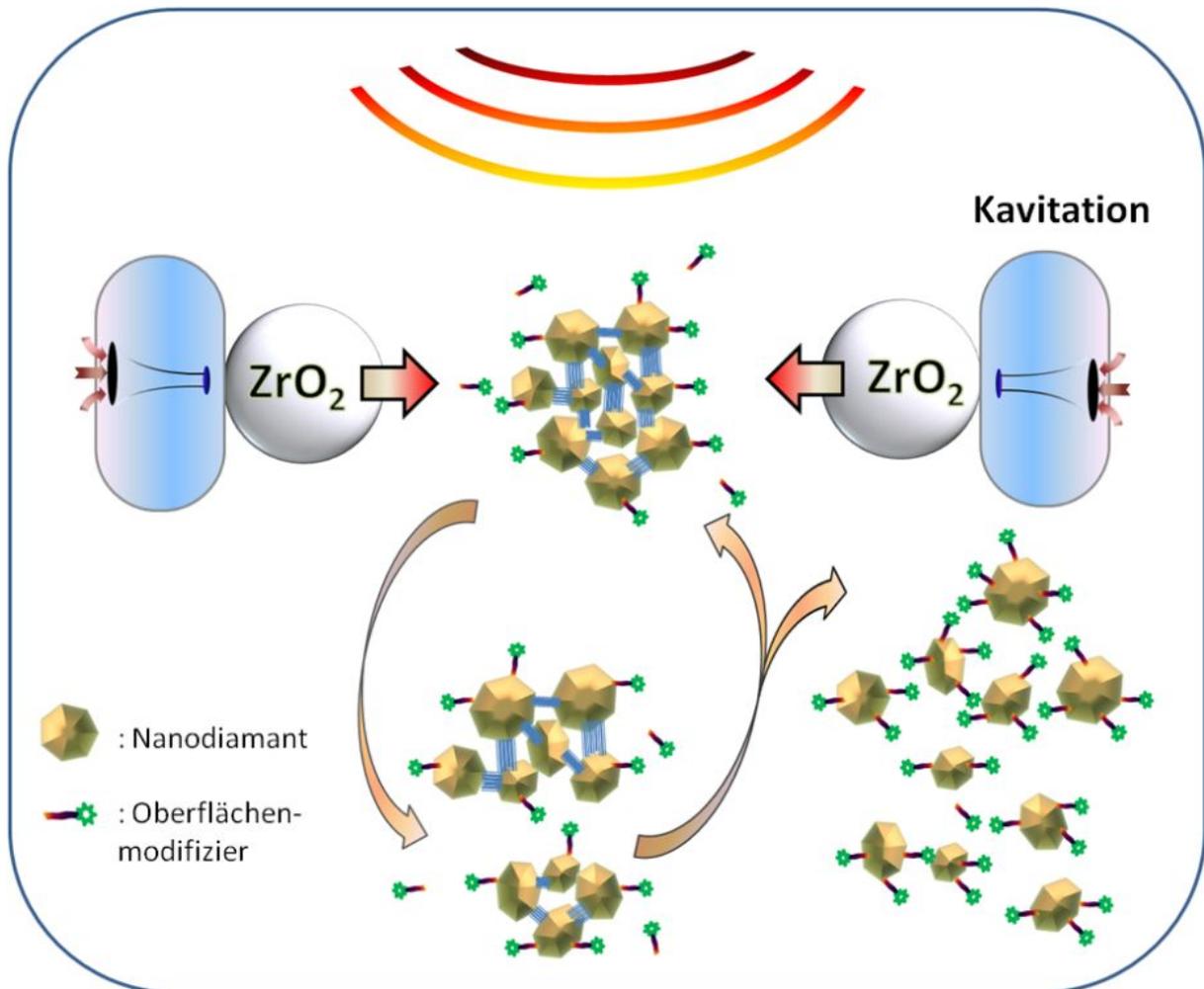


Abbildung 55: Schematische Darstellung der *in situ*-Desagglomeration und Oberflächenfunktionalisierung des Nanodiamanten.

Aufgrund der Vielfältigkeit der Silan-Linker kann man auf diese Weise eine große Variabilität der Oberflächenfunktionalisierung von Primärnanodiamant erreichen. Aber in weiteren Versuchen mit Endfunktionsgruppen wie -NH_2 **32b-BASD**, -SH **32c-BASD** und $\text{-NH(CH}_2)_3\text{CH}_3$ **32d-BASD** wurde beobachtet, dass nicht in allen Fällen eine vollständige Desagglomeration und stabile kolloidale Lösung zu erhalten wird. Das Produkt von **32b-BASD** agglomeriert unerwartet. Dagegen wurden kolloidale Lösungen von **32c-BASD** und **32d-BASD** erhalten. Eine mögliche Erklärung ist die starke Wechselwirkung zwischen der primären Aminogruppe und der restlichen Oberflächengruppen des Nanodiamanten, wodurch eine Reagglomeration begünstigt wird.

Trotz des Erfolgs der vollständigen Desagglomeration des Nanodiamanten wurde mittels Elementaranalyse und EDX festgestellt, dass eine starke Verunreinigung durch ZrO_2 in den BASD-Proben auftritt. In früheren Studien zur Desagglomeration in Wasser mit Rührwerkmaschine wurde nur Verunreinigung von weniger als 2 % gefunden.

Die Ursache der Verunreinigung könnte auf eine ungewollte Silanisierung zurückzuführen sein. Der Abrieb der ZrO_2 -Beads könnte ebenfalls silanisiert und in der THF-Lösung stabilisiert werden, so dass er durch Zentrifugation nur schwer entfernt werden kann.

4.2.2.2 Arylierung des Nanodiamanten

Um die BASD *in situ* Desagglomeration und Funktionalisierung weiter zu untersuchen, wurde die Arylierung durch Diazoniumsalze ausgewählt. In diesem Fall wurde der Nanodiamant jedoch nicht durch thermische Behandlung vorbehandelt. Aus vielen Diskussionen der Oberflächenstruktur von kommerziellen Nanodiamant ist es bekannt, dass bereits ein gewisser Anteil von sp^2 -Kohlenstoff bzw. C-C-Doppelbindungen auf der Oberfläche lokalisiert ist. Somit sollte die Reaktion auch ohne vorherige thermische Behandlung anwendbar sein. Die *p*-Aminobenzoesäure **26a** und Isopentylnitrit **27** wurden für die *in situ*-Umwandelung zum Diazoniumsalz und Reaktion mit dem Nanodiamant eingesetzt (s. Abb. 56). Wie bei der Silanisierung wurden drei unterschiedliche Methoden (MS, BLS, BASD) durchgeführt.

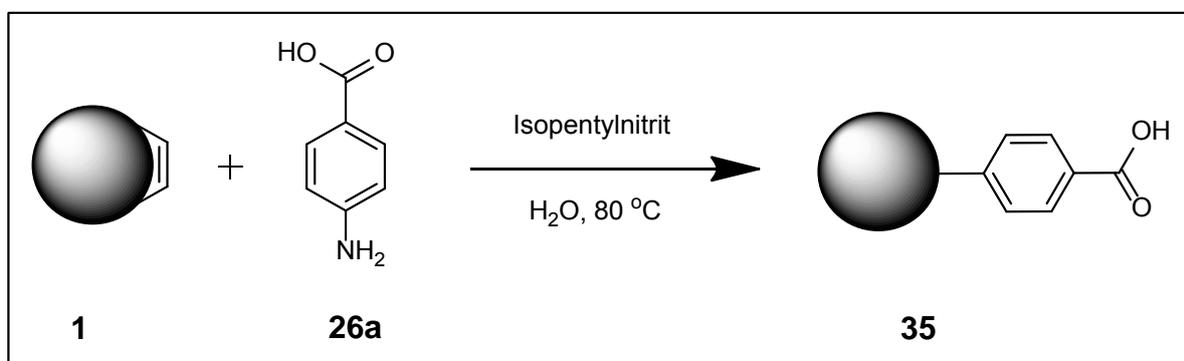


Abbildung 56: Arylierung des kommerziellen Detonationsnanodiamanten **1** (nur die Doppelbindung betonen) mit *p*-Aminobenzoesäure **26** und Isopentylnitrit **27**.

Im Gegensatz zu der Silanisierung wurde die Arylierung mit einer wässrigen Dispersion des Detonationsnanodiamant durchgeführt. Jedoch blieb die Flockung während der Reaktionen ähnlich. Sie zeigte zudem keine merkliche Abhängigkeit von der jeweiligen Methode. In den IR-Spektren (s. Abb. 57) und der TGA (s. Abb. 58) zeigt sich der Erfolg der Funktionalisierung, mit ähnlichen Ergebnissen wie bei dem oberflächengraphitisierten Nanodiamanten.

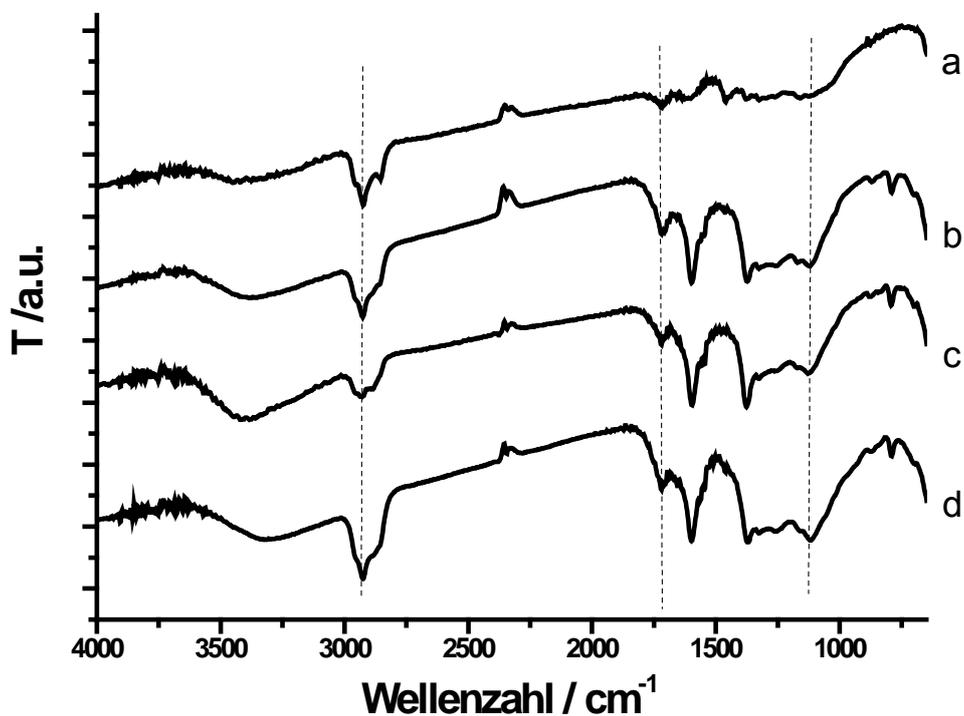


Abbildung 57: FT-IR Spektren (Vakuumzelle) des kommerziellen Detonationsnanodiamanten 1 (a) und der arylierten-Nanodiamanten 35-MS (b), 35-BLS (c) und 35-BASD (d).

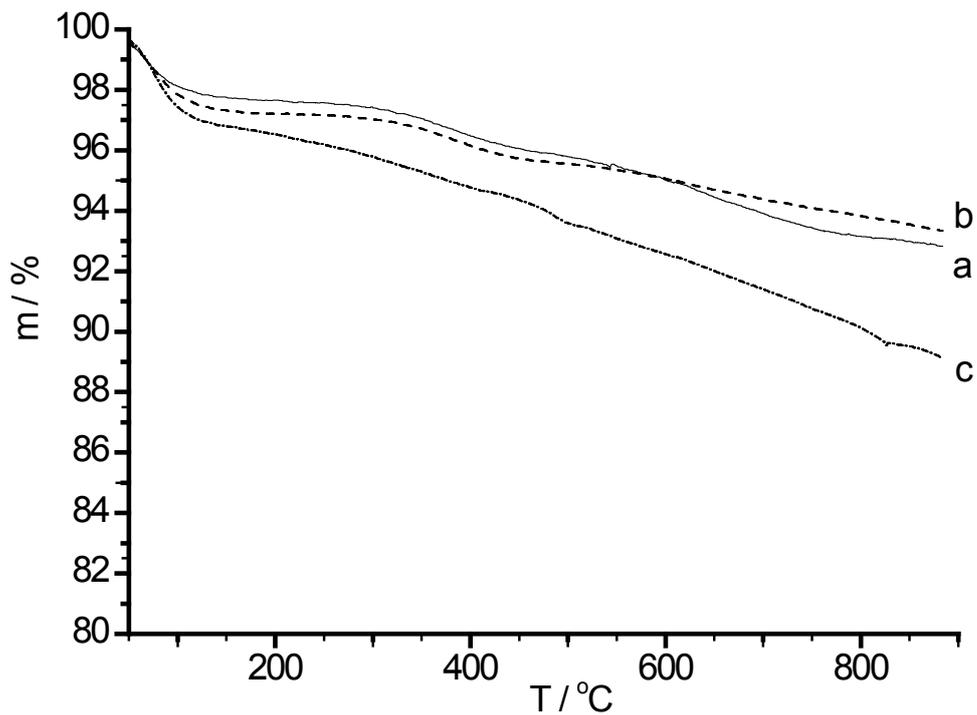


Abbildung 58: Thermogramme der arylierten Detonationsnanodiamanten 35-MS (a), 35-BLS (b) und 35-BASD (c).

Die Dispergierbarkeit der resultierenden Produkte unterschied sich von der des Ausgangsnanodiamanten. Alle arylierten Produkte besitzen eine bessere Löslichkeit in basischer Lösung aufgrund der Deprotonierung der Carboxylgruppe, während der Ausgangsnanodiamant nur bei niedrigem pH-Wert stabil ist. **35-BASD** neigte bei dem Versuch zur Dispergierung jedoch unerwartet schnell zur Sedimentierung (s. Abb. 59).



Abbildung 59: Dispergierungsversuch der arylierten Detonationsnanodiamanten 35-MS (links), von 35-BLS (mittel) und 35-BASD (rechts).

In DMSO hingegen wurde die Partikelgröße von **35-BASD** kleiner als 10 nm gemessen, während die der anderen Proben um 100 nm oder mehr gemessen wurde (s. Abb. 60).

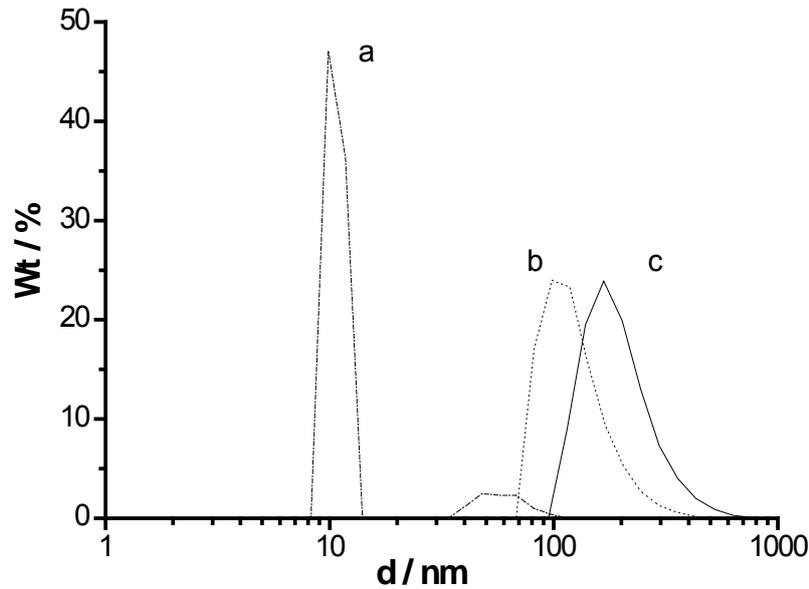


Abbildung 60: DLS-Teilchengrößenverteilung der arylierten Detonationsnanodiamanten 35-BASD (a), 35-BLS (b) und 35-MS (c).

Der arylierte SYP-Nanodiamant lieferte hingegen ein anderes Ergebnis. Trotz des undeutlichen Nachweises der Funktionalisierung in den IR-Spektren sind die drei Produkte nahezu vollständig desagglomeriert. Die Desagglomeration wurde ebenfalls in mittels HRTEM bestätigt (s. Abb. 61).

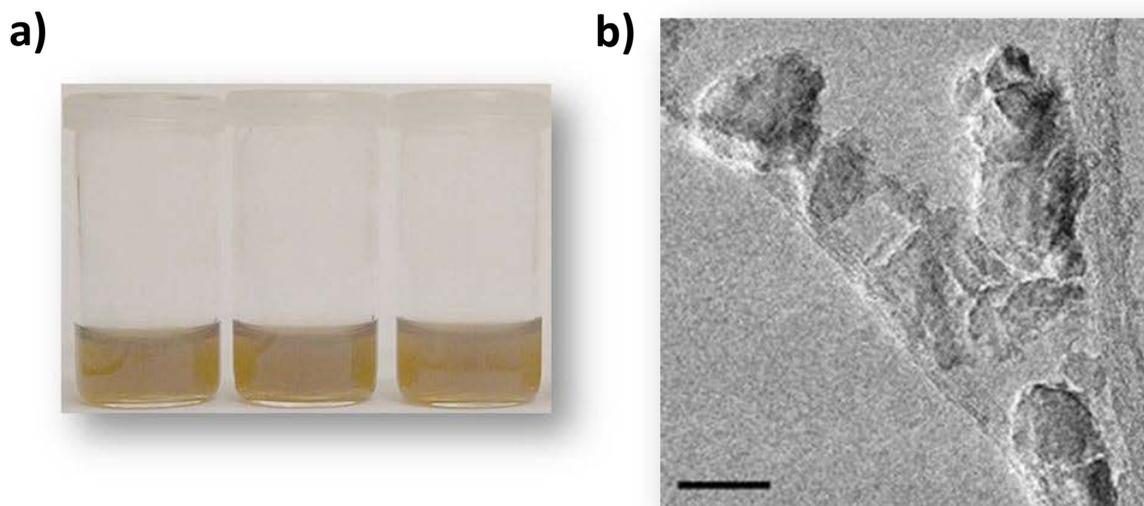


Abbildung 61: Dispersionsverhalten des arylierten SYP-Nanodiamanten 36-MS (Links), 36-BLS (Mitte) und 36-BASD (Rechts) im Wasser (a) und HRTEM-Aufnahme von 36-BASD abgelagert auf SWCNT (b) (Maßstab: 20 nm).

Dieses unterschiedliche Dispergierverhalten lässt sich möglicherweise so erklären, dass bei dem Detonationsnanodiamant eine zu niedrige Belegung der Oberfläche durch Arylierung trotz der mechanischen Desagglomeration erreicht wurde. Im Vergleich hatten die SYP-Produkte eine bessere Dispergierbarkeit in Wasser allein aufgrund ihrer schwachen Agglomeration und hydrophilen Oberflächeneigenschaften.

Um die Erklärung des Dispergierverhaltens des Detonationsnanodiamants zu überprüfen, wurde der Detonationsnanodiamant 1 h bei 1100 °C im Vakuum erhitzt und anschließend funktionalisiert. Im HRTEM zeigt der Detonationsnanodiamant eine Mischung aus „bucky diamond“ und „nanooxonion“ (s. Abb. 62). Die drei Ansätze wurden erneut durchgeführt. Während der die Reaktionen wurde jeweils Flockung beobachtet. In allen Fällen wurden komplett schwarze Produkte erhalten, die eine erhebliche Stabilität unter basischen Bedingungen von pH 6 bis 13 und ein negatives Zeta-Potential zeigen. Z. B. bei rund pH 10 gab **37-MS**, **37-BLS** und **37-BASD** von 39, 45 und 43 mV. In den IR-Spektren wurden die typischen Banden der funktionellen Gruppen mit unbedeutenden Unterschieden in Abhängigkeit von der Methoden beobachtet (s. Abb. 62). Trotz der ähnlichen Merkmale in den Spektren war die Desagglomeration von **37-BASD** offenbar sehr effektiv im Gegensatz zu den anderen Proben, da die Teilchengröße von **37-BASD** nur noch 4.8 nm laut DLS-Messung beträgt,

während die der anderen um 45 nm und 80 nm liegt. Funktionalisierte Primärpartikel können somit nur durch das BASD-Verfahren erreicht werden.

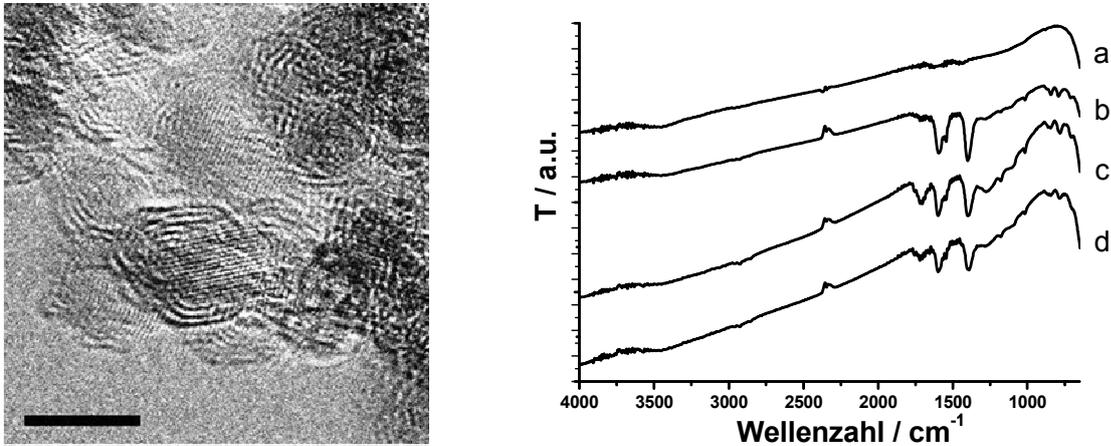


Abbildung 62: HRTEM-Aufnahme des graphitisierten Nanodiamanten bei 1100°C 36 und FT-IR Spektren des graphitisierten Nanodiamanten 37 (a) sowie arylierten oberflächengraphitisierten Nanodiamanten 37-MS (b), von 37-BLS (c) und 37-BASD (d). (Maßstab: 5 nm).

Die Funktionalisierung der oberflächengraphitisierten Proben hat gezeigt, dass die Effektivität der Arylierung von der Anzahl der Doppelbindungen auf der Nanodiamantoberfläche abhängig ist. Trotz des Erfolgs mit aryliertem oberflächengraphitisierten Detonationsnanodiamant wird eine Methode gesucht, die eine effiziente Desagglomeration und Funktionalisierung ohne erhebliche Zunahme des sp^2 -Kohlenstoffanteil erreicht. Neben der kontrollierten Oberflächengraphitisierung durch thermische Behandlung (Kapitel 4.1.1) wurde eine Oberflächengraphitisierung durch mechanische Behandlung erprobt, die ähnlich beim Beads Milling beobachtet wurde.^[161] Daher wurde eine weitere Einsatzmöglichkeit des BASD-Verfahrens geprüft. Allerdings ist es möglich, dass eine geringe Hydroxylierung auf der Nanodiamantoberfläche durch ultraschallgenerierte Hydroxylradikale aus dem Wasser gegenläufig zur Oberflächengraphitisierung stattfindet.^[162]

Drei verlängerte BASD-Versuche wurden in Wasser ohne Zusatz von Chemikalien für jeweils 3 h, 6 h und 12 h mit starker Leistung der Sonotrode bei Stärke 7 durchgeführt. Mit zunehmender Reaktionsdauer verschlechterte sich die Dispergierbarkeit

des durch BASD-Verfahren oberflächengraphitisierten Nanodiamanten **38**. Eine Reagglomeration fand somit nach verlängerter Zeit statt. Obwohl mittels HRTEM kein deutlicher Nachweis der Zunahme der Graphitschichten möglich war, wurden Änderungen in den IR-Spektren beobachtet (s. Abb. 63).

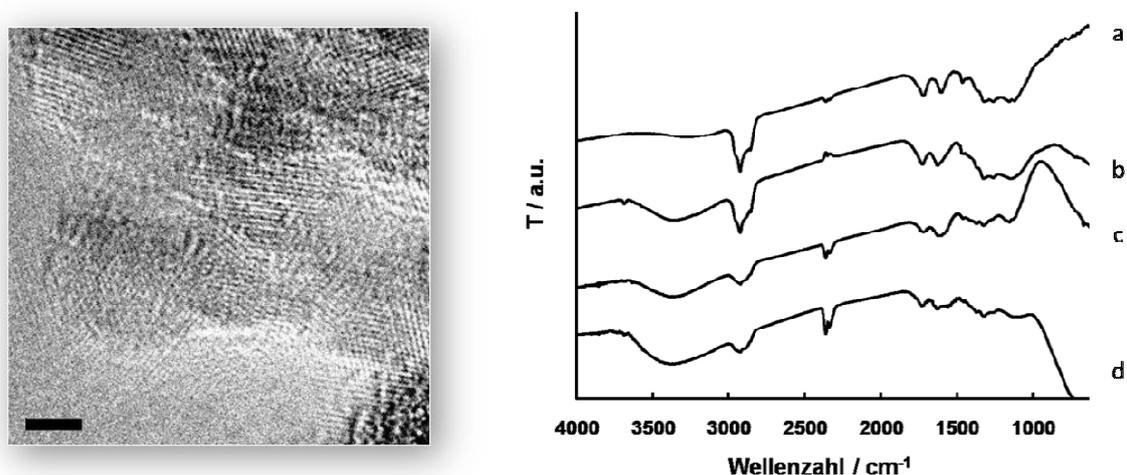


Abbildung 63: HRTEM-Aufnahme des Detonationsnanodiamanten nach 12 Behandlung durch BASD-Verfahren in Wasser (Links) und FT-IR-Spektren des Detonationsnanodiamanten nach Behandlung durch BASD und Zeiten von 0 h (a), 3 h (b), 6 h (c), und 12 h (d). (Maßstab: 2 nm).

In den IR-Spektren zeigt sich, dass die Intensität der unterschiedlichen Absorptionsbanden entsprechend den C=O, C-O-C, -OH usw. Gruppen abgenommen hat, was ein deutliches Signal für die Desorption der funktionellen Gruppen darstellt. Der Aufbau einer Doppelbindung ist im Zuge der Restrukturierung zwangsläufig (s. Abb. 64).

Anschließend wurde der durch BASD oberflächengraphitisierte Nanodiamant **38** ebenfalls unter Einsatz von BASD aryliert. Der so funktionalisierte Nanodiamant **39** besitzt eine erhebliche Löslichkeit und eine bräunlich klare kolloidale Lösung wurde erhalten. Die Teilchengröße wurde kleiner als 10 nm mit einem negativen Potential von 36 mV bei pH 8,5 gemessen. Die IR-Spektrum und Thermogramm weisen zudem auf den Erfolg der Funktionalisierung hin (s. Abb. 65).

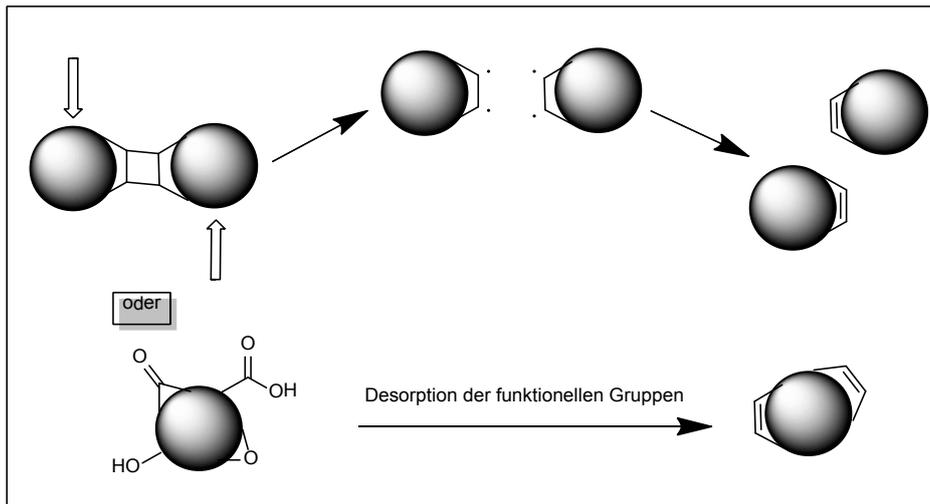


Abbildung 64: Schematische Darstellung der möglichen Abläufe der Oberflächengraphitisierung durch BASD.

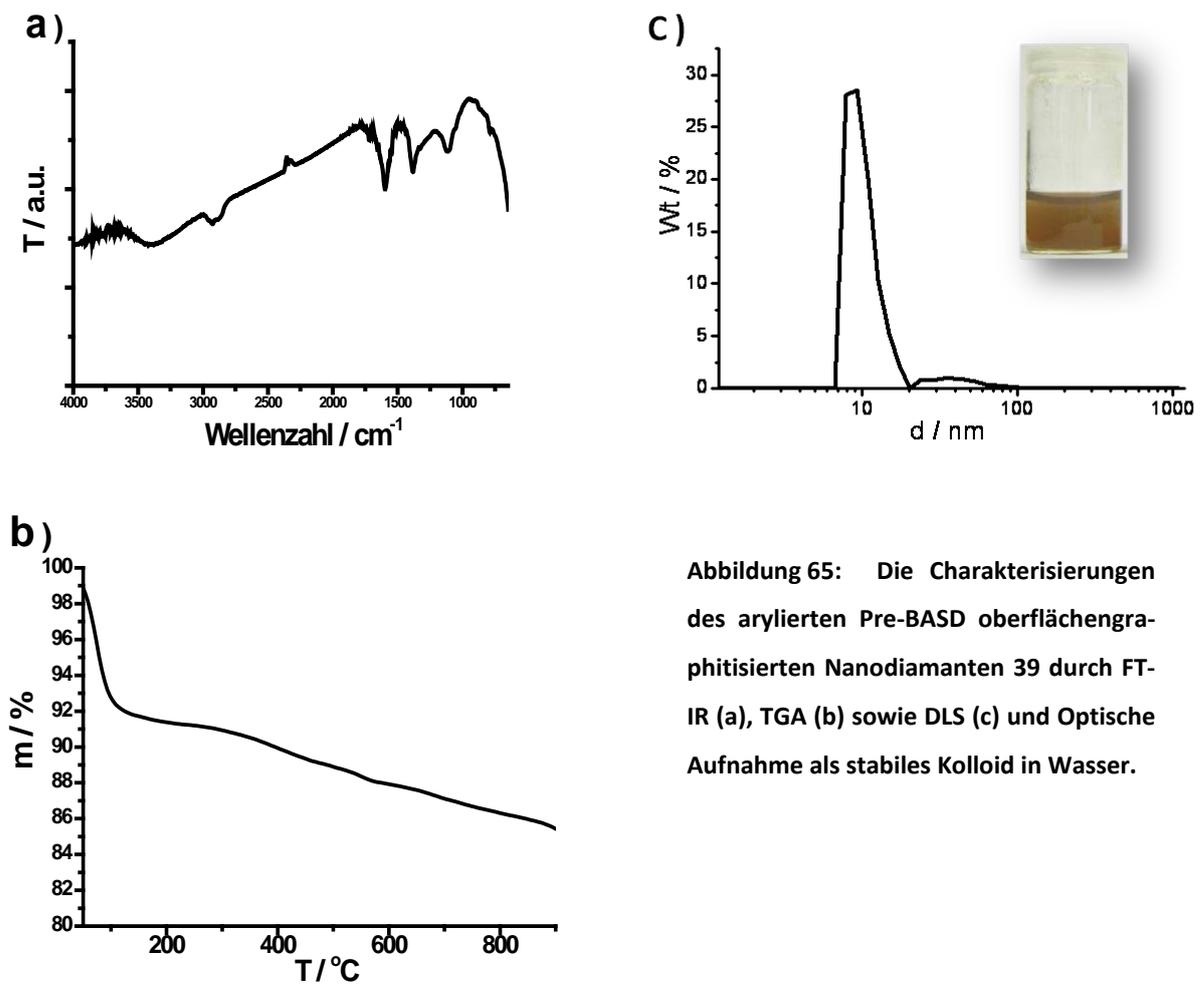


Abbildung 65: Die Charakterisierungen des arylierten Pre-BASD oberflächengraphitisierten Nanodiamanten 39 durch FT-IR (a), TGA (b) sowie DLS (c) und Optische Aufnahme als stabiles Kolloid in Wasser.

In der HRTEM-Aufnahme zeigt sich eine homogene Ablagerungen der Nanodiamanten auf SWCNTs (s. Abb. 66). Dies zeigt, dass die Arylierung durch die Oberflächengraphitisierung mittels BASD-Vorbehandlung erleichtert wird. Genauer es gesagt, stellt die Pre-oberflächengraphitisierung durch BASD eine Unterstützung der Desagglomeration und Funktionalisierung dar.

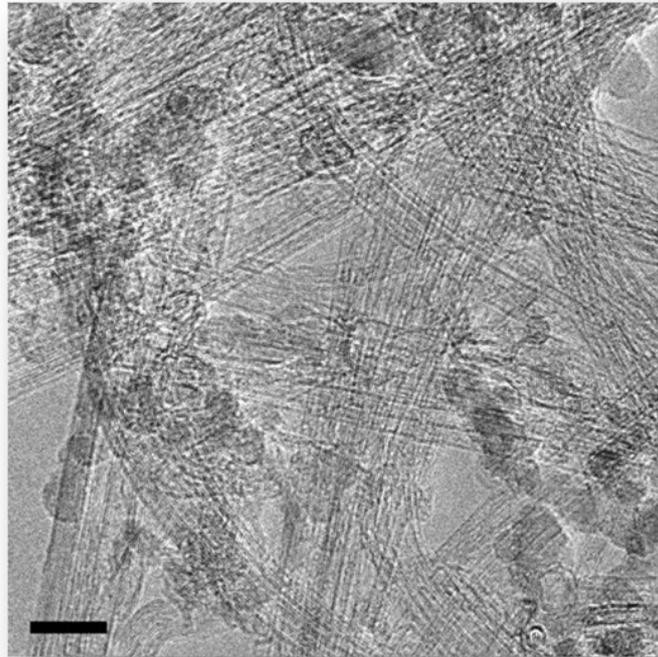


Abbildung 66: HRTEM-Aufnahme des arylierten Detonationsnanodiamant 39 mit Pre-BASD-Oberflächengraphitisierung (Maßstab 10 nm).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nicht nur die analytischen Daten, sondern auch die offensichtliche Veränderung im Dispergierverhalten des Detonationsnanodiamant und SYP-Nanodiamant nach der Reaktionen die Funktionalisierung beweist. Eine mechanochemische Funktionalisierung durch Silane oder Arylgruppen auf der Oberfläche von Primärpartikeln aus Detonationsnanodiamant oder SYP-Nanodiamant wurde realisiert. Sie gelang mit Ausnahme der Arylierung von SYP-ND jedoch nur durch den Einsatz von BASD-Verfahren.

Es ist schwer zu klären, wie genau der Mechanismus der Desagglomeration mit BASD verläuft. Eine mögliche Diskussionbasis liefert Abb.44. Obwohl Ultraschall-Geräte ein leistungsfähiges Werkzeug für in fest-flüssig gemischt chemische Reakti-

onen ist, kann die Ultraschallbehandlung allein nicht ausreichen, um im Falle des Detonationsnanodiamanten die ungewöhnlich starke interpartikuläre Bindung zu brechen. Allerdings kann die durch Ultraschall induzierte Kavitation oder Schockwelle als Antrieb kleiner Mahlkörper wirken. Zum Beispiel werden Geschwindigkeiten von bis zu 500 m/s von einem durch Ultraschall beschleunigten 10 µm großen Metallteilchen erreicht.^[163] Diese Geschwindigkeit liegt weit über der Umfangsgeschwindigkeit, die durch „Stirred Beads Milling“ erreicht wird (meisten ~ 10 m/s oder weniger). Daher wird durch die Anwesenheit von ZrO₂-Beads wahrscheinlich eine hohe Zahl von Kollisionen verursacht, die zu einem Mahleffekt und einer partiellen Oberflächengraphitisierung führt. Im Gegensatz zur Hochtemperatur-Behandlung in einem Ofen ist die Oberflächengraphitisierung durch mechanische Behandlung auf die obersten Schichten der Nanodiamantoberfläche beschränkt.

Die Integration dieses hochenergetischen Desagglomerations Prozesses im konventionellen Aufbau für nasschemische Reaktionen ermöglicht es, Primärnanopartikel zu funktionalisieren. Bei der Durchführung dieser mechanochemischen Desagglomeration sollten jedoch einige wichtige Punkte beachtet werden:

1. Ein Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt und niedriger Viskosität sollte gewählt werden, um Siedebblasen zu vermeiden und hohe Geschwindigkeiten der Beads zu ermöglichen.
2. Die Wahl der Modifikationsreaktion sollte sich generell an die Eigenschaften der Nanopartikel anpassen, um eine effiziente Leistung zu bringen.
3. Dispergierbarkeit von Nanopartikeln in einem gewählten Lösungsmittel ist ebenfalls eine Frage von Interesse im Umgang mit BASD. Eine Steigerung der Löslichkeit der funktionalisierten Nanopartikel verbessert den Zyklus der *in situ*-Desagglomeration und Funktionalisierung, weil die Stabilisierung der Oberfläche durch die Funktionalisierungsgruppen die Reagglomeration verhindert und die Primärpartikel schließlich freigesetzt werden.
4. Gewisse Nachteile des BASD-Verfahrens sollten ebenfalls berücksichtigt werden, wie Kontaminationen durch die Beads und Sonotroden-Fragmente oder -Schäden. Daher ist die Wahl der Mahlkörper von besonderer Bedeutung. Ein

nachfolgender Reinigungsprozess sollte an die möglichen Verunreinigungen angepasst sein.

4.2.3 Herstellung eines Nanokomposits

Durch die Bereitsstellung von maßgeschneidertem, oberflächenfunktionalisiertem Primärnanodiamant wurde nun die Herstellung eines transparenten Nanokomposits mit Nanodiamant ermöglicht. In dieser Arbeit wurden PMMA-Nanodiamant Nanokomposite aus Methylmethacrylat-Monomer (MMA) und durch BASD silanisiertem Nanodiamant **32-BASD** (terminiert mit 3-Methacryloxypropylgruppen) hergestellt. Polymethylmethacrylat (PMMA) ist ein wichtiges thermoplastisches, transparentes Material.

Um eine gut dispergierte Mischung aus MMA-Monomer und Nanodiamant herzustellen, ist es am besten, die funktionalisierten Nanodiamanten nicht intermediär als Feststoffpulver zu isolieren, sondern sie konsequent im dispergierten Zustand zu verarbeiten (s. Abb. 67).

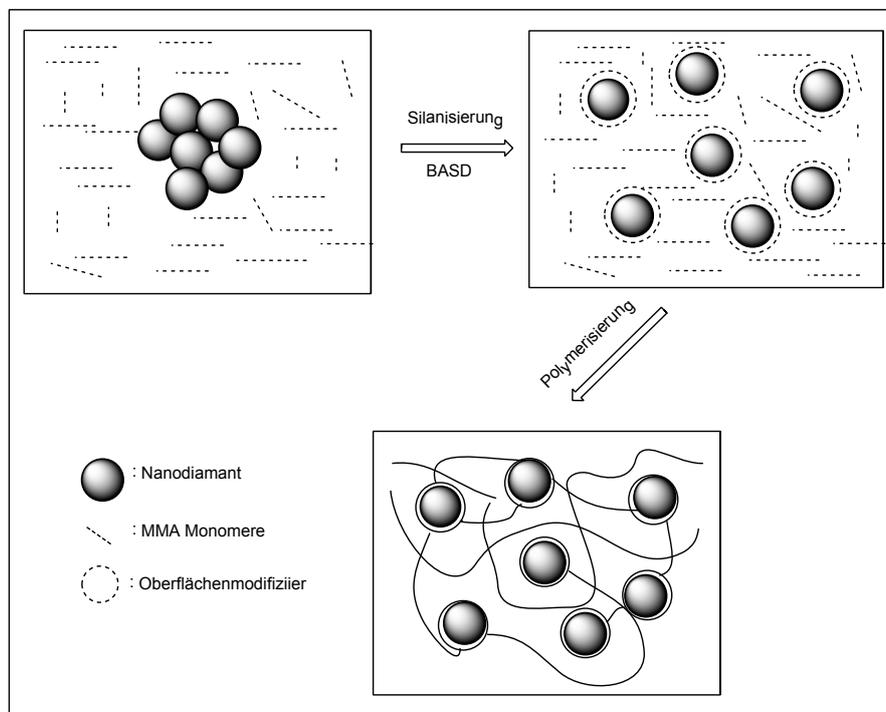


Abbildung 67: Schematische Darstellung der Herstellung von Nanokomposit aus Nanodiamant und MMA.

Dies kann durch den Wechsel des Dispersionsmediums oder direkte Vermahlung in dem Monomer realisiert werden. MMA als Monomer und Dispersionsmedium ist einfach und effizient zu verarbeiten. Als Initiator der radikalischen Polymerisation wurde AIBN zugegeben. Die Polymerisation wurde 6 h bei 60 °C durchgeführt. Das resultierende Komposit zeigte eine homogene Verteilung des Nanodiamanten innerhalb des Polymers und keine Reagglomeration. Das PMMA-Nanodiamant-Nanokomposit ist deutlich transparenter im Vergleich zu PMMA-Nanodiamant Komposit, in dem die Partikel als Agglomerate vorliegen (s. Abb. 68).

a)



b)



c)



d)



Abbildung 68: Optische Aufnahme des Kompositmaterials aus silanisiertem agglomerierten Nanodiamanten 32-MS und MMA (a), (c) sowie aus silanisiertem vollständig desagglomerierten Nanodiamanten 32-BASD (b), (d).

4.3 Desagglomeration und Untersuchung von NV-Nanodiamant

In den vorherigen Kapiteln wurde festgestellt, dass die Methoden und deren Ergebnisse für die Desagglomeration und Funktionalisierung von Nanodiamanten unterschiedlich sind. Die Wahl der Methoden hängt davon ab, welche Sorte des Nanodiamanten vorliegt, und für welche Anwendung sie vorgesehen ist.

Bisher wird der NV-Nanodiamant aus einem stickstoffreichen SYP-Nanodiamant durch Bestrahlung mit Elektronen und anschließendes Erhitzen (2 h bei 700 °C) im Vakuum gewonnen. Der erhöhte Anteil von sp^2 -Kohlenstoff resultiert nicht nur aus dem Annealing-Schritt sondern auch aus der Bestrahlung. Als Ausgangsmaterial wurde so ein tief schwarzes Pulver mit einer Größe der Primärteilchen zwischen 0-20 nm erhalten. Die oberflächengraphitisierte Probe besitzt eine schlechte Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln. Aufgrund möglicher biologischer Anwendungen und dem Vorhandensein von Graphitschichten wurde die chemische Desagglomeration bzw. thermochemische Desagglomeration durch ein Diazoniumsalz gewählt. Aufgrund einer Möglichkeit, dass der höhere Graphitanteil die Fluoreszenzeigenschaft stört, wurden zwei Variationen durchgeführt: Eine ist die direkte Oberflächenfunktionalisierung des Ausgangsmaterials. Die zweite beinhaltet eine Luft-Oxidation vor der Funktionalisierung mit dem Diazoniumsalz (s. Abb. 69).

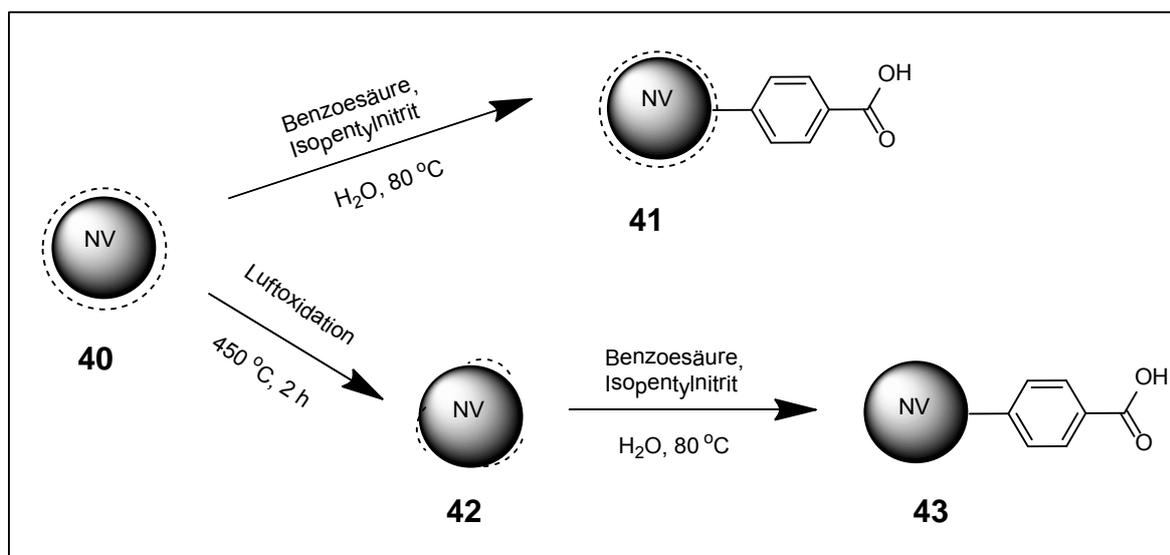


Abbildung 69: Arylierung von NV-Nanodiamanten mit oder ohne vorherigen Luftoxidation.

Die Ergebnisse weisen auf eine erfolgreiche Funktionalisierung hin. In dem IR-Spektrum zeigen sich typische Banden der Arylierung (s. Abb. 70). Zudem verbesserte sich die Dispergierbarkeit in Wasser deutlich.

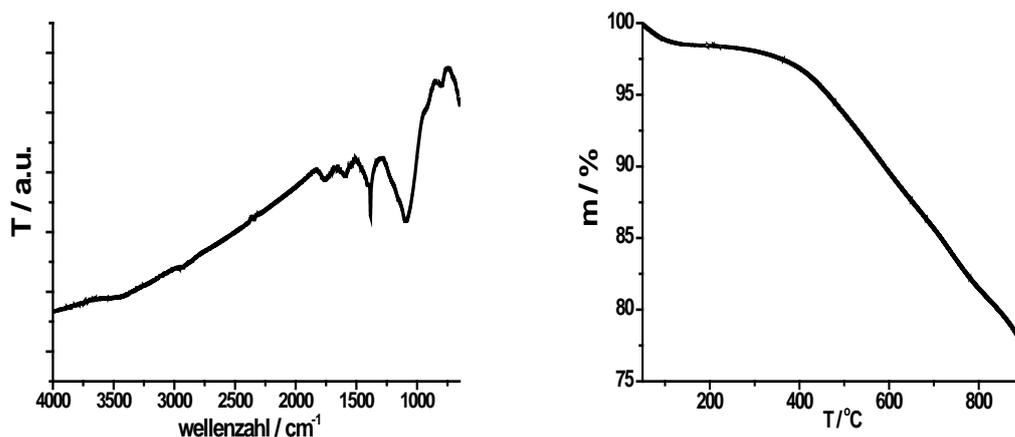


Abbildung 70: FT-IR Spektrum (Links) und Thermogramm (Rechts) des Benzooesäure-funktionalisierten NV-Nanodiamanten **43**.

Der Erfolg der Desagglomeration und die Fluoreszenzeigenschaften wurden durch eine Kombination aus AFM und Konfokalfuoreszenzmikroskop untersucht. Diese Untersuchung wurde von *Dr. F. Jelezko* (Universität Stuttgart 3. Physikalisches Institut) durchgeführt. Mit Hilfe der topographischen AFM-Messung können Position, Größe und Menge der Partikel bestimmt werden. Gleichzeitig wird die Anzahl der fluoreszierenden Partikel durch die Beobachtung im Konfokalfuoreszenzmikroskop bestimmt. So wird die Untersuchung einzelner fluoreszierender NV-Nanodiamanten ermöglicht. Von den beiden Proben zeigt jedoch nur **43**, die zusätzlich durch Luft-Oxidation behandelt war, eine Fluoreszenz (s. Abb. 71).

In der AFM-Aufnahme zeigen sich 90 Partikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 9 nm (s. Abb. 72). Im Vergleich wurde mittels DLS ein durchschnittlicher Wert von 14 nm gemessen. Daher kann man davon ausgehen, dass die Probe eine vollständige Desagglomeration aufweist. In der Aufnahme des Konfokalmikroskops wurden 30 fluoreszierende Partikel in dem gleichen Bereich beobachtet. Dies zeigt, dass 33 % der Partikel Fluoreszenz aufweisen (s. Abb. 71).

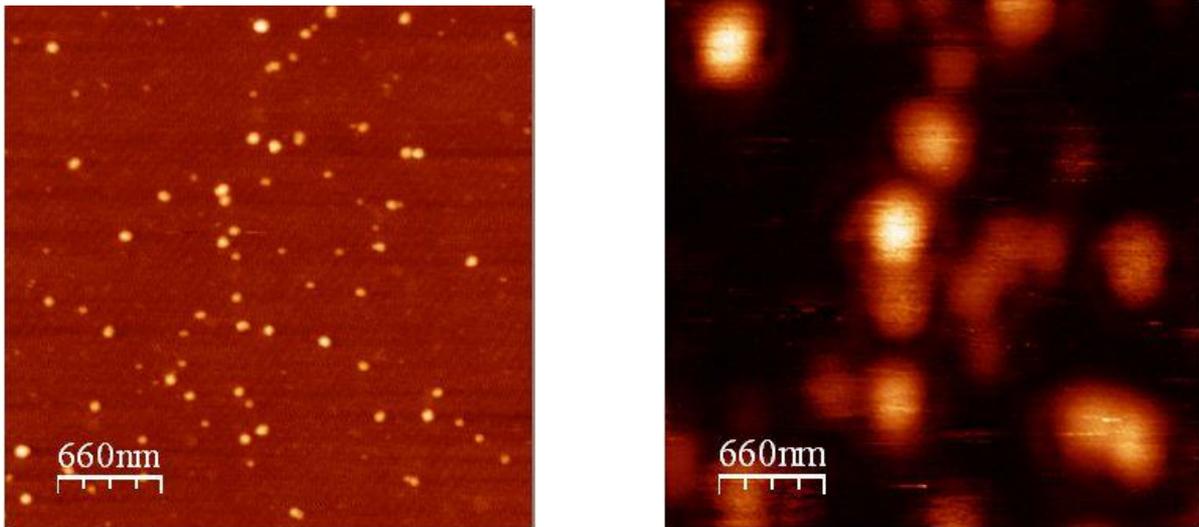


Abbildung 71: AFM-Aufnahme des Benzoesäure-funktionalisierten NV-Nanodiamant 43 auf einem durch Plasma gereinigtem Glas (Links). Die Konfokalfluoreszenzmikroskop-Aufnahme zeigt, dass ein Drittel der Partikel fluoresziert (Rechts)

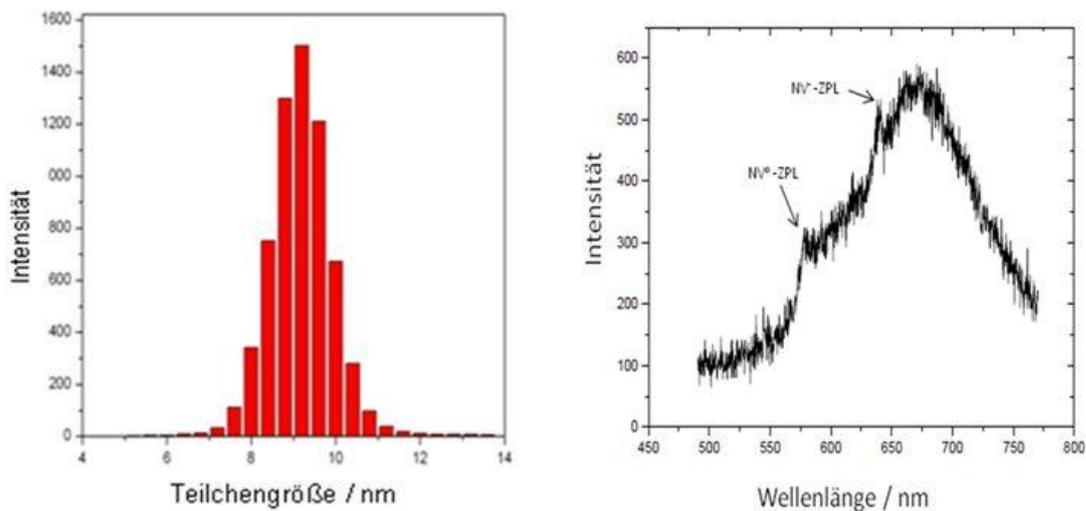


Abbildung 72: Eine durch AFM ermittelte Teilchengrößenverteilung von 42 zeigt die durchschnittliche Größe von 9 nm (Links). Ein Fluoreszenzspektrum weist auf NV-Zentren hin (Rechts).

Das Fluoreszenzspektrum zeigt deutlich das Vorhandensein von NV-Zentren. Die Zero-Phononen-Linien (ZPL) von NV^0 und NV^- werden bei 575 nm und 638 nm beobachtet (s. Abb. 72). Weiterhin wurde ein „*fluorescence lifetime imaging micrograph*“ (FLIM) in dem gleichen Bereich des Substrants aufgenommen.

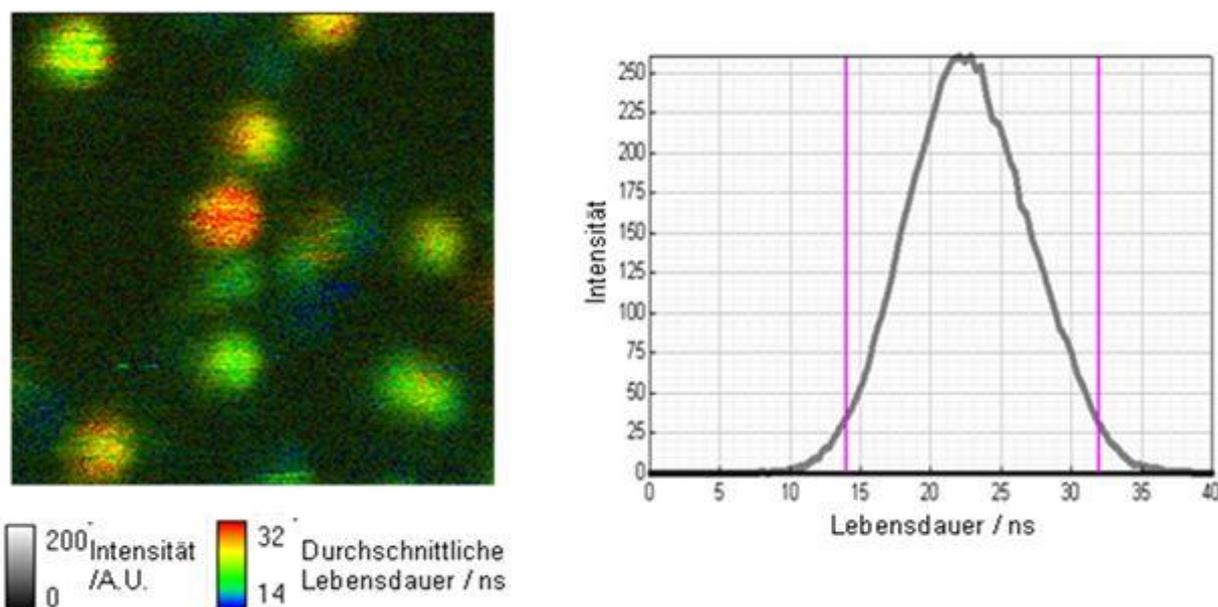


Abbildung 73: Ein „fluorescence lifetime imaging micrograph“ (FLIM) des NV-Nanodiamanten mit unterschiedlichen Lebensdauern (Links). Eine Lebensdauerverteilung zeigt durchschnittlich von 22 ns (Rechts).

Eine durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer von mehr als 20 ns weist erneut auf NV-Zentren hin (s. Abb. 73). Verunreinigungen wie z. B. Farbstoffmoleküle oder andere Fluoreszenzstoffe auf der Diamantoberfläche hätten kürzere Werte aufgewiesen. Im Vergleich besitzt das NV-Zentren in makroskopischem Diamant eine Fluoreszenzlebensdauer von nur ca. 12 ns.^[17]

Weitere Versuche zur Desagglomeration und Funktionalisierung durch Diazoniumsalze mit Mercapto- oder Aminogruppen als Endgruppe wurden ebenfalls durchgeführt.

Aufgrund des ungeeigneten Lösungsmittels von Wasser wurde die *in situ*-Arylierung zu dem Thiol **44** in Dichlorbenzol und Acetonitril bei 60 °C durchgeführt.^[163] Das IR-Spektrum zeigt eine charakteristische Bande bei 820 cm⁻¹ für den 1,4-disubstituierten Benzolring. Die schwache Valenzschwingung der S-H-Bindung wurde nicht beobachtet. Die Elementaranalyse weist einen Zunahme der Schwefelgehalt auf 1.8 % auf.

Die *in situ*-Arylierung mit Aminogruppen wurde in zwei Stufen durchgeführt. Zunächst wurde der luftoxidierte NV-Nanodiamant **42** mit Nitroanilin **26b** und Isopentylnitrit **27** funktionalisiert, dann wurde die Nitrogruppe von **45** durch Zinnchlorid und halbkonz.

HCl zur Aminogruppe von **46** reduziert. IR-Spektrum und Elementaranalyse weisen auf eine erfolgreiche Funktionalisierung hin.

Die Proben **44** und **46** zeigten jedoch eine unerwartet schlechte Dispergierbarkeit. Dieses Verhalten könnte im Zusammenhang mit dieser Art der Oberflächenfunktionalisierung stehen. Mögliche Erklärungen sind:

1. Die zuvor oxidierte Probe besitzt Carbonsäuregruppen und nach der Arylierung entsteht eine unhomogene Oberfläche (positive und negative geladenen Gruppen), die eine Agglomeration begünstigt.
2. Während der Funktionalisierungsreaktion findet Nebenreaktion statt, die die Partikel schließlich kovalent verbindet.

4.4 Top down Ansatz für die Herstellung von Nanodiamanten

Ein gezielter und kontrollierter Aufbau der Gitterstruktur des Diamanten ist bisher nur durch etablierte CVD oder Ionenimplantationstechnik möglich. Sowohl die Dotierung mit Fremdatomen als auch die Erzeugung von Leerstellen wurde in den vergangenen Jahren auf Diamantfilmen intensiv untersucht. Anwendungen, die auf dotierten Diamantfilmen basieren, sind z. B. Biosensoren, Elektroden, LEDs usw. Die Erfolge von Diamantfilmen werden den Einsatz von Diamant Nanopartikel erweitern, wenn Nanodiamant-Partikel aus solchen Diamantfilmen durch Top-down Ansatz hergestellt würden.

In der Regel sind Diamantfilme allerdings dünne und harte Materialien und können deshalb schlecht durch konventionelle Mahltechniken wie mit einem Mörser oder einer Kugelmühle zu Nanopartikeln verarbeitet werden. Der Top-down Ansatz wie das „*Jet Milling*“ ist aufgrund der geringen Menge an einsetzbarem Ausgangsmaterial und diversen technischen Problemen (z. B. ist Mikrodiamantfilm zu leicht und setzt Luftströme einen starken Widerstand entgegen) bis jetzt zur Vermahlung von Diamantfilmen nicht bekannt. Aber durch die Kenntnis der mechanischen Deagglomeration von Detonationsnanodiamant soll hier der Einsatz für Diamantfilme versucht werden.

Durch unterschiedlichen Herstellungsmethoden ist eine Vielzahl von Diamantfilmen mit unterschiedlichen Eigenschaften zugänglich. Im folgenden Kapitel wird die Vermahlung von drei verschiedenen Diamantfilmen beschrieben.

4.4.1 Vermahlung von ultrananokristallinem Diamantfilm

Ultrananokristalliner Diamantfilm, welcher schon in der Einleitung erwähnt wurde, hat in letzter Zeit große Aufmerksamkeit erregt. Diese Studie beschäftigt sich mit einem Diamantfilm, der durch „*microwave plasma enhance chemical vapor deposition*“ (MW-PE-CVD) in der Gruppe von *Prof. Dr. K. Haenen* in Universität Hasselt erzeugt wurde.



Abbildung 74: Ultrananokristalliner Diamantfilm auf Si-Substrat (mit freundliche Genehmigung von *Dr. V. Mortet*)

Der Diamantfilm ist auf einem Si-Substrat mit einer Größe von Durchmesser 40 mm gewachsen (s. Abb. 74). Die große Krümmung der Probe deutet auf eine hohe Druckspannung hin, die auf mehr als 20 GPa berechnet wurde.^[164] Nach einer Reihe von Untersuchungen zur Charakterisierung des Films wurde festgestellt, dass der Film aus Nanodiamant von ca. 10 nm in einer Matrix aus amorphem und sp^2 -Kohlenstoff besteht.

Den Nanodiamant aus dem Film zu isolieren, ist der Schlüsselschritt zur weiteren Anwendung dieser Nanopartikel. Zunächst wurde das Si-Substrat durch Behandlung mit heißer KOH entfernt, wodurch bis zu Millimeter große schwarze Agglomerate erhalten wurden. Dieser Vorgang wurde von *Dr. V. Mortet* durchgeführt. Der genaue Grund für die Agglomeration ist allerdings unbekannt. Eine chemische Desagglomeration durch Säurebehandlung wurde zuerst durchgeführt. Nach 16 h Umsetzung mit konz. HNO_3 wurde ein schwarzer Überstand erhalten. DLS-Messung zeigte eine Teilchengröße von 60 nm. Im Sediment befinden sich jedoch große Agglomerate. Die Überprüfung der Überstände mittels HRTEM zeigte, dass der überwiegende Teil der Nanopartikel keine Nanodiamanten sind (s. Abb. 75).

Weiterhin wurden auch andere oxidative Methoden angewandt. Nach Entfernung des Substrats wurde die Agglomerate 6 h bei 425 °C an Luft oxidiert und anschließend 72 h in 65 %iger HNO_3 auf 110 °C erhitzt. Nach Neutralisierung mit NaOH wurde ein Drittel des Gewichtsanteils des Materials als stabile kolloidale Lösung erhalten. Die Teilchengröße wurde mittels DLS auf 8 bis 13 nm bestimmt. HRTEM-Aufnahme zeigte allerdings, dass es sich bei diesen kleinen Teilchen nicht in Diamantpartikel sondern um graphitartigen Kohlenstoff handelt.

Die Behandlung mit oxidativen Methoden scheint nur die äußeren Verunreinigungen der Agglomerate zu oxidieren (Ein ähnliches Problem wie bei der Oxidation von Detonationsnanodiamant).

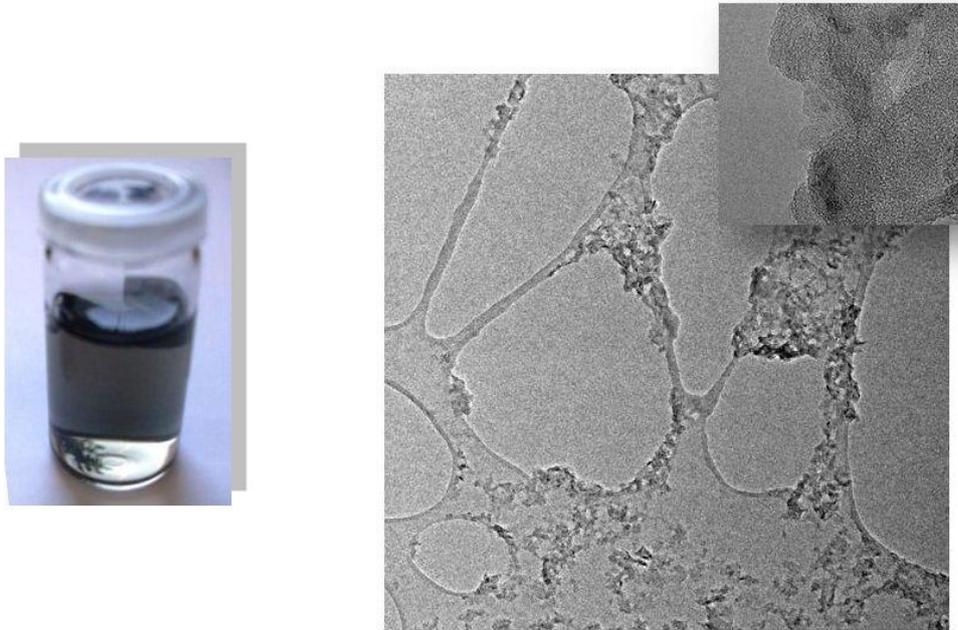


Abbildung 75: Optische Aufnahme des Überstands nach Säurebehandlung der ultrananokristallinen Diamantagglomerate (Links) und HRTEM-Aufnahme des Überstands (Rechts).

Aufgrund der starken Agglomeration wurde die Probe durch BASD-Verfahren vermahlt. Hierbei kommt ZrO_2 (50 μm) als Mahlkörper zum Einsatz. Das Lösungsmittel der Wahl ist DMSO, da dieses einerseits das beste Lösungsmittel für die Desagglomeration von Nanodiamanten ist und andererseits bei der Vermahlung der Detonationsnanodiamant in DMSO der Anteil an Oberflächengraphitisierung geringer ist als in Wasser. Ein möglicher Grund für die Oberflächengraphitisierung kann die Restrukturierung der ungesättigten Bindung nach dem Abbruch sein. Abstraktion von Protonen führt zu einer mit Wasserstoff terminierten Oberfläche im Gegensatz zur Graphitisierung durch interne Restrukturierung (s. Abb. 63).

Nach intensiver Vermahlung in DMSO wurden die größeren ZrO_2 -Beads mittels Zentrifugation entfernt. Um die aus dem Ultraschallhorn stammenden Titan-Verunreinigungen und den amorphen Kohlenstoffanteil zu entfernen, wurde der Rest mit einer Mischung von konz. Schwefel und konz. Salpetersäure über Nacht auf

70 °C erhitzt, und anschließend durch Arylierung mit **26a** und **27** funktionalisiert. Ein stabiles Kolloid wurde erhalten, und mittels DLS und HRTEM untersucht. Die Desagglomeration hat stattgefunden, aber nicht vollständig bis zu primären Teilchen. Ein höherer sp^2 -Kohlenstoffanteil wurde bei HRTEM beobachtet (s. Abb. 76).

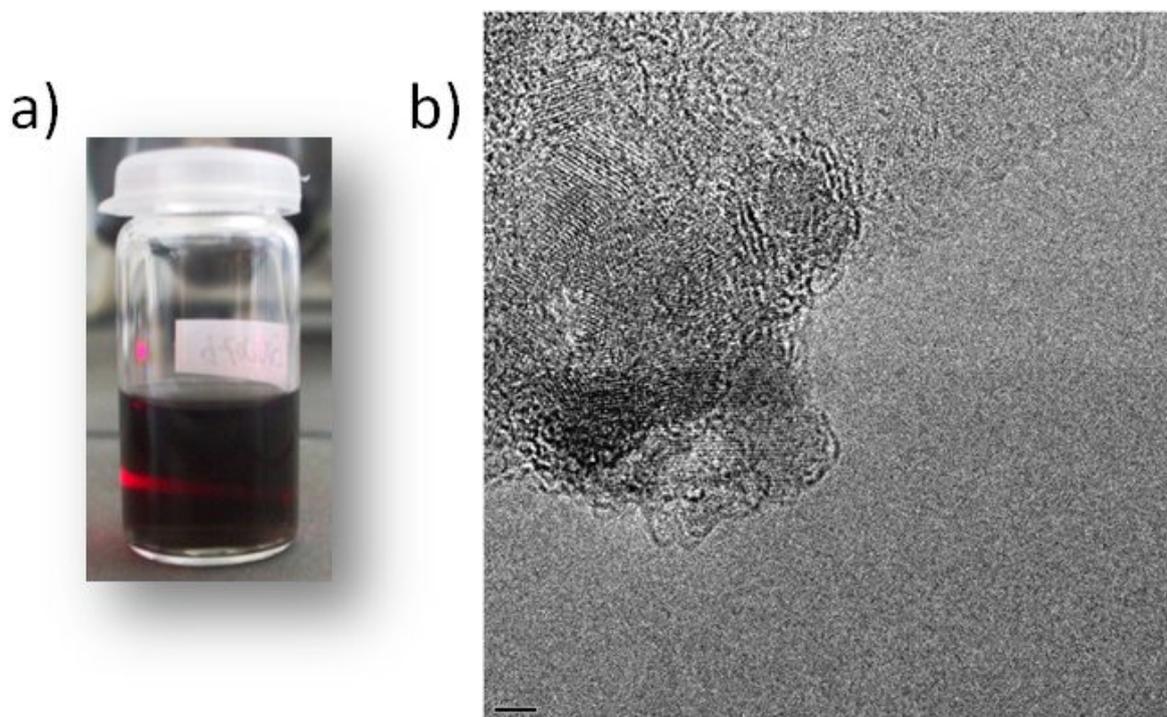


Abbildung 76: Eine Kolloid des mit Benzoesäure funktionalisierten ultrananokristallinen Diamanten (Links) und HRTEM-Aufnahme der kolloidalen Lösung (Rechts). (Maßstab: 2 nm).

Zum Vergleich wurde die gemahlene Probe mit einer Mischung von konz. Schwefelsäure, konz. Salpetersäure und konz. Perchlorsäure über Nacht auf 85 °C erhitzt. Nach dem Waschgang mit Wasser wurde die Probe mit DLS, AFM und HRTEM untersucht. Die Lösung ist nur kurze Zeit stabil. Bei der AFM-Messung wurden neben den kleinen Partikeln einige größere Agglomerate gefunden. HRTEM-Aufnahme zeigt, dass die Agglomerate jedoch aus reinen Nanodiamant bestehen (s. Abb. 77), was auf eine Reagglomeration hindeutet, Möglicherweise desagglomerieren die Teilchen während der Vermahlung, agglomerieren aber bei der Entfernung des sp^2 -Kohlenstoffs wieder. Die EDX-Messung weist auf eine relative saubere Probe hin.

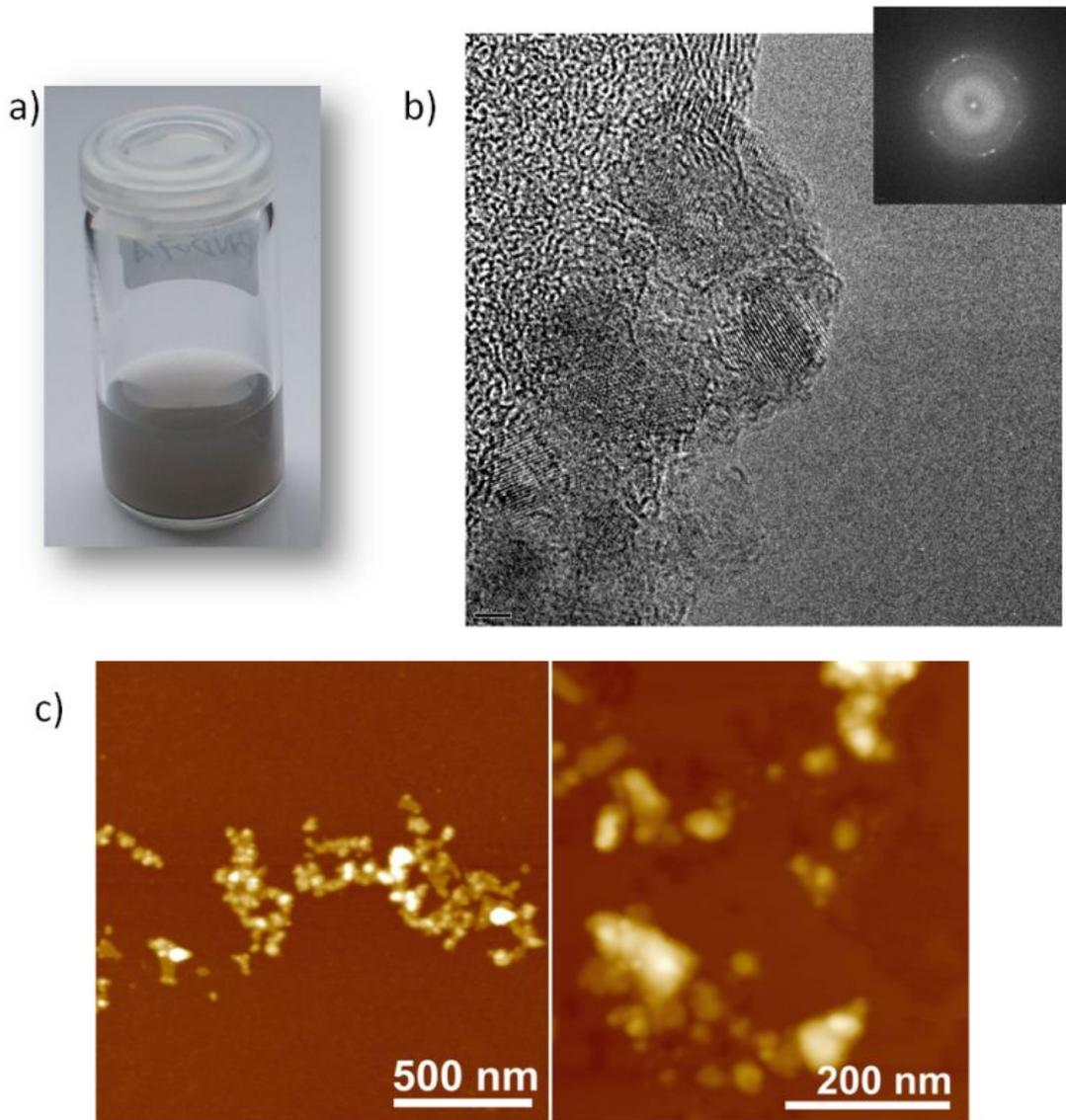


Abbildung 77: Suspension des ultrananokristallinen Diamanten nach Oxidation (a), HRTEM-Aufnahme (b) (Maßstab: 2 nm), sowie die AFM-Aufnahme (c).

Eine erfolgreiche vollständige Desagglomeration ist allerdings nicht gelungen, weshalb das Agglomerationsverhalten dieses Nanodiamanten und der Verarbeitungsprozess weiter hinterfragt werden muss. Im Vergleich zu Detonationsnanodiamant und anderen SYP-Nanodiamanten enthalten diese Nanodiamantagglomerate einen relativen hohen Anteil von sp^2 -Kohlenstoff, der nach einer direkten intensiven Vermahlung beseitigt werden muss. Eine nachträgliche Reinigung durch das Säuregemisch hat aber möglicherweise eine Reagglomeration zur Folge.

4.4.2 Vermahlung von mikrometerdickem Diamantfilm

Während die Vermahlung von ultrananokristallinem Diamantfilm nur eine Desaggregation darstellt, ist die Vermahlung von mikrometerdicken Diamantfilmen eine „echte Vermahlung“, da die Gitterstruktur größerer Kristallite aufgebrochen werden muss. Ein erstes Ziel ist die Vermahlung eines 2 Mikrometer dicken CVD-Diamantfilms mit Si-V Zentren bis zu einer Größe von ca. 60 nm, wobei die Fluoreszenzeigenschaft nicht verloren gehen soll (s. Abb. 78). Der Film wurde von *rhoBest* bereitgestellt.

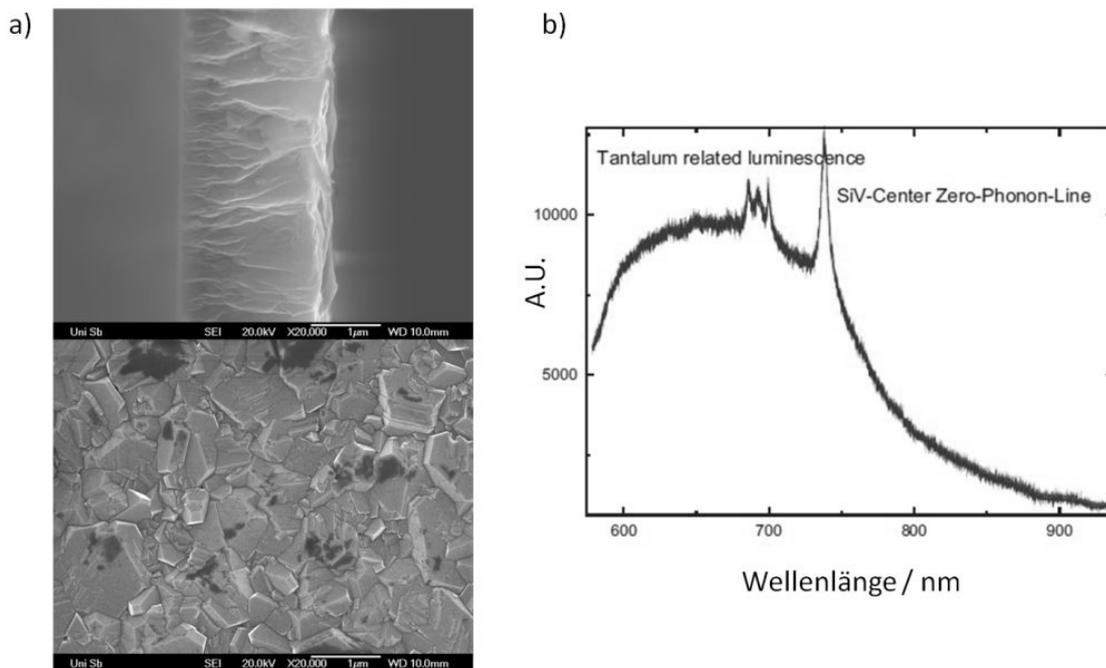


Abbildung 78: SEM-Aufnahme (a) und Fluoreszenzspektrum (b) des mikrometer polykristallinen Diamantfilms. (mit freundlicher Genehmigung von *J. Schmauch* und *E. Neu* aus der Gruppe *Prof. Dr. C. Becher* von Universität des Saarlandes)

Der Vermahlungsprozess verläuft analog wie beim ultrananokristallinen Diamantfilm. Zur nachfolgenden Reinigung wurde der gemahlene Nanodiamant aber zunächst mit einer Mischung von konz. Schwefel, konz. Salpetersäure und konz. Perchlorsäure über Nacht bei 85 °C behandelt. Im Anschluss wurde die Probe zusätzlich mit konz. KOH gereinigt, um den möglichen Abrieb von ZrO_2 zu entfernen. Der Rückstand war ein hellgrauer Feststoff. Aus dem Überstand wurde nach Gradienten-Zentrifugation

ein hellbraunes Kolloid erhalten. Im Vergleich zu den bisher vorgestellten Nanodiamanten, welche ebenso behandelt wurden, kann die außergewöhnlich helle Farbe in diesem Fall auf verschiedene Gründe zurückzuführen sein. Im Gegensatz zu anderen Nanodiamanten haben sie einen geringeren sp^2 -Kohlenstoffanteil und die Partikel sind größer. Daher besteht aber auch eine große Schwierigkeit in dem Differenzieren zwischen Diamant und ZrO_2 mit bloßen Augen. Die kolloidale Lösung wurde mittels AFM, REM, HRTEM, EDX und Fluoreszenzspektroskopie untersucht (s. Abb. 79).

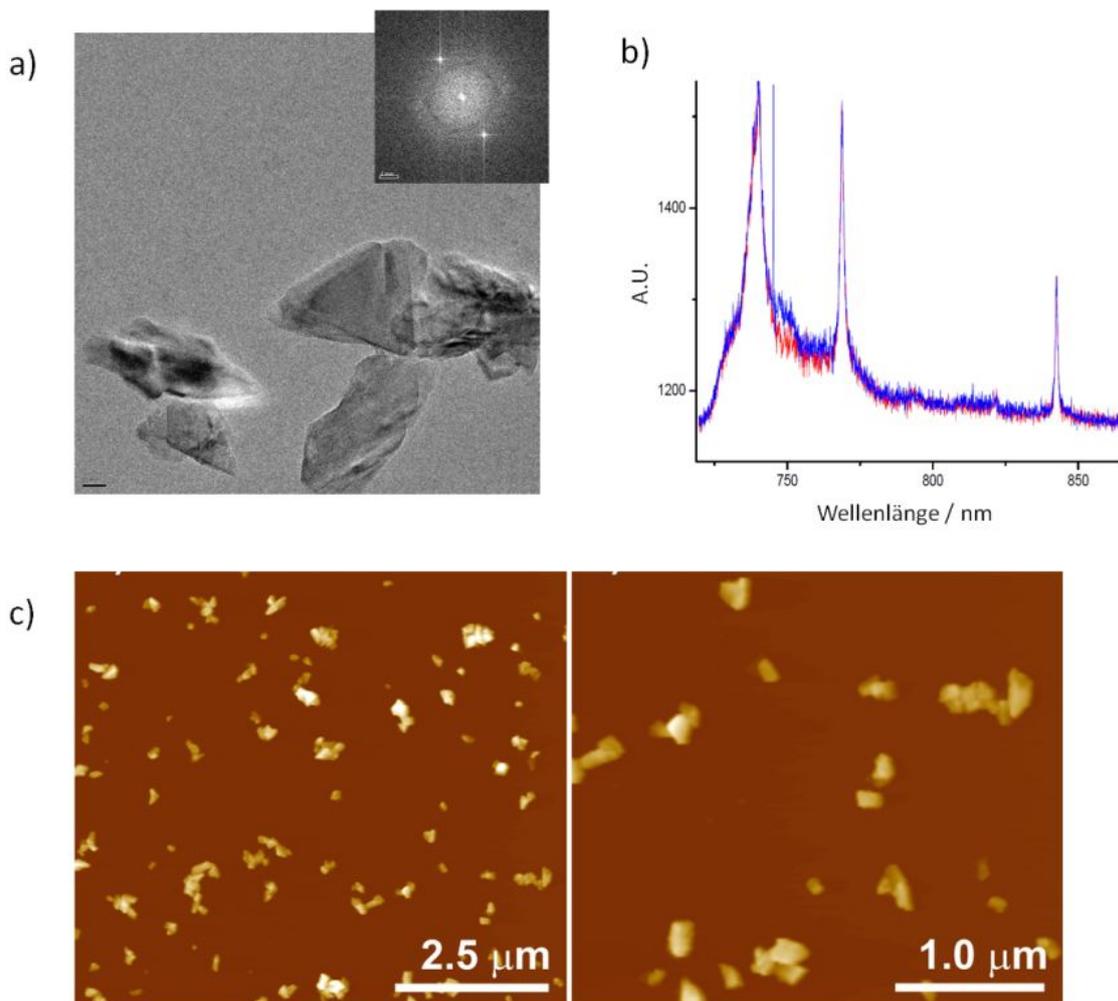


Abbildung 79: Die Charakterisierung der Kolloidalen Lösung, welche nach Vermahlung von Mikrometer polykristallinen Diamantfilms erhalten wurde. HRTEM-Aufnahme (a) (Maßstab: 10 nm), Fluoreszenzspektrum (b) sowie AFM- Aufnahme. (Die AFM-Bilder und Fluoreszenzspektrum wurden jeweils von Dr. V. Stepanenko und E. Neu aufgenommen.)

Das AFM-Bild zeigt, dass die Partikelgröße des Kolloids zwischen 50 und 200 nm liegt und es ein relativ gutes Desagglomerationsverhalten besitzt. Diese fein verteilten

Partikel wurden durch HRTEM als Diamant bestätigt. Auf der HRTEM-Aufnahme sind die Facetten des Nanodiamants deutlich erkennbar. REM-Messungen lassen erkennen, dass die Nanopartikel vielfältige Formen aufweisen. Bei einem großen Teil sind die Kanten relativ gerade, als wäre die Schicht hier entlang einer Gittterebende oder ähnlichem gebrochen. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu einer früheren Vermutung, dass beim BASD Verfahren eher sphärische Partikel erhalten werden. Die Fluoreszenzspektrum zeigt ein sehr schönes Spektrum des SiV-Zentrums und einer vibronischen Seitenbande, welche sehr schmal ist.

Der Erhalt der Sondereigenschaften im gemahlene Nanodiamanten zeigt die prinzipielle Anwendbarkeit des Top-down Ansatzes für die Herstellung nanoskaliger Diamantpartikel aus CVD-Diamantfilmen.

4.4.3 Vermahlung eines millimeterdicken Diamantfilm

Hier sollte ein CVD-Film mit einer Dicke von ~ 1.00 mm. zur Herstellung vom Nanodiamant verwendet werden, der von *Element SIX* zur Verfügung gestellt wurde. In den Mahlprozessen des vorigen Kapitels wurden hauptsächlich ZrO_2 -Beads mit $50 \mu m$ Durchmesser als Mahlkörper verwendet, die im Vergleich zu millimeterdicken Diamantfilmen aber relativ klein sind. Durch BASD-Verfahren lässt sich der millimeterdicke Diamantfilm nicht desagglomerieren. Eine Mikronisation der Diamantfilme durch Vermahlung begünstigt den weiteren Ansatz mit BASD-Verfahren, weshalb die Wahl auf die Arbeit mit der Vibrationsmühle fiel. Der Erfolg der Vermahlung hängt sehr stark von den gewählten Mahlparametern ab. Dazu gehören die Größe der Mahlkugeln, das Mengenverhältnis von Mahlgut zu Mahlkugeln, das Lösungsmittel sowie bei Schwingungsfrequenz der Mühle und Mahldauer. Ist das Mahlgut nicht nur härter, sondern auch größer als die Mahlkörper, erhöht sich der Abrieb der Mahlkörper stark, die Vermahlung des Mahlguts gestaltet sich sehr uneffizient. Im Fall der Vermahlung von Diamantfilm werden die Mahlbecher und Mahlkörper aus gehärtetem Stahl gewählt.

Bei der Vermahlung wurde eine Kombination von Stahlkugeln verschiedener Größen eingesetzt (s. Abb. 80). Dies erhöht zwar den Abrieb des Mahlkörpers, minimiert aber

die leeren Mahlräume und erhöht die Abstoßfrequenz der Mahlkörper. Daher wird die Pulverisierung effizienter, was Zeit und Reinigungsschritte spart. Die Kombination der Größen hängt allerdings von dem Mahlgut und der Zielgröße ab.

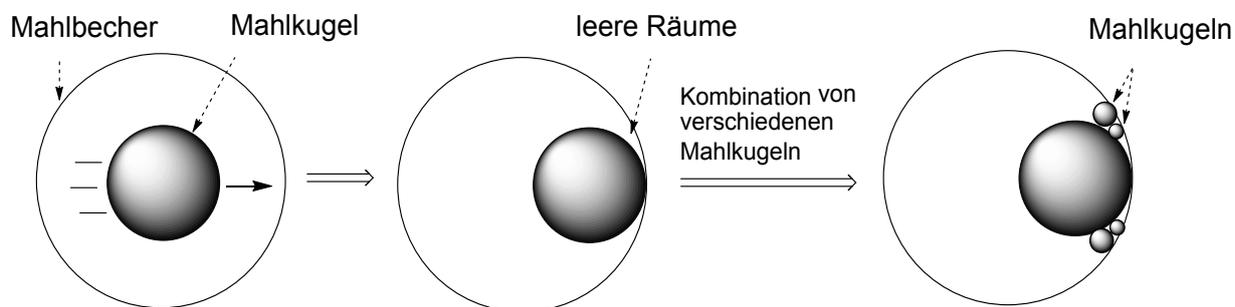


Abbildung 80: Schematische Darstellung der Effizienz einer Vermahlung mit von Mahlkugeln unterschiedlicher Größe.

Mit einer Kombination von einer Kugel mit 15 mm und sechs Kugeln mit 5 mm Durchmesser wurde der Millimeterdiamantfilm 8 h in DMSO gemahlen. Mikrodiamanten können möglicherweise bedingt durch ihre Härte in den Mahlbecher und die Mahlkugeln eindringen und es baut sich nach Erreichen eines Gleichgewichts quasi eine Schutzschicht auf. Nach Reinigung durch konz. HCl wird der restliche Rückstand in DMSO mit BASD behandelt. Die Reinigung nach der BASD-Behandlung ist mühsam. Die möglichen Verunreinigungen stammen vom Stahlmahlbecher und den Stahlmahlkugeln, der Sonotrode und den Mahlbeads. Daher wurde zunächst mit heißer konz. Säuremischung (HNO_3 , H_2SO_4 und HClO_4 1:1:1) behandelt. Danach wurden die schwereren ZrO_2 -Beads (große Mikropartikel) abdekantiert. Die feine Suspension wurde dann mit 20 N NaOH behandelt. Der Rückstand ist ein hellgrauer Feststoff. Aus dem Überstand wurden nach Gradienten-Zentrifugation ein hellbraunes Kolloid erhalten.

Das Pulver wurde mittels Elementaranalyse und XRD untersucht (s. Abb.81). Die Kolloidale Lösung wurde mittels HRTEM (s. Abb.82) und DLS untersucht.

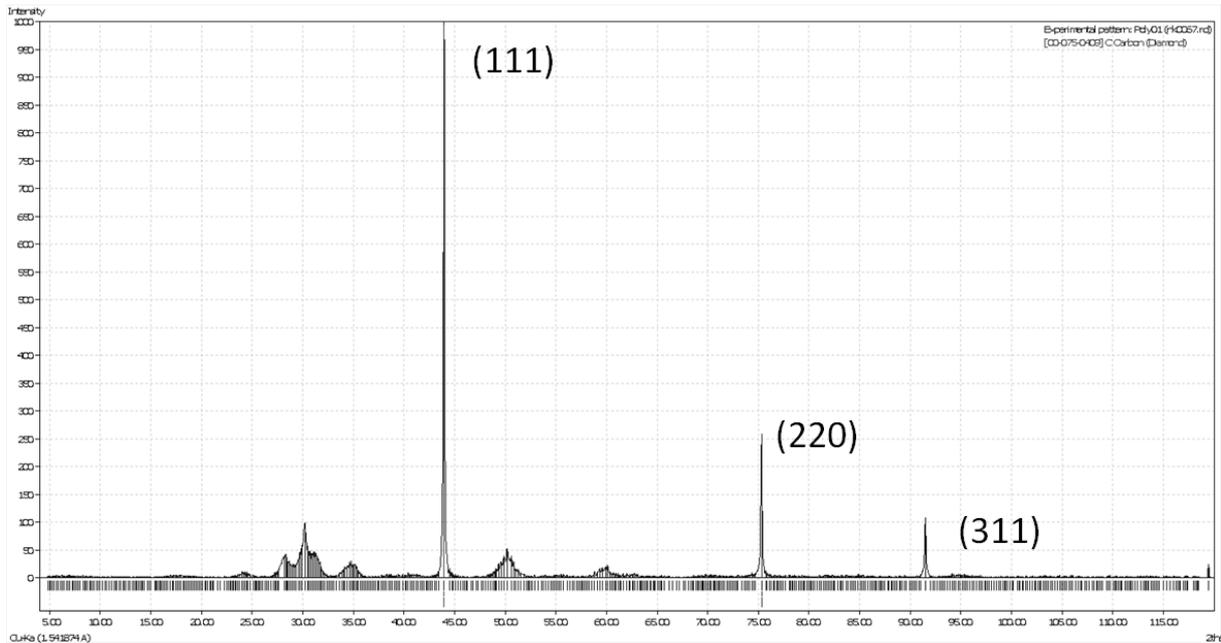


Abbildung 81: XRD-Spektrogramm der kolloidalen Lösung, die nach Vermahlung des millimeterdicken polykristallinen Diamantfilms erhalten wurde.

Die XRD-Analyse des hellgrauen Feststoffs zeigt, dass dieser aus Diamant besteht, aber durch Abrieb der Mahlbeads ZrO_2 verunreinigt ist. Im Beugungsspektrum finden sich charakteristische Peaks für die (111)-, (220), und (311)-Ebenen eines Gitters vom Diamanttyp bei $2\theta = 43,9^\circ$, $75,3^\circ$ und $91,5^\circ$. Das Signal der (002)-Ebene des Graphits wird bei $2\theta \sim 26^\circ$ nicht beobachtet. Allerdings ist es möglich, dass die starke Säuremischung den eventuell entstandenen Graphit oxidiert. Aber eine starke Umwandlung zu Graphit nach dieser Behandlung mit hoher Energie ist nicht eingetrete. Aus der Halbwertsbreite der Bragg-Peaks lässt sich mit Hilfe der Scherrer-Gleichung die Partikelgröße auf einen Wert zwischen 51 nm und 63 nm ermitteln, jedoch ist anzunehmen, dass die Teilchengrößevertelung dieses Pulvers sehr breit ist. Teilweise größere Diamantpartikel beeinflussen diese Abschätzung. Es ist bekannt, dass die Scherrer-Gleichung für eine Kristallgröße von kleiner 100 nm gültig ist. Die Intensitätsverhältnisse der Signale zeigen, dass die Werte zwischen makroskopischem Diamant und Nanodiamant liegen (s. Tab. 3).

Tabelle 3: Signalintensität der Röntgenbeugungsreflexe von makroskopischem Diamant, Nanodiamant und vermahltem Diamant.

Gitterebene	(111)	(220)	(311)
2θ im Grad	43,9	75,3	91,5
Markoskopischer Diamant	44%	22%	18%
Nanodiamant	85%	14%	0,5%
Vermahlter Diamant	74%	18%	8%

Allerdings würden kleinere Nanodiamanten, die fast ausschließlich 10 nm groß sind, bei der direkten Beobachtung mittels HRTEM gefunden (s. Abb. 81). Ähnlich wie beim gemahlten Mikrodiamantfilm wurden Nanodiamanten mit scharfen Kanten beobachtet, während der Abrieb aus dem ZrO₂ eher ausgeprägt kugelförmig beobachtet wurde.

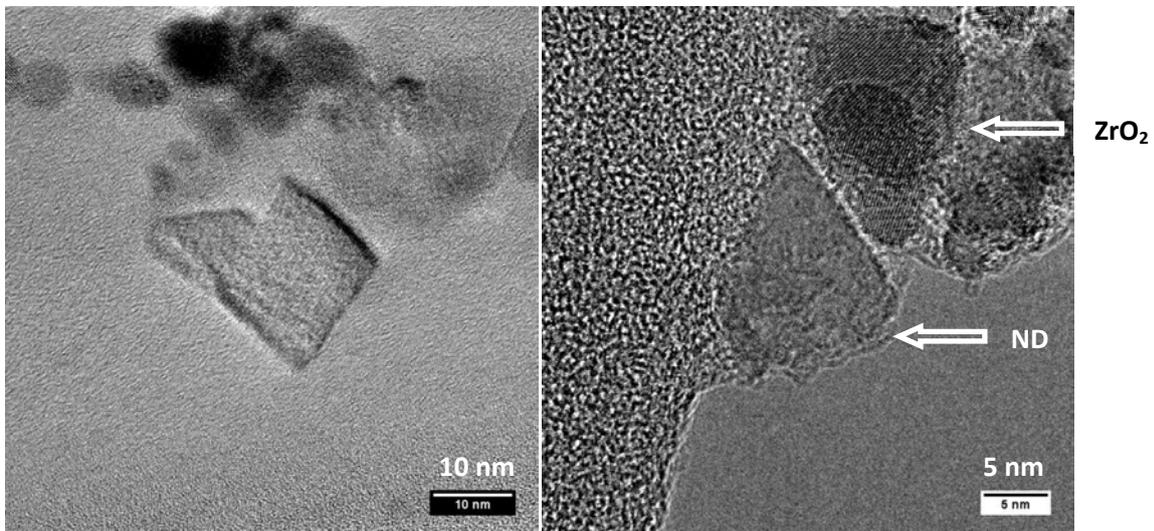


Abbildung 82: HRTEM-Aufnahme des vermahleneen millimeterdicken Diamantfilme.

Tabelle 4: Charakteristisches Signal des ZrO_2 und die durch die Scherrer Gleichung abgeschätzten Partikelgrößen.

Gitterebene	(111)	(200)	(311)	(222)
2θ im Grad	30,2	35,1	50,2	60
Halbwertsbreite	0,40	0,60	0,63	0,26
Teilchengröße	21 nm	14 nm	14 nm	36 nm

Zusammen mit den Diamanten werden die Signale von ZrO_2 beobachtet (s. Tab. 4). Eine deutlich vergrößerte Halbwertsbreite weist darauf hin, dass die durch den Abrieb verursachten Verunreinigungen deutlich viel kleiner als der gemahlene Diamant sind. Die Elementaranalyse weist auch auf eine deutliche Verunreinigung des Feststoffs hin. Sowie bei der direkten Beobachtung mittels HRTEM wurde Nano- ZrO_2 mit einer Größe von ~ 5 nm bei dem Probe nach Zentrifugation und Behandlung mit starker Base und Phosphorsäure weiterhin gefunden.

Die vorigen drei Beispiele zeigen den Erfolg der Herstellung von Nanodiamanten aus CVD Diamantfilmen. Es besteht die Möglichkeit, die Nanopartikel durch einen Top-down Ansatz effektiv zu erzeugen. Allerdings hängt die Entscheidung für das optimale Desagglomerationsverfahren von den Eigenschaften und Anwendung des Ausgangsmaterials ab. Abb. 83 stellt das Flussdiagramm des Prozesses dar.

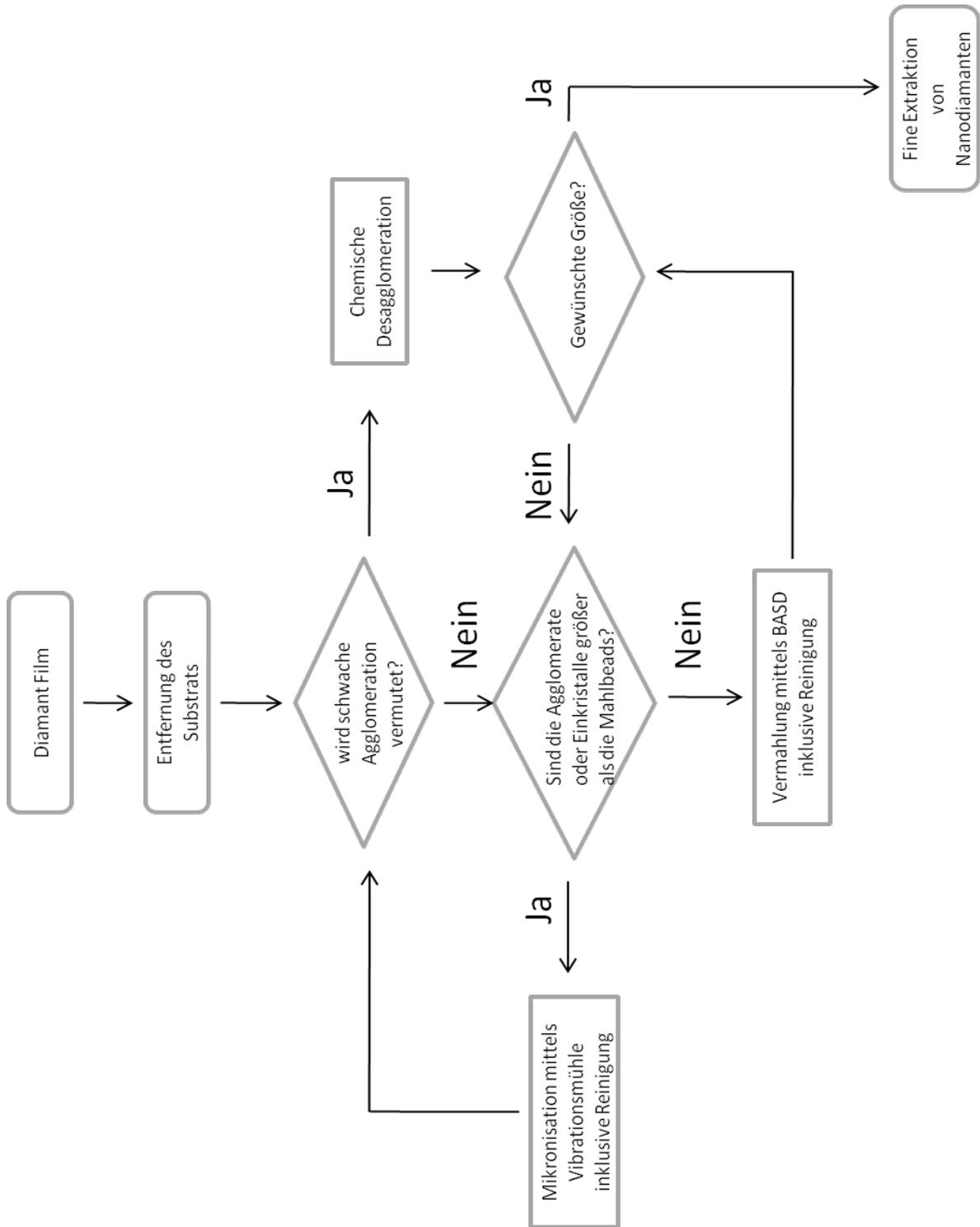


Abbildung 83: Flussdiagramm des Top-down Ansatzes für die Herstellung von Nanodiamant.

4.4.4 Vermahlung eines YAG Einkristalls

Um die Breite Anwendbarkeit der entwickelten Methode zu demonstrieren, werde ein YAG-Einkristall vermahlen, der von Gruppe *Prof. Dr. Wrachtrup* von der Universität Stuttgart zur Verfügung gestellt wurde. Bei der Vermahlung eines etwa Zentimeter großen YAG-Einkristalls (Yttrium-Aluminium-Granat), welcher eine Mohshärte von 8 bis 8,5 besitzt, ist die erste Aufgabe die Mikronisation, die in dieser Studie mittels Vibrationsmühle erzielt wurde. Eine Vermahlung mit der Vibrationsmühle hat ergeben, dass die YAG-Einkristalle zu Partikeln im Submikrobereich zerkleinert wurden (s. Tab. 5). Das erhaltene Pulver wurde mittels XRD als sauberes Produkt nachgewiesen.

Tabelle 5: Pulverisierung des YAG Einkristalls mittels Viberationsmühle mit verschiedenen Parametern

Variante	Anzahl der Mahlkugeln	Lösungsmittelvolumen / EtOH	Mahlzeit [h]	Partikelgrößenverteilung [nm]		
				10%	50%	90%
A	21 * 5 mm	2 ml	1	9453	11243	13446
B	21 * 5 mm	3 ml	6	191	2575	3402
C	21 * 5 mm	3 ml	26	198	301	3166
D	21 * 5 mm	3 ml	41	138	185	292
E	1 * 15 mm + 6 * 5 mm	3 ml	6	295	385	3920

„Nano milling“ von YAG-Einkristallen wurde ebenfalls getestet. Drei Varianten wurden durchgeführt.

1. BASD Verfahren, Mikrodiamanten als Vermahlungsmaterial
2. Vibrationsmühle unter Einsatz von einer Mischung von Mahlkugeln und Mikrodiamanten
3. BASD Verfahren, Nanodiamanten als Vermahlungsmaterial

Bei Variante I wurde statt ZrO_2 Mikrodiamant (80-90 μm) als Mahlbeads verwendet. Hierbei war das Ultraschallhorn allerdings innerhalb von 1 h extrem stark abgenutzt. Nach Reinigung durch konz. HCl wurde ein graues Pulver erhalten. Statt Submikropartikel wurden kleine Partikel jedoch nicht nachgewiesen.

In Variante II kommt eine Kombination von kugelförmigen Mahlkörpern aus gehärtetem Stahl und Mikrodiamanten zum Einsatz. In diesem Fall tritt vermutlich auch ein Schereffekt ähnlich wie bei der „*stirred beads mill*“ auf. Hierbei kam es allerdings zu starker Verunreinigung, da die kleinen Mikromahlkörper während des Stoßes mit den größeren Mahlkörper zerstört wurden, weshalb nach Vermahlung der Mikrodiamant ebenfalls völlig zerstört war. Eine Separation von Diamant- und YAG-Partikeln war durch Säurebehandlung und Abzentrifugieren nicht möglich. Eine letzte Option ist die Verbrennung des Diamanten. Die XRD-Messung zeigt, dass die Verunreinigung durch Diamant nur bei sehr hohen Temperaturen entfernt wurde. STEM-Aufnahme und EDX-Messung zeigen, dass der YAG-Einkristall zu Partikeln unter 100 nm zerkleinert wurde.

Die dritte Variante hat einen anderen Ausgangspunkt zur Vermahlung. Frühere Versuche zur Vermahlung des Nanodiamanten zeigten, dass die Größe der Abriebpartikel in etwa gleich der Größe der Primärpartikel des Nanodiamanten ist. Die ZrO_2 -Verunreinigung hat bei der Vermahlung des Detonationsnanodiamanten eine Größe von 5 nm. Daraus resultiert die Frage, ob der Abrieb des YAG-Materials genau so groß wie der Nanodiamant, wenn eine Mischung aus YAG-Pulver und Nanodiamant mit Ultraschall behandelt wurde. Im Anschluss wurde der Nanodiamant bei 600 °C mit Luft oxidiert und entfernt. AFM-Messung zeigt, dass der YAG-Einkristall zu Partikeln unter 20 nm zerkleinert wurde.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Nanodiamant weist aufgrund seiner herausragenden mechanischen, optischen und biokompatiblen Eigenschaften ein enormes Potential auf. Für eine erfolgreiche Anwendung muss dieser jedoch zunächst desagglomeriert und an seiner Oberfläche funktionalisiert werden. In dieser Arbeit werden zwei unterschiedlichen Methoden zur Deagglomeration und Oberflächenfunktionalisierung vorgestellt.

Im ersten Teil (Kapitel 4.1) wird die thermochemische Methode beschrieben, um den ungewöhnlich stark agglomerierten Detonationsnanodiamant zu deagglomerieren. Dabei wird die Strategie verfolgt, den Nanodiamant erst durch eine thermische Behandlung im Vakuum die vorhandenen Oberflächengruppe zu entfernen, π -Bindungen zu etablieren und dann dessen Oberfläche durch kovalente Bindungen zu modifizieren.

Das themische Ausheizen der Oberfläche im Vakuum stellt eine Vorbehandlung dar; sie dient sowohl zur Oberflächenhomogenisierung als auch zum Aufbrechen der „harten“ Agglomerate. Während dieser Behandlung scheint eine Umwandlung von „harten“ zu „weichen“ Agglomeraten stattzufinden. Um diese „weiche“ Agglomeration weiter aufzubrechen, werden ausgewählte chemische Modifizierungen durchgeführt, die gleichzeitig auch die gewünschten funktionellen Gruppen einführen (s. Abb. 84). Die chemische Modifizierungsarbeit basiert dabei auf den Kenntnissen der Fulleren- und Kohlenstoff-Nanoröhren-Chemie und die Produkte werden mittels IR, TGA, Zetapotential und DLS charakterisiert. Es wurde zunächst eine Säure- und Basebehandlung durchgeführt. Im Gegensatz zum kommerziell erhältlichen Nanodiamanten besaßen die so behandelten Nanodiamanten eine höhere Dispergierbarkeit und Teilchengrößen bis zu 40 nm in Wasser. Die Reaktion von Organo-Lithium-Verbindungen sowie Benzoylperoxid mit oberflächengraphitisierten Nanodiamanten verbessert ihre Dispergierbarkeit und Desagglomeration in aprotischen Lösungsmitteln. Dies ermöglicht die homogene Einbindung solcher Materialien in eine nicht-hydrophile Matrix und eine bessere Dispergierbarkeit in unpolaren Medien.

Weiterhin wird ein neuer Ansatz für die Funktionalisierung von oberflächengraphitiertem Nanodiamant demonstriert: die Knüpfung einer C-C-Bindung mit Hilfe eines Diazoniumsalzes. Diese umweltfreundliche Reaktion besitzt einen bedeutenden Vorteil, da sie auch in wässriger Umgebung abläuft. Eine Wasserfreie Bedingungen bei Reaktionen mit Nanodiamant zu erreichen, erweist sich als schwierig, weil ND eine hohe Affinität zu Wasser besitzt. Die C-C-Bindung wird zwischen dem Nanodiamant und einer Phenylgruppe gebildet und ermöglicht je nach Wahl des Aryldiazoniumsalzes eine deutliche Verbesserung der Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln oder Wasser und physiologischen Pufferlösungen. Die Herstellung von stabilen kolloidalen Lösungen mit einer Löslichkeit von 0,6 mg Nanodiamant mit COOH-Gruppen **28** in 1 ml PBS-Puffer ist ein wichtiger Schritt für zukünftige biomedizinische Anwendungen des Nanodiamanten.

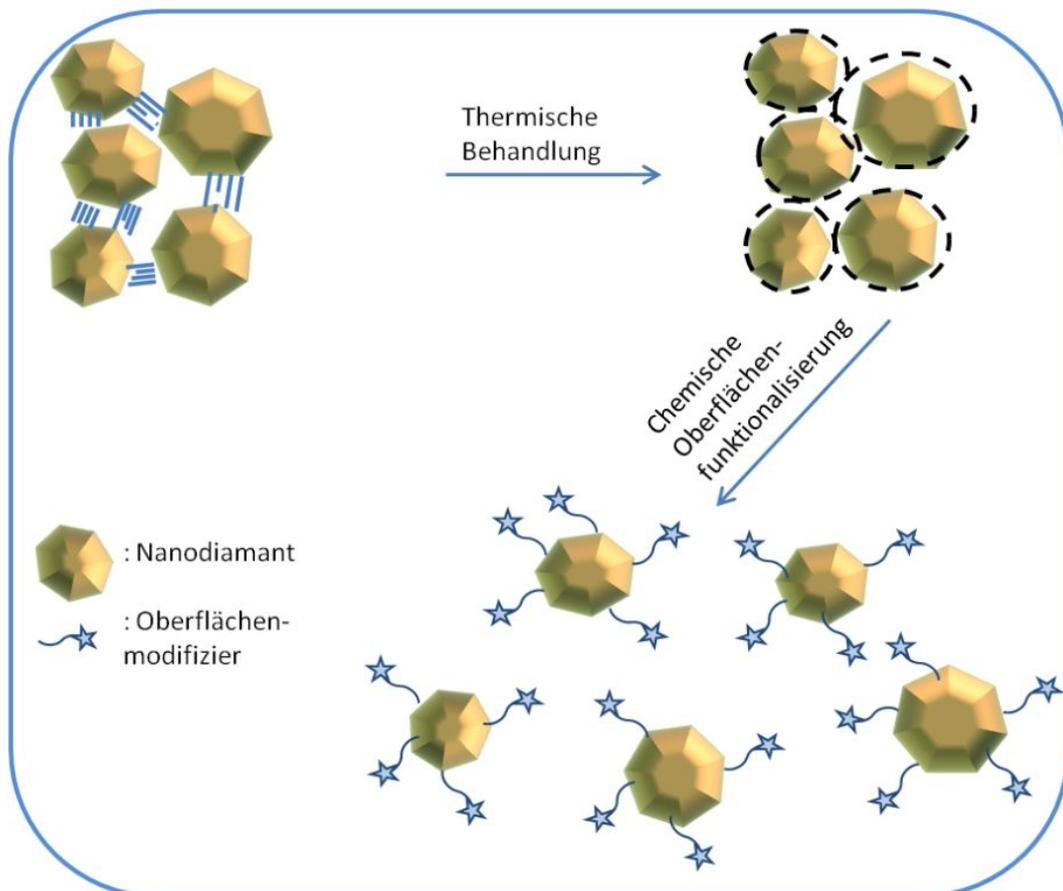


Abbildung 84: Schematische Darstellung der thermochemischen Deagglomeration.

Ungeklärt ist jedoch noch, wie sich der Anteil des sp^2 Kohlenstoffs in Nanodiamant auf dessen mechanische, elektronische und spektroskopische Eigenschaften auswirkt. Ebenfalls ungewiss ist die Beeinflussung der Biokompatibilität bei oberflächen-graphitisiertem Nanodiamanten. Die genauere Bestimmung des Anteils von sp^2 -Kohlenstoff am Nanodiamant und entsprechende Herstellungsmethoden werden auch in Zukunft eine wichtige Rolle spielen.

Im zweiten Teil (Kapitel 4.2) wird eine mechanochemische Methode für die Desagglomeration und Oberflächenfunktionalisierung vorgestellt. Dabei wird ein völlig neuer Ansatz (BASD-Verfahren) entwickelt. Die Ultraschallbehandlung in Kombination mit zusätzlichen Mikrokeramikpartikeln eignet sich hervorragend, um Nanodiamantagglomerate aufzubrechen. Dies beruht hauptsächlich auf der Eigenschaft der Mikrokeramikpartikel (Beads), Energie aus der Ultraschallbestrahlung effizient in das System einzubringen.

Zwei unterschiedliche Reaktionen mit zwei unterschiedlichen Nanodiamantsorten werden getestet: Eine einfache Kondensationsreaktion durch Silanisierung und eine Radikalreaktion über das Diazoniumsalz. Um festzustellen, ob das BASD-Verfahren die Reaktionen beeinflusst, wird eine Ultraschallbehandlung ohne Beads (BLS) und magnetisches Rühren bei RT (MS) als Vergleich herangezogen. Allerdings hängt die Effektivität der Arylierung von der Anzahl der Doppelbindungen auf der Nanodiamantoberfläche ab. Deshalb wird neben der kontrollierten Oberflächengraphitisierung durch thermische Behandlung auch eine Oberflächengraphitisierung durch mechanische Behandlung (BASD) erprobt. Die positiven Ergebnisse des BASD-Verfahrens für beide Nanodiamant-Materialien bei der Silanisierung und Arylierung sind auf die außerordentliche mechanische Behandlung durch BASD zurückzuführen. Sowohl der Detonationsnanodiamant als auch der HTHP-Nanodiamant können kolloidale Lösungen mit oberflächenfunktionalisierten Primärpartikeln bilden. Sie werden mittels IR, TGA, Zetapotential, DLS und HRTEM charakterisiert. Der höhere Funktionalisierungsgrad durch BASD ist durch eine *in situ*-Desagglomeration und Oberflächenfunktionalisierung zu erklären. Dabei wird die Oberfläche der Primärpartikel immer wieder sofort nach ihrer Freilegung funktionalisiert (s. Abb. 85). Dadurch wird die Herstellung eines transparenten PMMA-Nanodiamant-Nanokomposits ermöglicht.

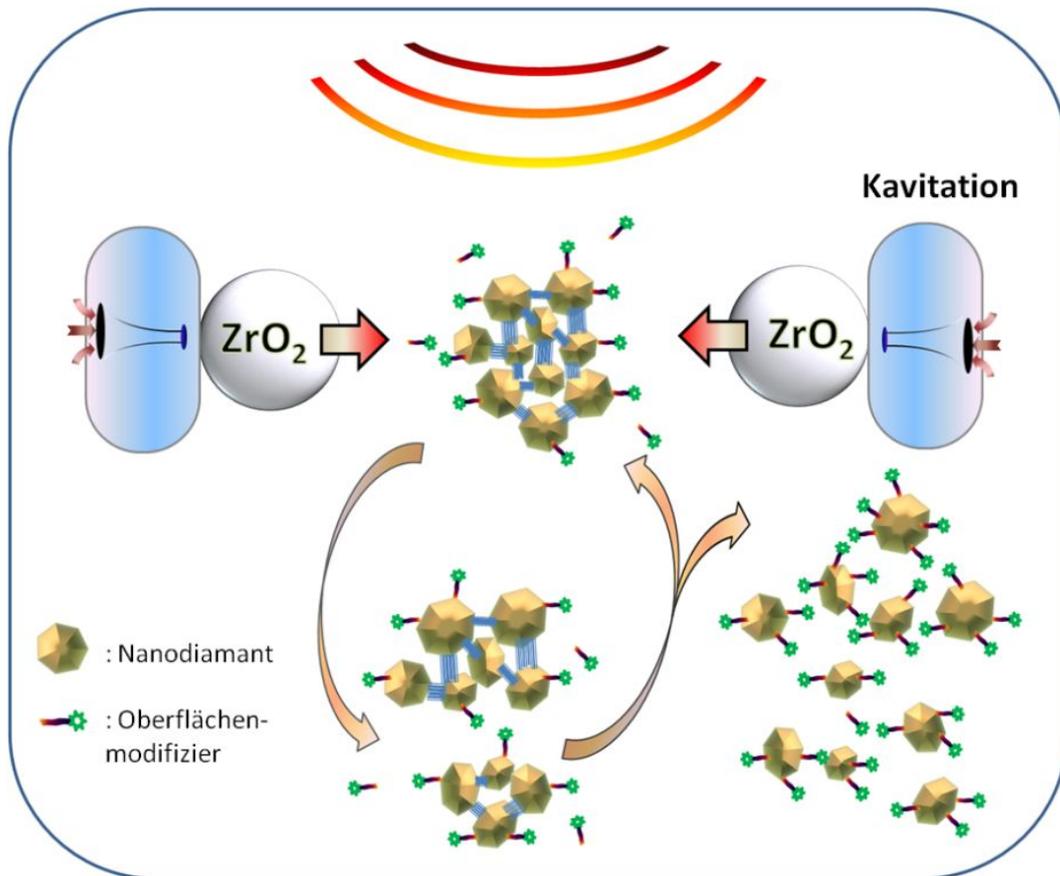


Abbildung 85: Schematische Darstellung der *in situ*-Desagglomeration und Oberflächenfunktionalisierung des Nanodiamanten.

Allerdings sollten gewisse Nachteile des BASD-Verfahrens, wie Kontaminationen durch die Beads und Sonotroden-Fragmente oder –schäden ebenfalls berücksichtigt werden. Daher fällt der Wahl der Mahlkörper und deren Reinigung in zukünftigen Arbeiten eine besondere Bedeutung zu. Außerdem bietet die neue Entdeckung zur Reaktivität des mechanisch oberflächengraphitisierten Nanodiamanten eine attraktive Forschungsmöglichkeit zur Oberflächenfunktionalisierung des durch die Rührwerk-kugelmühle deagglomerierten Nanodiamanten.

In weiteren Experimenten (Kapitel 4.3) kann gezeigt werden, dass sich die zuerst vorgestellte thermochemische Methode auch eignet, um aus fluoreszierenden NV-Nanodiamant kolloidalen NV-Nanodiamant mit funktionellen Gruppen herzustellen. Allerdings wird in vergleichenden Versuchen festgestellt, dass der sp²-Kohlenstoff-

Anteil die spektroskopischen Eigenschaften des ND beeinflusst. Es zeigt nur die Probe **43** mit geringem sp^2 -Kohlenstoffanteil eine Fluoreszenz.

Der letzte Teil (Kapitel 4.4) der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von Nanodiamanten aus Diamantfilmen mit Hilfe des Top-down Ansatzes, da der gezielte und kontrollierte Aufbau der Gitterstruktur des Diamanten sowie die kontrollierte Einführung bisher nur durch CVD oder Ionenimplantationstechnik möglich ist. Basierend auf der Kenntnis der Deagglomeration von Nanodiamant, werden die in dieser Arbeit entwickelten Methoden mit drei unterschiedlichen Diamantfilmen durchgeführt. Mittels DLS, AFM und HRTEM sowie Fluoreszenzspektroskopie speziell für den SiV-Diamantfilm wird der Erfolg der Experimente gezeigt. Eine starke Oberflächengraphitisierung nach dieser mechanischen Behandlung mit hoher Energie fand nicht statt. Die Beibehaltung der Fluoreszenzeigenschaft des Nanodiamanten nach der Vermahlung eröffnet neue Wege zur Herstellung von spezifisch dotierten Nanodiamanten.

6 Summary and Outlook

Nanodiamond exhibits an enormous potential due to its outstanding mechanical, optical and biocompatible properties. However, a successful application must begin with deagglomerated and functionalized particles. In this study, two different methods for deagglomeration and surface functionalization are introduced.

The first part (chapter 4.1) deals with a thermochemical method for deagglomeration of unusual tight agglomerated detonation nanodiamond. Thereby, a new strategy is developed, in which the nanodiamond is partially graphitized by annealing in vacuum in order to remove the present surface groups and establish π -Bonds, followed by surface-modification through covalent grafting.

The annealing in vacuum is a pre-treatment; it is useful not only for surface homogenization but also for breaking of the "hard" agglomerates. During this procedure, a conversion of "hard" to "soft" agglomerates seems to take place. In order to further break this „soft“ agglomeration, selected chemical modifications are carried out, which simultaneously insert the desired functional groups (figure. 86). The chemical modification is based on the knowledge of the fullerene and carbon nanotube-chemistry and is characterized by IR, TGA, DLS and zeta potential. Initially an acid and base treatment was performed. Unlike the commercially available nanodiamonds the nanodiamonds, which are treated as described above have a higher dispersibility and particle sizes down to 40 nm in water. The reaction of organo-lithium compounds and benzoyl peroxide with thermally annealed nanodiamonds improves their dispersibility and de-agglomeration in aprotic solvents. This allows the homogeneous integration of such materials in a non-hydrophilic matrix and better dispersibility in non-polar media. Furthermore, a new approach to the functionalization of annealed nanodiamond is demonstrated: the formation of C-C bonds via diazonium salts. These environmentally friendly reaction exhibits a significant advantage, because it is carried out in water. To achieve anhydrous conditions for nanodiamond reactions turns out to be difficult to achieve, because ND has a high affinity to water. The C-C bond is for-

med between the nanodiamond and a phenyl group and allows a significant improvement of the dispersibility in organic solvents or water and physiological buffer solutions depending on the choice of the aryldiazonium salt. The preparation of stable colloidal solutions with a solubility of 0.6 mg of nanodiamond with COOH-groups 28 in 1 ml PBS-buffer is an important step to future biomedical applications of nanodiamonds.

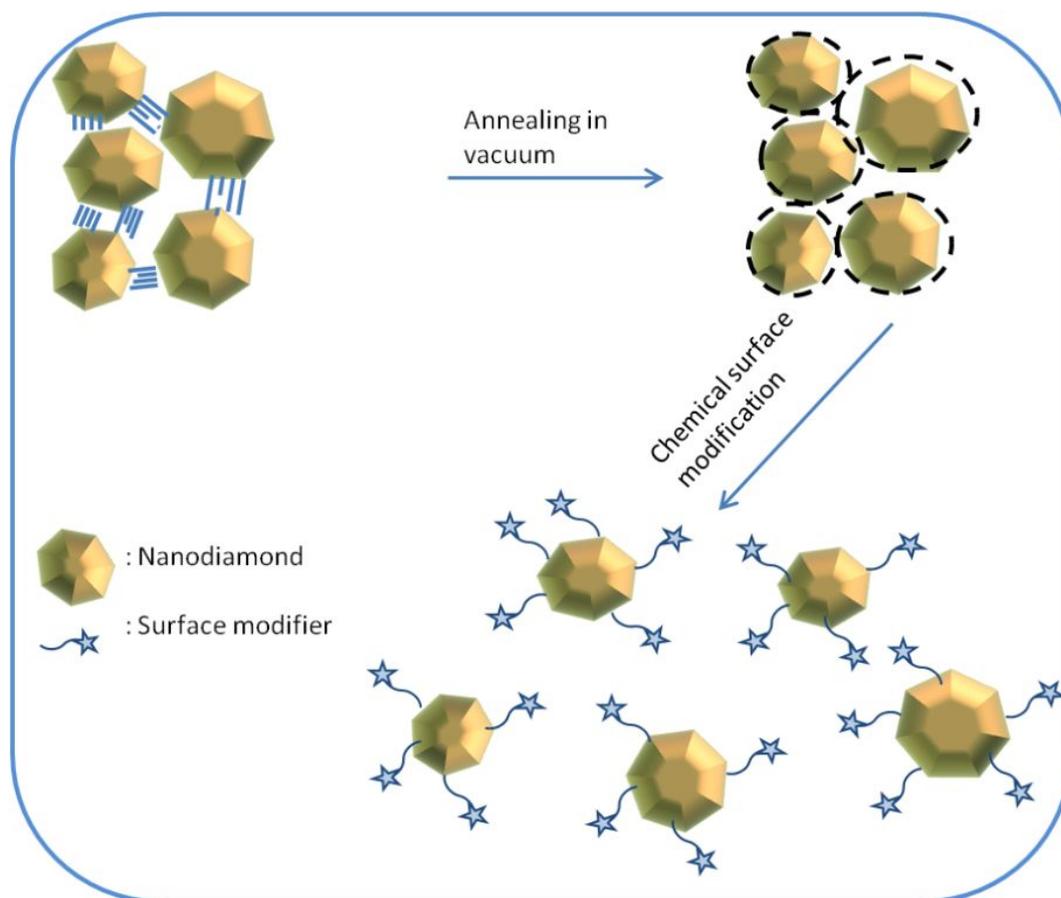


Figure 86: Illustration of thermochemical de-agglomeration of nanodiamond.

However, it is still unclear, how the percentage of sp^2 -carbon in nanodiamond affects the mechanical, electronic and spectroscopic properties. Also uncertain is the influence on the biocompatibility of annealed nanodiamonds. More accurate determination of the presence of sp^2 -carbon on nanodiamond and the corresponding production methods will continue to play an important role.

In the second part (chapter 4.2), a mechanochemical method for the de-agglomeration and surface functionalization is presented. A completely new approach (BASD method) is developed. Ultrasonic treatment in combination with additional micro-ceramic particles is excellently suited for breaking up agglomerates of nanodiamond. Mainly, this is based on the properties of ceramic micro-particles (beads) to transfer the energy from the ultrasonic irradiation into the system effectively.

Two different reactions with two different types of nanodiamond are tested: A simple condensation reaction by silanization and a radical reaction of the diazonium salt. To determine whether the BASD technique influences the reactions, ultrasound treatment without beads (BLS) and magnet stirring at RT (MS) is used as a comparison. However, the efficiency of the arylation depends on the number of double bonds on the nanodiamond surface. Therefore, surface graphitization is tested not only via controlled thermal annealing but also by mechanical treatment (BASD). The positive results of the BASD technique for both diamond nanomaterials in the silanization and arylation can be attributed to the extraordinary mechanical treatment by BASD. Both the detonation nanodiamond and the HTHP-nanodiamond can form colloidal solutions with surface-functionalized primary particles.

They are characterized by IR, TGA, zeta potential, DLS and HRTEM. The higher surface loading by BASD could be explained by an *in situ* de-agglomeration and surface functionalization. The surface of the primary particle is repeatedly functionalized immediately after their exposure (figure 87). This enables the production of a transparent PMMA/nanodiamond nanocomposite.

However, certain disadvantages of the BASD process should also be considered, such as contamination by the beads and sonotrode-fragments or -damage. Therefore the choice of milling beads and their purification is particularly important in future work. Further the discovery of the reactivity of the mechanical surface graphitized nanodiamonds offers an attractive research opportunity on surface modification of deagglomerated nanodiamond by stirred beads milling.

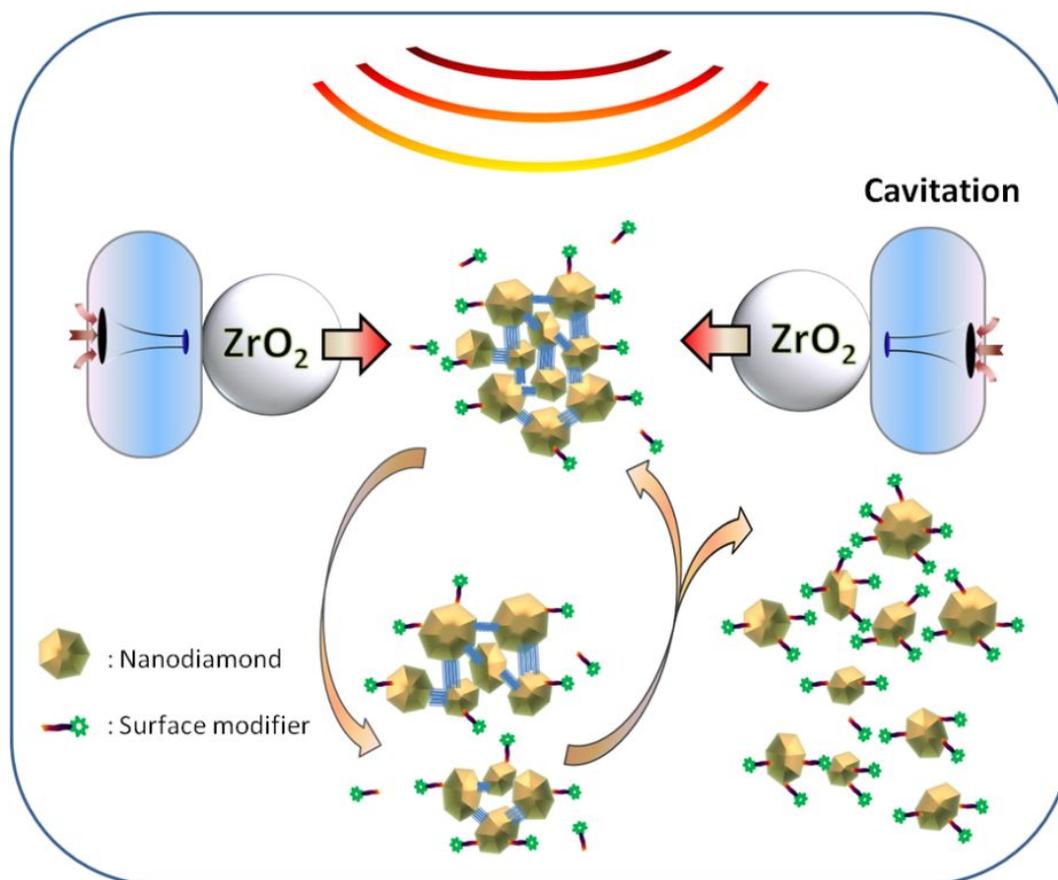


Figure 87: Illustration of in situ de-agglomeration and surface modification of nanodiamond.

Further experiments (section 4.3) show that the first presented thermochemical method is also suitable for production of colloidal nanodiamond with functional groups from fluorescent NV-nanodiamond. However, it has been exhibited in comparative experiments that the sp²-carbon content influences the spectroscopic properties of the NV-nanodiamond. Only sample 43 with a low sp²-carbon content shows fluorescence.

In the last part (Chapter 4.4) of the present work, the production of nanodiamonds from diamond films by means of a top-down approach is described. So far, only the CVD production of diamond enables a direct access to a structured diamond material. Based on the knowledge of the de-agglomeration of nanodiamond, the methods, which are developed in this work, are carried out on three different diamond films. Via DLS, AFM and HRTEM, and fluorescence spectroscopy, especially for the SiV-

diamond film the success of the experiments is proved. A strong surface graphitization after this mechanical treatment with high energy doesn't take place. The retention of the fluorescence properties of nanodiamond after grinding opens a new way to prepare of specifically doped nanodiamond.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeits- und Messtechniken

7.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Chemikalien und Lösungsmittel

- Sämtliche verwendeten Chemikalien wurden kommerziell (von *Fluka* und *Aldrich / VWR*) erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.
- Sämtliche Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet und destilliert. Weiterhin wurde für Reaktionen und Reinigung der Nanodiamanten vollentsalztes Wasser (Ionentauscher) verwendet.

Diamanten

- Detonationsnanodiamant wurde von der *Gansu Lingyun Nano-Material Corp.* (Lanzhou, China) erworben.
- SYP-Nanodiamant wurde von *Van Moppes & Sons* (Genf, Schweiz) mit einer Teilchengröße von 0 bis 20 nm erworben. Weiterhin ist sie auch zur NV-Nanodiamant verarbeitet.
- Nanokristalliner Diamantfilm **A** wurde von Arbeitskreis *Prof. Dr. K. Haenen, Institute for Materials Research, Hasselt University* geliefert. Um das Silicium-Substrat zu entfernen, wurde dieser in KOH erhitzt. (Der Vorgang wurde von *Dr. V. Mortet* durchgeführt.)
- Silicium dotierter Mikrodiamantfilm **B** wurde von *rhoBest GmbH* geliefert. Um das Silicium-Substrat zu entfernen, wurde mit HF gereinigt.
- Millimeterdicken Diamantfilm **C** wurde von *Element SIX* geliefert.

- Mikrodiamant **D** wurde von Arbeitskreis *Prof. Dr. J. Wrachtrup* zur Verfügung gestellt.

Schutzgas

- Als Schutzgas wurde Stickstoff 99.996 % von der Firma *Linde* verwendet

Vakuumpumpen

- *Vacuubrand* Membranpumpen verschiedener Typen
- *Leybold* Ölpumpen verschiedener Typen

Ofen

- Thermische Behandlung: Rohrofen von *Thermolyne*, Modell 21100
- Luftoxidation: Muffelofen von *Thermconcept*, Modell KL 04/12/M (max. 1200 °C)

Ultraschallgeräte

- Ultraschall-Bad von *Bandelin*, Sonorex Digitec Typ DT52 (max. 80 W, 35 kHz)
- Ultraschall-Horn von *Branson*, Ultrasonic-Homogenizer Sonifier II W-450 mit einer 5 mm Microspitze (max. 400 W, 19850 – 20050 Hz).

Mahlgeräte

- Mini Kugelmühle (Vibrationsmühle) von *Fritsch*, Pulverisette 23
- Mahlbecher ist aus gehärtetem Stahl (2 % C + 12 % Cr) mit einem Volumen von 10 ml.

- Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 15 mm und 5 mm bestehend aus dem gleichen Material, wie der Mahlbecher.
- MiniCer Rührwerksmühle von *NETSCH*

Mahlperlen bestehen aus mit Yttrium-stabilisierten Zirkoniumdioxid von *Tosoh Co.* Japan (Diese wurden auch für *BASD* verwendet). Durchmesser 50 μm

Zentrifugen

- *Hettich* EBA 21 Typ 1004
- Ultrazentrifuge von *Thermo Scientific* Sorvall MTX 150

7.1.2 Allgemeine Messtechniken

Teilchengröße-Messung

- *Photal* FPAR-1000 fiber-optics particle analyzer von *Otsuka Corp.* (Dynamische Lichtstreuung)

Die Teilchengrößenverteilung wurde nach Gewichtsprozent mittels Marquart Methode dargestellt.

Zeta Potential-Messung

- Laser Doppler electrophoresis, ZetaPlus von *Brookhaven*
- *DelsaNano C* von *Beckman Coulter*

FT-IR-Messung

- *Perkin Elmer* 1600 Series (KBr-Pressling, Messung in Kiel)

- *Bruker Vector 22* (KBr-Pressling, Messung in Würzburg)

Die Vakuumzelle wurde nach Design von Dr. Ozawa hergestellt.

UV-Messung

- *Perkin Elmer Lambda 14*

TEM-Messung

- *FEI Tecnai F20ST* (200 kV, Feldemissionskathode, Messung in Kiel)
- *FEI Titan 80-300* (300 kV, Feldemissionskathode, Messung in Würzburg)

Die Proben wurden auf Kupfernetzen mit amorphen Kohlenstofffilm präpariert

AFM-Messung

- Nanoscope IV von Veeco Instruments (Messung in Würzburg)
- MFP-3D von Asylum Research (Messung in Stuttgart).

Es wurden EV-Scanner und Si Platten mit einer Resonanzfrequenz von ca. 3,3 KHz (Olympus) verwendet. Die Proben wurden auf entsprechendem Substrat durch drop-coating oder spincoating präpariert.

TGA-Messung

- *Netzsch ST2010* (Messung in Kiel)
- *Perkin Elmer STA 6000* (Messung in Würzburg)

Die Messungen wurden unter N₂-Atmosphäre mit einer Aufheizrate von 10 °C min⁻¹ durchgeführt.

Elementaranalyse

- Euro EA 3000 von *Euro Vector* (Messung in Kiel)
- Vario Micro von *Elementar* (Messung in Würzburg)

XRD-Messung

- Röntgenfeinstrukturanlage PW 1729/40 der Fa. Philips
Betriebsart: Bragg-Brentano Geometrie (Theta/2Theta)
Röntgenstrahlung: Cu-K α (1.54 Å)

XPS-Messung

- *VG Thermo VG Clam4* , mit einer Anregung von MgK α

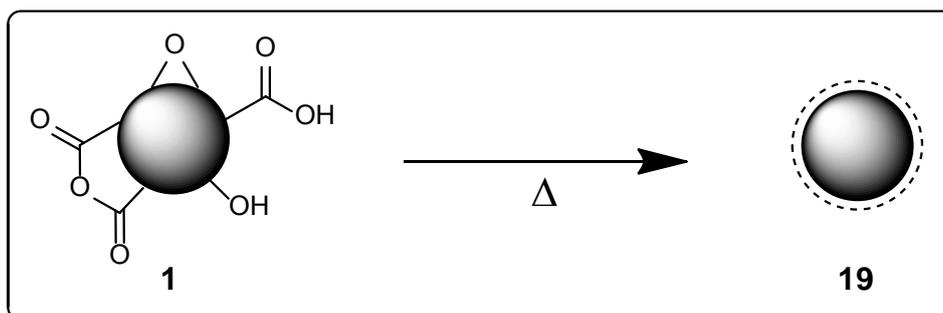
Fluoreszenz-Messung

- Ein selbstgebautes Setup, mit Laserlicht der Wellenlänge 530 nm (*AK Prof. Dr. J. Wrachtrup*, Universität Stuttgart)
- Ein selbstgebautes Setup, mit Spektrometer iHR 550, *Jobin Yvon* und Laserlicht der Wellenlänge 532 nm (*AG Prof Dr. C. Becher*, Universität des Saarlandes)

7.2 Synthesevorschriften

7.2.1 Thermochemische Deagglomeration und Oberflächenmodifizierung

7.2.1.1 Thermische Behandlung bei 1000 °C



In einem Pyrolyseofen, mit Quarzrohr, wurden 490 mg kommerzieller Detonationsnanodiamant **1** vorgelegt. Anschließend wurde die Apparatur evakuiert ($<10^{-3}$ mbar). Und der Ofen auf 1000 °C mit einer Rate von 100 °C min⁻¹, erhitzt. Nach Aufrechterhaltung der Temperatur für 1 h wurde der Ofen abgeschaltet und die Probe 3 h i. Vak. abgekühlt. Das Produkt **19** wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 478 mg

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3447$ br., w $\nu(\text{OH}_{\text{Wasser}})$, 2884 m $\nu_{\text{s.as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1636 w $\nu(\text{OH}_{\text{Wasser}})$ cm⁻¹.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 2884$ m $\nu_{\text{s.as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, cm⁻¹.

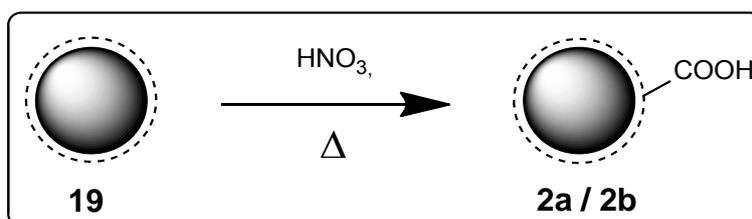
Elementaranalyse: C: 93.43 %, H: 0.51 %, N: 2.29 %, S: 0 %.

XRD / 2 θ in Grad : 43,9 (111 Diamant); 75,3 (220 Diamant); 91,5 (311 Diamant).

Teilchengrößen (Wasser): 10 % \leq 216 nm, 50 % \leq 334 nm, 90 % \leq 604 nm.

Zetapotential (neutrales Wasser): +5 mV

7.2.1.2 Darstellung von carboxylierten Nanodiamant



Variante I Umsetzung von **19** mit 5 N HNO₃

50 mg oberflächengraphitisierter Nanodiamant **19** wurde in 20 ml 5 N HNO₃-Lösung dispergiert. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der sedimentierte Nanodiamant abzentrifugiert und mit dest. Wasser gewaschen bis die Lösung neutral war. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **2a** wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 43 mg

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = 3424 br., w $\nu(\text{OH})$, 1721 m $\nu(\text{C=O})$, 1630 s $\nu(\text{OH})$
1243 w $\nu(\text{C-O-C})$ cm⁻¹.

Elementaranalyse: C: 88.15 %, H: 0.79 %, N: 2.17 %, S: 0 %.

Teilchengrößen (Wasser): 10 % ≤ 38 nm, 50 % ≤ 52 nm, 90 % ≤ 86 nm.

Zetapotential (neutrales Wasser): -36 mV

Variante II Umsetzung von **19** mit 14 N HNO₃ (65 %)

50 mg oberflächengraphitisierter Nanodiamant **19** wurde in 20 ml 14 N HNO₃-Lösung dispergiert. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der sedimentierte Nanodiamant abzentrifugiert und mit dest. Wasser gewaschen bis die Lösung neutral war. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **2b** wurde als graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 35 mg

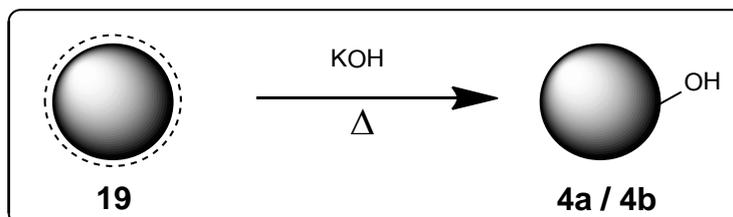
FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3460$ br., w $\nu(\text{OH})$, 1730 m $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1629 s $\nu(\text{OH})$
1120 w $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 82.74 %, H: 1.43 %, N: 2.00 %, S: 0 %.

Teilchengrößen (Wasser): 10 % ≤ 57 nm, 50 % ≤ 75 nm, 90 % ≤ 140 nm.

Zetapotential (neutrales Wasser): -37 mV

7.2.1.3 Darstellung von hydroxylierten Nanodiamant



Variante I Umsetzung von 19 mit 5 N KOH

100 mg oberflächengraphitisierter Nanodiamant **19** wurde in einem Teflonkolben in 20 ml 5 N KOH-Lösung dispergiert. Das Reaktionsgemisch wurde 96 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der sedimentierte Nanodiamant abzentrifugiert und mit dest. Wasser, bis die Lösung neutral war, gewaschen. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **4a** wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 90 mg

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3423$ br., w $\nu(\text{OH})$, 1630 m $\nu(\text{OH})$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 88.53 %, H: 0.85 %, N: 2.00 %, S: 0 %.

Teilchengrößen (Wasser): 10 % ≤ 58 nm, 50 % ≤ 80 nm, 90 % ≤ 130 nm.

Zetapotential (neutrales Wasser): -18 mV

Variante II Umsetzung von **19** mit 20 N KOH

100 mg oberflächengraphitisierter Nanodiamant **19** wurde in einen Teflonkolben in 20 ml 20 N KOH-Lösung dispergiert. Das Reaktionsgemisch wurde 96 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der sedimentierte Nanodiamant abzentrifugiert und mit dest. Wasser, bis die Lösung neutral war, gewaschen. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **4b** wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 84 mg

FT-IR (KBr-pressling): $\tilde{\nu} = 3424 \text{ br.}, w \nu(\text{OH}), 1629 \text{ m } \nu(\text{OH}) \text{ cm}^{-1}$.

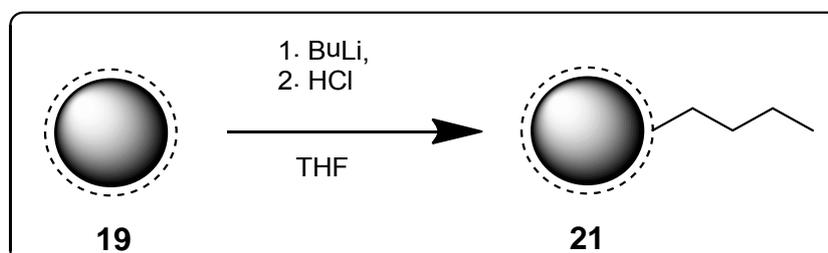
Elementaranalyse: C: 87.79 %, H: 0.76 %, N: 2.09 %, S: 0 %.

Teilchengrößen (Wasser): 10 % \leq 36 nm, 50 % \leq 49 nm, 90 % \leq 81 nm.

Zetapotential (neutrales Wasser): -27 mV

7.2.1.4 Funktionalisierung von Nanodiamant durch Oganolithiumverbindung

Variante I Umsetzung von **19** mit *n*-Butyllithium



Zu einer Suspension von 50 mg oberflächengraphitisierten Nanodiamanten **19** in 10 ml absolutierten THF wurden 4,00 ml (6,80 mmol) einer 1,70 N Lösung von *n*-Butyllithium eingespritzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h im Ultraschallbad sus-

pendiert und 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde mit etwa 2 N HCl versetzt, weitere 2 h gerührt und 10 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und zentrifugiert. Der sedimentierte Nanodiamant wurde mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **21** wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 45 mg

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3441$ br., w $\nu(\text{OH}_{\text{Wasser}})$, 2950-2910 br., w $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1626 m $\nu(\text{OH}_{\text{Wasser}})$ cm^{-1} .

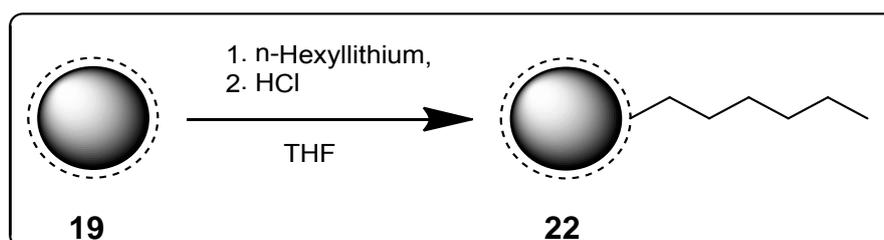
Elementaranalyse: C: 91.77 %, H: 1.25 %, N: 1.92 %, S: 0 %.

TG Analyse: -4.3 %

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.78 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (Dichlormethan): 10 % \leq 52 nm, 50 % \leq 70 nm, 90 % \leq 98 nm.

Variante II Umsetzung von **19** mit *n*-Hexyllithium



Zu einer Suspension von 50 mg oberflächengraphitisierten Nanodiamanten **19** in 10 ml absolutierten THF wurden 4,00 ml (9,20 mmol) einer 2,30 N Lösung von *n*-Hexyl-lithium eingespritzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h im Ultraschallbad suspendiert und 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde mit etwa 2 N HCl versetzt, für weitere 2 h gerührt und 10 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und zentrifugiert. Der sedimentierte Nanodiamant wurde mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen. Nach dem letzten Waschgang mit

Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **22** wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 39 mg

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3421$ br., w $\nu(\text{OH}_{\text{Wasser}})$, 2922 br., w $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1621 m $\nu(\text{OH}_{\text{Wasser}})$ cm^{-1} .

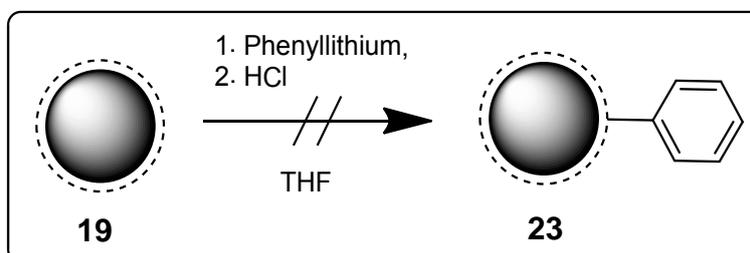
Elementaranalyse: C: 91.98 %, H: 0.77 %, N: 2.06 %, S: 0 %.

TG Analyse: -3.98 %

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.47 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (Dichlormethan): 10 % \leq 50 nm, 50 % \leq 66 nm, 90 % \leq 99 nm.

Variante III Umsetzung von **19** mit Phenyllithium



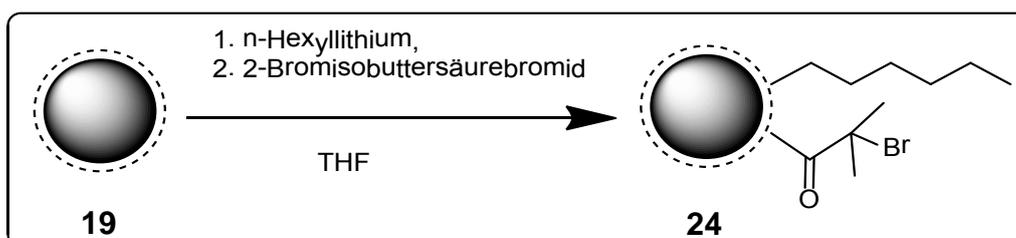
Zu einer Suspension von 50 mg oberflächengraphitisierten Nanodiamant **19** in 10 ml absolutierten THF wurden 5,00 ml (9,50 mmol) 1,90 N Lösung von Phenyllithium eingespritzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h im Ultraschallbad suspendiert und für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde mit etwa 2 N HCl versetzt, für weitere 2 h gerührt und 10 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und zentrifugiert. Der sedimentierte Nanodiamant wurde mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **23** wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 46 mg

FT-IR (KBr): keine spezifische Absorption wurde beobachtet.

Teilchengrößen (Dichlormethan): kein stabiles Kolloid wurde erhalten.

Umsetzung von **19** mit *n*-Hexyllithium und 2-Bromisobuttersäurebromid



Zu einer Suspension von 60 mg oberflächengraphitisierten Nanodiamanten **19** in 10 ml absolutierten THF wurden 4,00 ml (9,20 mmol) einer 2,30 N Lösung von *n*-Hexyl-lithium eingespritzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h mit Ultraschallbad suspendiert und für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurden 1,14 ml (8,17 mmol) 2-Bromisobuttersäurebromid zugetropft, für weitere 24 h gerührt, und 30 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und zentrifugiert. Der sedimentierte Nanodiamant wurde mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **24** wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 46 mg

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3430$ br., w $\nu(\text{OH}_{\text{Wasser}})$, 2911 br., w $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1734 m $\nu(\text{C=O})$, 1631 s $\nu(\text{OH}_{\text{Wasser}})$, 1263 m, 1106 (s), 807 w $\nu(\text{C-Br})$ cm^{-1} .

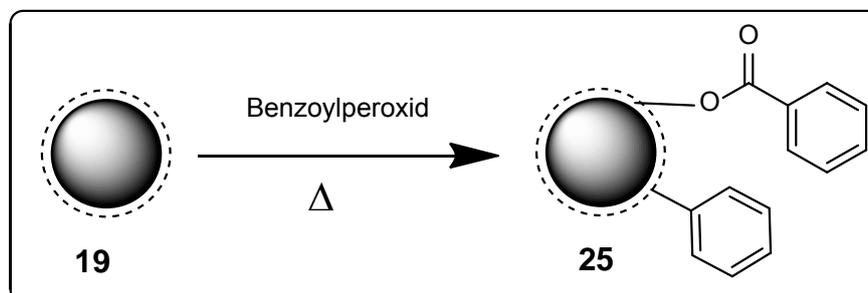
Elementaranalyse: C: 90.15 %, H: 1.25 %, N: 1.79 %, S: 0 %.

TG Analyse: -6.92 % (ausgehen mit 1:1 funktionalisiert)

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.46 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (Dichlormethan): 10 % \leq 79 nm, 50 % \leq 107 nm, 90 % \leq 164 nm.

7.2.1.5 Umsetzung von **19** mit Benzoylperoxid



50 mg oberflächengraphitisierter Diamant **19** und 100 mg Benzoylperoxid wurden in 20 ml absolutisierten Benzol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 80 °C unter N_2 -Atmosphäre erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 mg Benzoylperoxid zusätzlich zugeben und für weitere 24 h bei 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit mehrfachen Waschzyklen mit Toluol und Dichlormethan gewaschen. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **25** wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 46 mg

FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3421$ br., w $\nu(\text{OH}_{\text{Wasser}})$, 1721 w $\nu(\text{C=O})$, 1629 m $\nu(\text{OH}_{\text{Wasser}})$, 1264 s, 1080 m $\nu(\text{C-O-C})$, 709 s $\gamma(\text{CH}_{\text{aryl}})$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 87.05 %, H: 0.81 %, N: 1.91 %, S: 0 %.

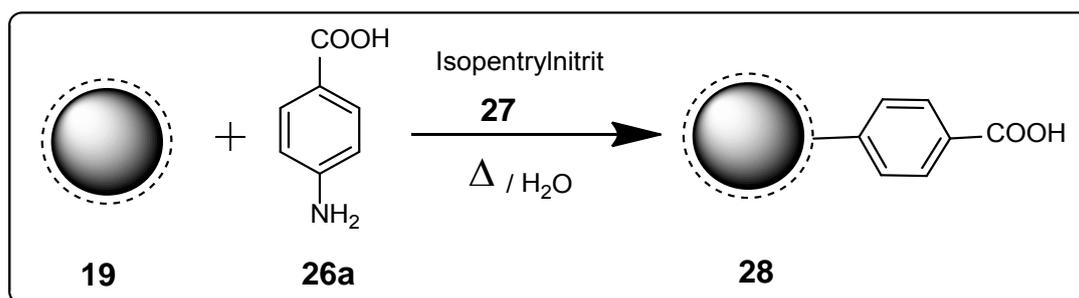
TG Analyse: -6.82 %

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.90 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (Dichlormethan): 10 % ≤ 42 nm, 50 % ≤ 56 nm, 90 % ≤ 90 nm.

7.2.1.6 Funktionalisierung von **19** durch Arylierung

Umsetzung von **19** mit p-Aminobenzoesäure



250 mg oberflächengraphitisierter Nanodiamant **19** wurde in 40 ml Wasser für 30 min. im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspension wurde auf 80 °C erhitzt, 1.71 mg (12.5 mmol) p-Aminobenzoesäure und 0.97 ml (9,60 mmol) Isopentrylnitrit zugegeben und 24 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und der sedimentierte Diamant wurde mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen, bis mittels DC-Kontrolle im Überstand nach Zentrifugation keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **28** wurde als braunschwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 12 mg

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3447$ br., w $\nu(OH)$, 2958-2864 m $\nu_{a,as}(CH_3, CH_2)$, 1728 m $\nu(C=O)$, 1606 s $\nu(OH)$, 1388 s, 1180 w, 1112 w $\nu(C-O-C)$, 858 w, 782 w $\gamma(CH_{aryl})$ cm^{-1} .

UV/Vis (Wasser): λ (nm) = 265.

Elementaranalyse: C: 87.46 %, H: 1.12 %, N: 1.87 %, S: 0 %.

TG Analyse: -8.9 %.

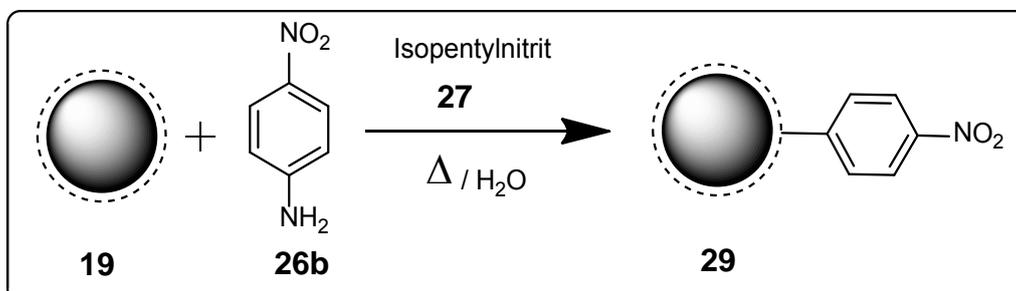
Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.74 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (Wasser): 10 % \leq 31 nm, 50 % \leq 39 nm, 90 % \leq 59 nm.

Teilchengrößen (PBS): 10 % \leq 45 nm, 50 % \leq 59 nm, 90 % \leq 89 nm.

Zetapotential (neutrales Wasser): -47 mV

Umsetzung von **19** mit p-Aminonitrobenzol



46 mg grahitisierter Nanodiamant **19** wurde in 30 ml Wasser für 30 min. im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspension wurde auf 80 °C erhitzt, 550 mg (4.00 mmol) p-Aminonitrobenzol, 0.5 ml (4,80 mmol) Isopentylnitrit zugegeben und 24 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und der sedimentierte Diamant wurde mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen, bis mittels DC-Kontrolle keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **29** wurde als braunschwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 38 mg

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 2958\text{-}2858 \text{ m } \nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2), 1728 \text{ m } \nu(\text{C}=\text{O}), 1598 \text{ m } \nu(\text{OH}), 1522 \text{ s } \nu(\text{NO}_2), 1350 \text{ w } \nu(\text{NO}_2), 1114 \text{ (w)}, 854 \text{ (w)}, 750 \text{ w } \gamma(\text{CH}_{\text{aryl}}) \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis (Wasser): $\lambda \text{ (nm)} = 270$.

Elementaranalyse: C: 88.89 %, H: 0.79 %, N: 4.02 %, S: 0 %.

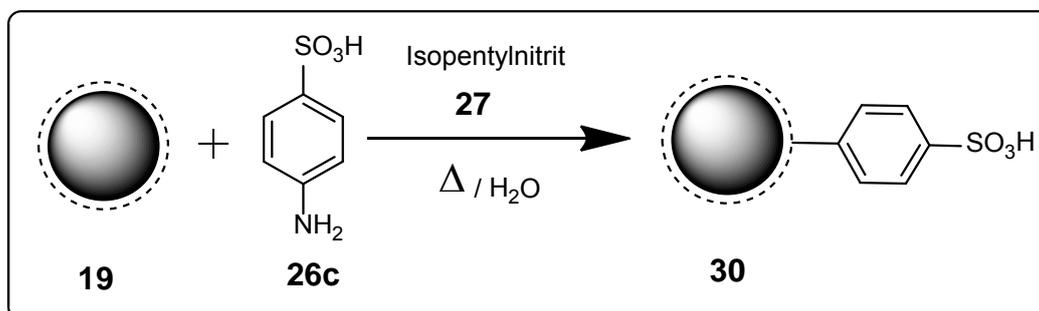
TG Analyse: -6.0 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch EA): 1.40 mmol g⁻¹

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.49 mmol g⁻¹

Teilchengrößen (Aceton): 10 % \leq 28 nm, 50 % \leq 25 nm, 90 % \leq 50 nm.

Umsetzung von 19 mit Sulfanilsäure



150 mg grahitisierter Nanodiamant **19** wurde in 30 ml Wasser für 30 min. im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspension wurde auf 80 °C erhitzt, 1.30 mg (7.50 mmol) Sulfanilsäure, 0.63 ml (6,05 mmol) Isopentylnitrit zugegeben und 24 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und der sedimentierte Diamant wurde mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen, bis mittels DC-Kontrolle keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **30** wurde als braunschwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 98 mg

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3447$ br., w $\nu(\text{OH})$, 2960-2858 m $\nu_{\text{a, as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1228 m, 1184 m, 1120 m, 1040 m $\nu(\text{SO}_3)$, 1006 m, 840 (w), 736 w $\gamma(\text{CH}_{\text{aryl}})$ cm^{-1} .

UV/Vis (Wasser): λ (nm) = 255.

Elementaranalyse: C: 85.82 %, H: 0.91 %, N: 2.07 %, S: 2.13 %.

TG Analyse: -4.9 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch EA): 0.67 mmol g^{-1}

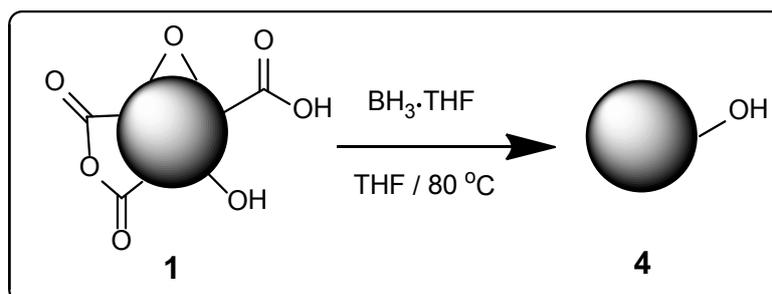
Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.31 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (Wasser): 10 % ≤ 36 nm, 50 % ≤ 48 nm, 90 % ≤ 72 nm.

Zetapotential (neutrales Wasser): -52 mV

7.2.2 Mechanochemische *in situ* Deagglomeration und Oberflächenmodifizierung

7.2.2.1 Darstellung von hydroxyliertem Nanodiamant **4** durch eine modifizierte Boranreduktion



500 mg kommerzieller Detonationsnanodiamant **1** wurde in 30 ml absolutiertem THF suspendiert. Es wurde 30 min. intensiv durch Ultraschallbad behandelt [117]. Danach wurde 7,00 ml (7,00 mmol) einer 1,00 N Lösung von Boran in THF zugetropft. Unter N₂-Atmosphäre wurde die Reaktionsmischung für 24 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde mit 2 ml 2 N Salzsäure hydrolysiert und nach Zugabe von 100 ml Wasser 2 h bei RT gerührt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und mit dest. Wasser gewaschen bis die Lösung zu neutral war. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **4** wurde als teilschwarz graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 420 mg

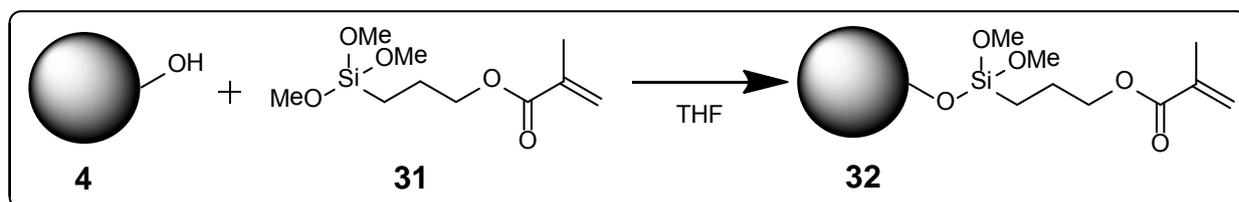
FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 3447$ br., w $\nu(\text{OH})$, 2884 m $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1636 w $\nu(\text{OH})$ cm⁻¹.

Elementaranalyse: C: 89.51 %, H: 0.85 %, N: 2.28 %, S: 0 %.

Teilchengrößen (Wasser): 10 % ≤ 18 nm, 50 % ≤ 25 nm, 90 % ≤ 42 nm.

Zetapotential (neutrales Wasser): +42 mV

7.2.2.2 Umsetzung von DND 4 mit Methacrylsäure-3-trimethoxysilypropylester 31



Variante I Dispergierung durch magnetisches Rühren (32-MS)

200 mg boran-reduzierter Nanodiamant **4** wurde in 25 ml absolutiertem THF unter Rühren suspendiert und mit 0.50 ml (2.10 mmol) Methacrylsäure-3-trimethoxysilypropylester **31** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 10 h unter N₂-Atmosphäre bei RT gerührt. Anschließend wurde mit 400 ml Aceton gewaschen und 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **32-MS** wurde als hellgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 202 mg

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 2950-2850$ m $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1700 s $\nu(\text{C=O})$, 1635 m $\nu(\text{OH})$, 1300 m, 1113 s $\nu(\text{C-O-Si})$ cm⁻¹.

Elementaranalyse: C: 95.96 %, H: 1.90 %, N: 0.89 %, S: 0 %.

TG Analyse: -2.7 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.13 mmol g⁻¹

Teichengrößengrößen: Aufgrund keiner stabilen Lösung wurde es nicht gemessen.

Variante II Dispergierung durch Ultraschallhorn ohne Beads (32-BLS)

200 mg boran-reduzierter Nanodiamant **4** wurde in 7 ml getrocknetes THF vorgelegt und mit 0.50 ml (2.10 mmol) Methacrylsäure-3-trimethoxysilypropylester **31** versetzt. Unter Kühlung im Wasserbad und N₂-Atmosphäre wurde die Reaktionsmischung für 10 h mit dem Ultraschallhorn (5 mm) ohne Beads auf Output-stärke 2 behandelt. An-

schließlich wurde mit 400 ml Aceton gewaschen und 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **32-BLS** wurde als hellgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 194 mg

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 2950-2850$ m $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1700 s $\nu(\text{C=O})$, 1635 m $\nu(\text{OH})$, 1300 m, 1113 s $\nu(\text{C-O-Si})$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 94.75 %, H: 1.03 %, N: 1.89 %, S: 0 %.

TG Analyse: - 3.7 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.18 mmol g^{-1}

Teichengrößen: Aufgrund keiner stabilen Lösung wurde es nicht gemessen.

Variante III Dispergierung durch BASD (**32-BASD**)

200 mg Boran-reduzierter Nanodiamant **4** und 10 g ZrO_2 wurden in 7 ml absolutiertes THF vorgelegt und mit 0.50 ml (2.10 mmol) Methacrylsäure-3-trimethoxysilypropylester **31** versetzt. Unter Kühlung im Wasserbad und N_2 -Atmosphäre wurde die Reaktionsmischung für 10 h mit dem Ultrallschallhorn (5 mm) auf Output-stärke 5 behandelt. Anschließend wurden die Überstände abdekantiert, 30 min mit 6000 rpm/min zentrifugiert und durch einen Spritzenfilter (Porengröße: 0,25 μm) gepresst. Das transparente Kolloid wurde 1 h bei 25000 rpm/min zentrifugiert, mit 400 ml Aceton gewaschen und 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **32-BASD** wurde als braunschwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 150 mg

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 2950-2850$ m $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1700 s $\nu(\text{C=O})$, 1635 m $\nu(\text{OH})$, 1438 m, 1384 m, 1256 m, 1010 s (C-O-Si), 940 s cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 55.40 %, H: 0.93 %, N: 1.54 %, S: 0 %.

TG Analyse: -10.42 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.51 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (THF): 10 % ≤ 11 nm, 50 % ≤ 15 nm, 90 % ≤ 23 nm.

7.2.2.3 Umsetzung von SYP Nanodiamant 33 mit Methacrylsäure-3-trimethoxysilypropylester 31

Versuchsdurchführung wie unter 6.2.2.2 beschrieben.

Variante I Dispergierung durch magnetisches Rühren (34-MS)

Rückgewinnung: 150 mg

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 2950-2850 m $\nu_{a, as}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1720 s $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1110 br., m $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{Si}) \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse: C: 84.77 %, H: 0.21 %, N: 0.33 %, S: 0 %.

TG Analyse: keine spezifische Stufe wurde beobachtet.

Variante II Dispergierung durch Ultraschallhorn ohne Beads (34-BLS)

Rückgewinnung: 150 mg

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 2950-2850 m $\nu_{a, as}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1720 s $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1110 br., m $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{Si}) \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse: C: 90.01 %, H: 0.22 %, N: 0.38 %, S: 0 %.

TG Analyse: keine spezifische Stufe wurde beobachtet.

Variante III Dispergierung durch BASD (34-BASD)

Rückgewinnung: 150 mg

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 2950-2850 m $\nu_{a, as}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1700 s $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1505 m, 1438 m, 1156 m, 1010 s $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{Si})$, 940 s cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 32.54 %, H: 1.00 %, N: 0 %, S: 0 %.

TG Analyse: -9.5 %.

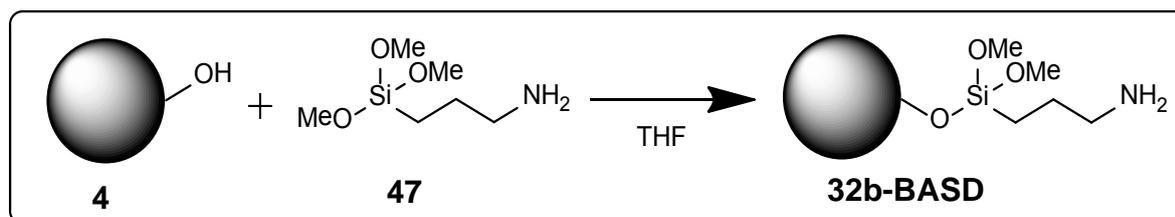
Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.46 mmol g⁻¹

Teilchengrößen (THF): 10 % ≤ 25 nm, 50 % ≤ 36 nm, 90 % ≤ 67 nm.

7.2.2.4 Umsetzung von DND 4 mit unterschiedlichen Silane unter BASD Behandlung

Versuchsdurchführung wie unter 6.2.2.2 Variante III durchgeführt.

Funktionalisierung mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan 47



FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2950-2850 m $\nu_{\text{a, as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1556 s $\nu(\text{C-N})$, 1513 s, 1330 m, 930 m $\nu(\text{C-O-Si})$ cm⁻¹.

Elementaranalyse: C: 45.37 %, H: 2.63 %, N: 3.64 %, S: 0 %.

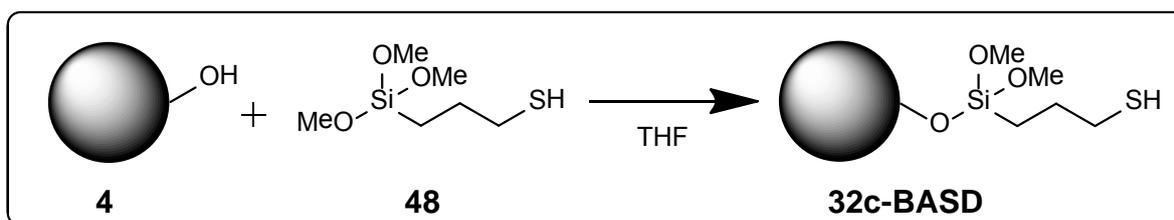
TG Analyse: -10.33 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch EA): 1.17 mmol g⁻¹

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.75 mmol g⁻¹

Teilchengrößen (THF): kein stabiles Kolloid wurde erhalten.

Funktionalisierung mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan 48



FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2950-2850$ m $\nu_{a,as}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1239 w, 1003 s $\nu(\text{C-O-Si})$, 931 s cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 49.37 %, H: 1.62 %, N: 1.05 %, S: 4.37 %.

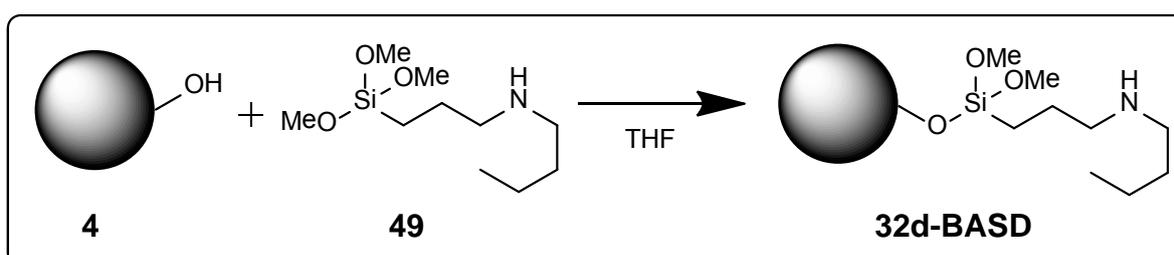
TG Analyse: -10.58 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch EA): 1.37 mmol g^{-1}

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.69 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (THF): 10 % \leq 13 nm, 50 % \leq 17 nm, 90 % \leq 38 nm.

Funktionalisierung mit *N*-Butylaminopropylmethoxysilan 49



FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2950-2850$ m $\nu_{a,as}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1624 w, 1542 m, 1455 m, 1186 w, 998 s $\nu(\text{C-O-Si})$, 931 s cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 56.91 %, H: 2.30 %, N: 2.50 %, S: 0 %.

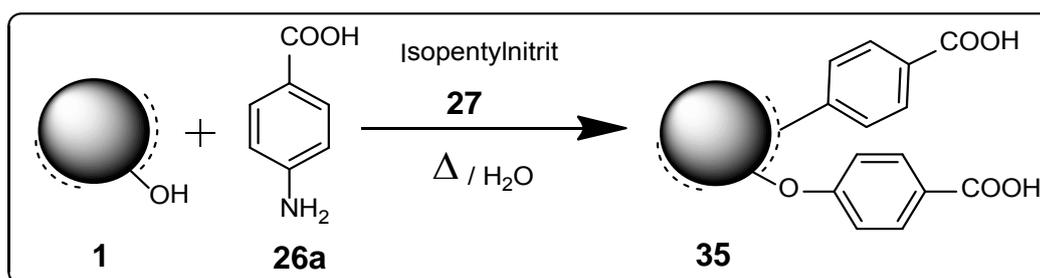
TG Analyse: -8.91 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch EA): 0.36 mmol g⁻¹

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.46 mmol g⁻¹

Teilchengrößen (THF): 10 % ≤ 12 nm, 50 % ≤ 16 nm, 90 % ≤ 33 nm.

7.2.2.5 Arylierung von DND 1



Variante I Dispergierung durch magnetisches Rühren (35-MS)

300 mg kommerzieller Detonationsnanodiamant **1** wurde in 40 ml Wasser unter Rühren suspendiert. Die Suspension wurde auf 80 °C erhitzt, 1.71 mg (12.5 mmol) *p*-Aminobenzoesäure (**26a**), 0.97 ml (9,60 mmol) Isopentylnitrit (**27**) zugegeben und 15 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und der sedimentierte Nanodiamant wurde mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen, bis mittels DC-Kontrolle in Überstand nach Zentrifugation keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **35-MS** wurde als braunschwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 296 mg

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 3447$ br., w $\nu(\text{OH})$, 2958-2864 m $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1728 m $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1606 s $\nu(\text{OH})$, 1388 s, 1180 w, 1112 w $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 790 w $\gamma(\text{CH}_{\text{aryl}})$ cm⁻¹.

Elementaranalyse: C: 90.61 %, H: 0.95 %, N: 2.48 %, S: 0 %.

TG Analyse: -2.2 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.18 mmol g⁻¹

Teilchengrößen (DMSO): 10 % ≤ 119 nm, 50 % ≤ 167 nm, 90 % ≤ 295 nm.

Variante II Dispergierung durch Ultraschallhorn ohne Beads (35-BLS)

300 mg kommerzieller Detonationsnanodiamant **1** wurde in 10 ml Wasser vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. 1.71 mg (12.5 mmol) p-Aminobenzoesäure (**26a**) und 0.97 ml (9,60 mmol) Isopentylnitrit (**27**) wurden zugegeben und 15 h bei 80 °C durch Ultraschallhorn ohne Beads mit Output stärke 2 behandelt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und der sedimentierte Nanodiamant mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen, bis mittels DC-kontrolle in Überstand nach Zentrifugation keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **35-BLS** wurde als braunschwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 302 mg

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 3447 br., w ν (OH), 2958-2864 m $\nu_{\text{a,as}}$ (CH₃, CH₂), 1728 m ν (C=O), 1606 s ν (OH), 1388 s, 1180 w, 1112 w ν (C-O-C), 790 w γ (CH_{ar}) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C: 87.85 %, H: 0.95 %, N: 2.38 %, S: 0 %.

TG Analyse: -1.8 %

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.15 mmol g⁻¹

Teilchengrößen (DMSO): 10 % ≤ 75 nm, 50 % ≤ 130 nm, 90 % ≤ 170 nm.

Variante III Dispergierung durch BASD (35-BASD)

300 mg kommerzieller Detonationsnanodiamant **1** und 10 g ZrO₂ wurden in 10 ml Wasser vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. 1.71 mg (12.5 mmol) p-Aminobenzoesäure

(**26a**) und 0.97 ml (9,60 mmol) Isopentylnitrit (**27**) wurden zugegeben und 15 h bei 80 °C durch Ultraschallhorn mit Output-stärke 4 behandelt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und der sedimentierte Nanodiamant mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen, bis mittels DC-kontrolle in Überstand nach Zentrifugation keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **35-BASD** wurde als braunschwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 350 mg

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 3447 br., w $\nu(\text{OH})$, 2958-2864 m $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1728 m $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1606 s $\nu(\text{OH})$, 1388 s, 1180 w, 1112 w $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 790 w $\gamma(\text{CH}_{\text{aryl}})$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 87.11 %, H: 1.19 %, N: 2.50 %, S: 0 %.

TG Analyse: -4.0 %

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.33 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (DMSO): 10 % \leq 9 nm, 50 % \leq 10 nm, 90 % \leq 48 nm.

7.2.2.6 Arylierung von SYP Nanodiamant 33

Versuchsdurchführung wie unter 6.2.2.5 beschrieben.

Variante I Dispergierung durch magnetisches Rühren (36-MS)

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 2950-2850 m $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1720 s $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1640 w, 1200 br., m $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ cm^{-1} .

Teilchengrößen (Wasser): 10 % \leq 22 nm, 50 % \leq 30 nm, 90 % \leq 80 nm.

Variante II Dispergierung durch Ultraschallhorn ohne Beads (36-BLS)

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 2950-2850 \text{ m } \nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2), 1720 \text{ s } \nu(\text{C=O}), 1640 \text{ w}, 1200 \text{ br.}, \text{ m } \nu(\text{C-O-C}) \text{ cm}^{-1}$.

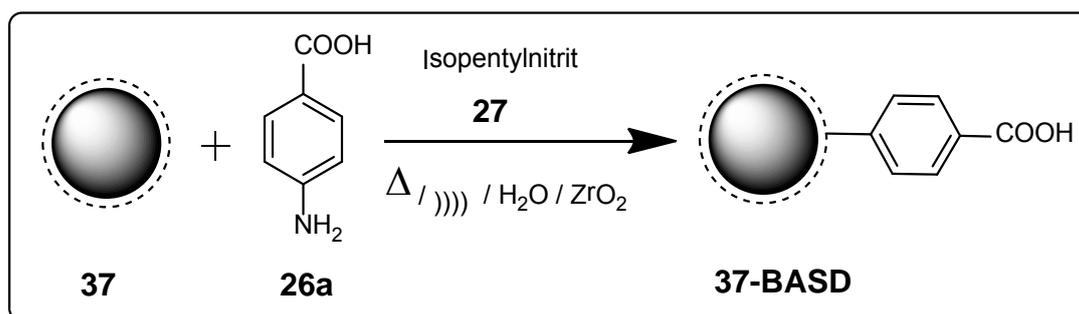
Teilchengrößen (Wasser): 10 % \leq 21 nm, 50 % \leq 33 nm, 90 % \leq 76 nm.

Variante III Dispergierung durch BASD (36-BASD)

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 2950-2850 \text{ m } \nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2), 1720 \text{ s } (\text{C=O}), 1640 \text{ w}, 1200 \text{ br.}, \text{ m } \nu(\text{C-O-C}) \text{ cm}^{-1}$

Teilchengrößen (Wasser): 10 % \leq 16 nm, 50 % \leq 27 nm, 90 % \leq 68 nm.

7.2.2.7 Arylierung des oberflächengraphitisierten DND 37



300 mg oberflächengraphitisierter Nanodiamant und 10 g ZrO₂-Perlen wurde in 10 ml Wasser vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. 1.71 mg (12.5 mmol) p-Aminobenzoesäure (**26a**) und 0.97 ml (9,60 mmol) Isopentylnitrit (**27**) wurden zugegeben und 15 h bei 80 °C durch Ultraschallhorn mit Output-stärke 4 behandelt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und der sedimentierte Nanodiamant wurde mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen, bis mittels DC-kontrolle in Überstandand nach Zentrifugation keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **37-BASD** wurde als braunschwarzes Pulver erhalten.

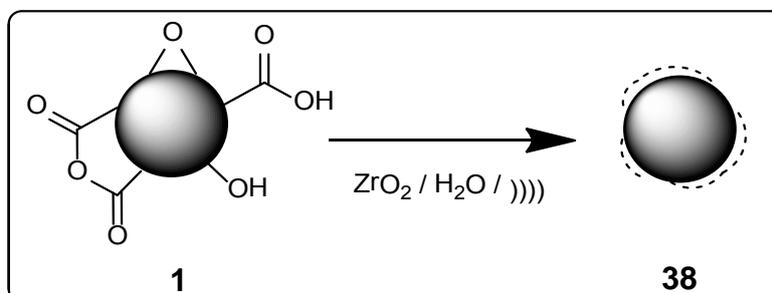
Rückgewinnung: 350 mg

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3447 br, w $\nu(\text{OH})$, 2958-2864 m $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1728 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1606 s, 1388 s, 1180 w, 1112 w $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 858 w, 782 w $\gamma(\text{C}-\text{H})_{\text{aryl}}$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 84.55 %, H: 1.00 %, N: 1.62 %, S: 0 %.

Teilchengrößen (Wasser pH 10-11): 10 % \leq 4 nm, 50 % \leq 5 nm, 90 % \leq 7 nm.

7.2.2.8 Oberflächengraphitisierung von DND durch BASD

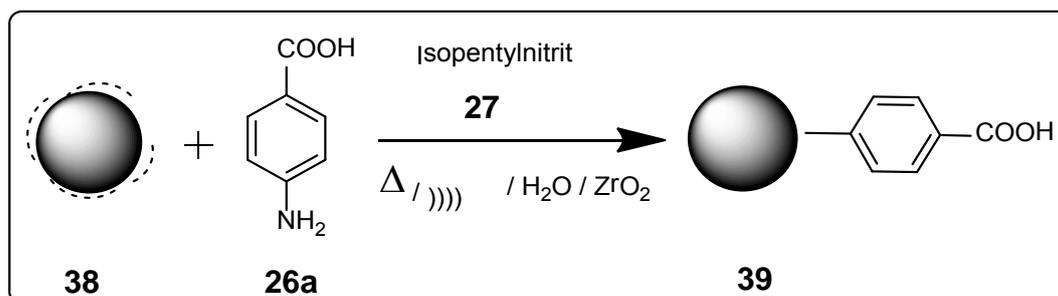


200 mg kommerzieller Detonationsnanodiamant **1** und 10 g ZrO_2 -Perlen wurden in 10 ml Wasser vorgelegt und 12 h durch Ultraschallhorn mit Output-stärke 7 (nur wenn das Ultraschallmaschine erlaubt ist) behandelt. Die Mischung wurde 24 h mit konz. HCl erhitzt und mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Die Beads wurde durch Zentrifugation abgetrennt. Der Nanodiamant wurde 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **38** wurde als grauschwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 163 mg

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 2958-2864 m $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1728 w, 1606 w, 1112 w cm^{-1} .

7.2.2.9 Arylierung von DND 38 unter BASD-Behandlung



100 mg des **38** und 10 g ZrO_2 -Perlen wurden in 10 ml Wasser vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. 1.71 mg (12.5 mmol) p-Aminobenzoesäure (**26a**) und 0.97 ml (9,60 mmol) Isopentylnitrit (**27**) zugegeben und 15 h bei 80 °C durch Ultraschallhorn mit Output-stärke 5 behandelt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und der sedimentierte Diamant wurde mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen, bis mittels DC-kontrolle in Überstand nach Zentrifugation keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 15 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **39** wurde als braunschwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 112 mg

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 3447$ br., w $\nu(\text{OH})$, 2958-2864 m $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1728 m $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1606 s, 1388 s, 1180 w, 1112 w $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 858 (w), 782 w $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{aryl}})$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 75.69 %, H: 1.14 %, N: 2.12 %, S: 0 %.

TG Analyse: - 4.4 %

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.36 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (Wasser): 10 % ≤ 7 nm, 50 % ≤ 9 nm, 90 % ≤ 15 nm.

7.2.2.10 Herstellung von Nanokompositen

Variante I

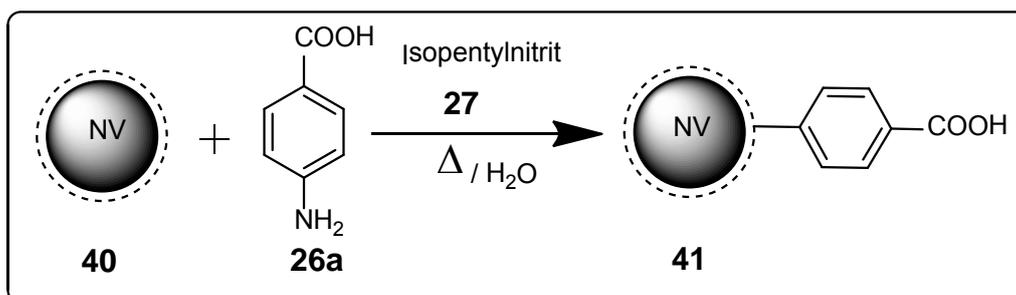
5,00 mg (0,03 mmol) AIBN und 10 mg **32a-MS** werden zu 5 ml (5,00 mmol) Methylmethacrylat gegeben. Die Mischung wird 30 min. mit Ultraschall behandelt und in einen mit PTFE besprühten Formbehälter gegossen. Anschließend wird sie 6 h in einem vorgeheizten Exsikkator auf 80 °C erhitzt.

Variante II

Die 5 ml (~1%) Nanodiamantkolloid (die **32d-BASD** werden statt THF in Methylmethacrylat als Lösungsmittel funktionalisiert) wurde mit 5,00 mg (0,03 mmol) AIBN gemischt und in einen abgedichtet Formbehälter gegossen. (Die Formbehälter wird vorher mit PTFE gesprüht.) Anschließend wird sie 6 h in einem vorgeheizten Exsikkator auf 80 °C erhitzt.

7.2.3 Desagglomeration des NV-Nanodiamanten

7.2.3.1 Arylierung des oberflächengraphitisierten NV-Nanodiamanten **40**



100 mg graphitisierter NV-Nanodiamant **40** wurde in 40 ml Wasser für 30 min. im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspension wurde auf 80 °C erhitzt, 900 mg (6.56 mmol) *p*-Aminobenzoesäure (**26a**) und 0.60 ml (6,03 mmol) Isopentylnitrit (**27**) zugegeben und weitere 24 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und der sedimentierte Nanodiamant wurde mit mehrfachen Waschyklen mit Aceton und Wasser gewaschen, bis mittels DC-kontrolle in Über-

standard nach Zentrifugation keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **41** wurde als braunschwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 85 mg

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 3447$ br., w $\nu(\text{OH})$, 2958-2864 m $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1728 m $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1606 s, 1388 s, 1180 w, 1112 w $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 858 w, 782 w $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{aryl}})$ cm^{-1} .

Elementaranalyse:

Ausgangsmaterial **40**: C: 94.46 %, H: 0.53 %, N: 0.27 %, S: 0 %.

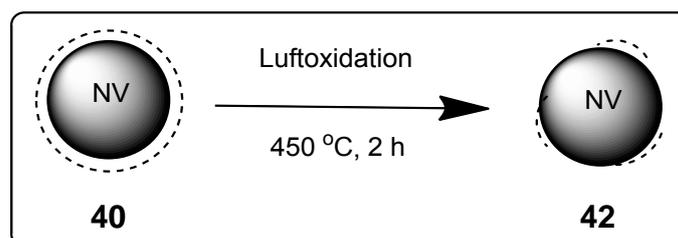
NV-ND **41**: C: 88.83 %, H: 1.81 %, N: 0.17 %, S: 0 %.

TG Analyse: - 7.8 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.64 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (Wasser): 10 % \leq 15 nm, 50 % \leq 20 nm, 90 % \leq 28 nm.

7.2.3.2 Luft-Oxidation des NV-Nanodiamanten **40**



100 mg oberflächengraphitisierter NV-Nanodiamant **40** wurde in einem Tiegel aus Keramik in einem Muffelofen vorgelegt. Der Ofen wurde auf 450 °C mit einer Rate von 30 °C min^{-1} erhitzt. Nach Aufrechterhaltung der Temperatur für 2 h wurde der Ofen abgeschaltet und die Probe auf RT abgekühlt. Das Produkt **42** wurde als schwarz-graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 96 mg

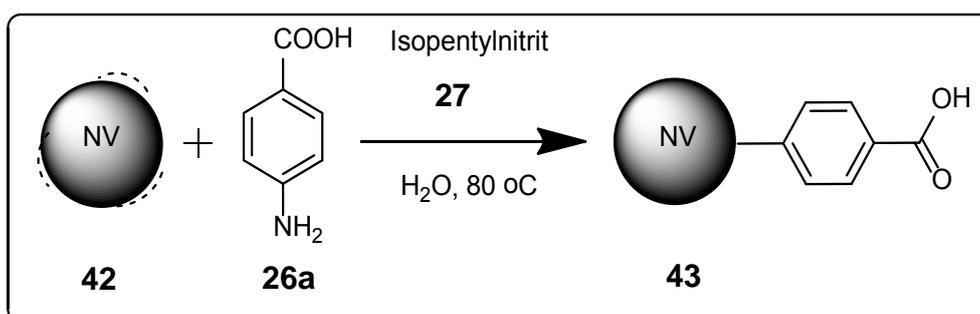
FT-IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3447$ br., w, 2958-2864 m $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1780 s $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1626 m $\nu(\text{OH})$, 1266 s, 1106 s $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 89.84 %, H: 0.77 %, N: 0 %, S: 0 %.

Teilchengrößen (Wasser): 10 % \leq 90 nm, 50 % \leq 128 nm, 90 % \leq 320 nm.

7.2.3.3 Arylierung des luft-oxidierten NV-Nanodiamanten **42**

Umsetzung von **42** mit **26a** und **27**



100 mg luft-oxidiertes NV-Nanodiamant **42** wurde in 40 ml Wasser für 30 min. im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspension wurde auf 80 °C erhitzt, 900 mg (6.56 mmol) p-Aminobenzoesäure (**26a**) und 0.60 ml (6,03 mmol) Isopentylnitrit (**27**) zugegeben und weitere 24 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und der sedimentierte Nanodiamant wurde mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen, bis mittels DC-Kontrolle in Überstand nach Zentrifugation keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **43** wurde als braunschwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 85 mg

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3421$ br., w $\nu(\text{OH})$, 1761 s $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1594 s, 1383 s, 1264 w, 837 w, 793 w γ (C-H_{aryl}) cm^{-1} .

UV/Vis (Wasser): λ (Max) = 255 (s) nm.

Fluoreszenzspektroskopie (Anregungswellenlänge = 532 nm): $\lambda = 575$ (ZPL des NV^0 -Zentrums), 638 (ZPL des NV^- -Zentrums) nm.

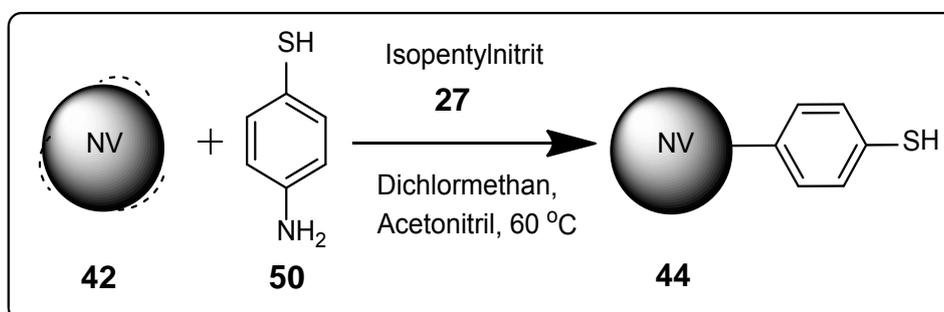
Elementaranalyse: C: 87.38 %, H: 0.85 %, N: 0.15 %, S: 0 %.

TG Analyse: - 6.7 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.55 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (Wasser): 10 % ≤ 15 nm, 50 % ≤ 20 nm, 90 % ≤ 28 nm.

Umsetzung von **42** mit *p*-Mercaptoanilin (**50**) und **27**



20 mg luftoxiderter NV-Nanodiamant **42** und 320 mg *p*-Mercaptoanilin **50** wurden in 15 ml ein 2:1 Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril für 30 min. im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspension wurde auf 60 °C erhitzt, 0.60 ml (6.03 mmol) Isopentylnitrit (**27**) zugegeben und weitere 24 h auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und der sedimentierte Nanodiamant wurde mit mehrfachen Waschzyklen mit Toluol, Aceton, THF und Wasser gewaschen, bis mittels DC-kontrolle in Überstandand nach Zentrifugation keine Verunreinigungen in Überstandand nach Zentrifugation mehr nachgewiesen werden konnten. Nach dem

letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **44** wurde als braunschwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 21 mg

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3447$ br., $\nu(\text{OH})$, 2958-2864 $m \nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1772 $m \nu(\text{C=O})$, 1461 s, 1259 s, 1078 w, 1010 w, 819 w $\gamma(\text{C-H}_{\text{aryl}})$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 89.58 %, H: 0.74 %, N: 0.53 %, S: 1.81 %.

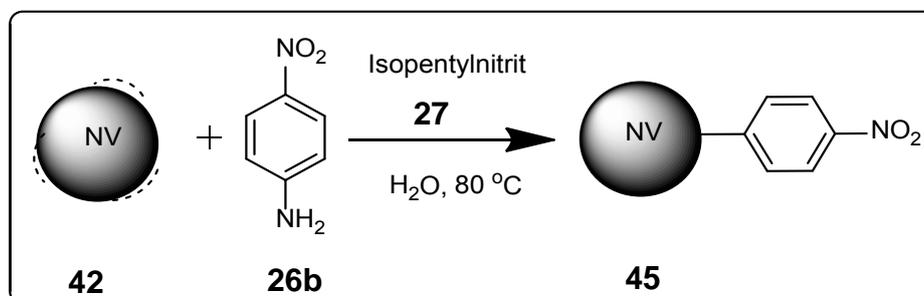
TG Analyse: -2.3 %

Oberflächenbelegung (ermittelt durch EA): 0.56 mmol g^{-1}

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.21 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (Wasser): keine stabile Suspension

Umsetzung von **42** mit **26b** und **27**



57 mg luft-oxidierter NV-Nanodiamant **42** wurde in 30 ml Wasser für 30 min. im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspension wurde auf 80 °C erhitzt, 777 mg (5.60 mmol) *p*-Nitroanilin (**26b**) und 0.50 ml (4.6 mmol) Isopentyl Nitrit (**27**) zugegeben und weitere 24 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert und der sedimentierte Nanodiamant wurde mit mehrfachen Waschzyklen mit Aceton und Wasser gewaschen, bis mittels DC-kontrolle in Überstand nach Zentrifugation keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **45** wurde als braunschwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 49 mg

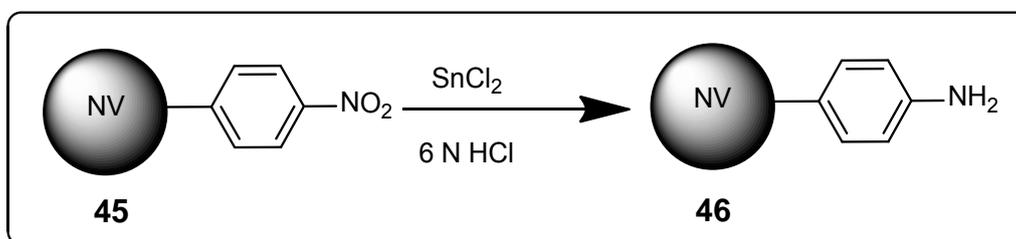
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3293$ br., w $\nu(\text{OH})$, 2958-2864 m $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1772 m $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1521 s, 1344 s, 1106 w, 852 w γ (C-H_{aryl}) cm^{-1} .

Elementaranalyse: C: 89.61 %, H: 0.71 %, N: 1.25 %, S: 0 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch EA): 0.89 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (Wasser): keine stabile Suspension

Reduktion von **45** mit Zinnchlorid



30 mg Nanodiamant **45** wurde in 30 ml 6 N HCl für 30 min. im Ultraschallbad suspendiert. 1.00 g (5.29 mmol) SnCl_2 wurde zugegeben, über Nacht gerührt und anschließend zentrifugiert. Der sedimentierte Nanodiamant wurde mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt **46** wurde als braunschwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 23 mg

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3176$ br., w $\nu(\text{OH})$,, 2919 m $\nu_{\text{a,as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$, 1770 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1623 s, 1432 m, 1255 s, 1076 s, 833 w γ (C-H_{aryl}) cm^{-1} .

Elemental Analyse: C: 85.06 %, H: 0.98 %, N: 0.88 %, S: 0 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch EA): 0.63 mmol g^{-1}

Teilchengrößen (Wasser): keine stabile Suspension

7.2.4 Top-down Ansatz zur Herstellung von Nanodiamanten

7.2.4.1 Chemische Zerkleinerung eines ultrakristallinen Diamantfilms A

Variante I

22 mg des ultrakristallinen Diamantfilms **A** wurden 17 h mit einer Mischung von 6 ml eines 1:1 gemisches von 65 % HNO₃ und 98 % H₂SO₄ auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit NaOH neutralisiert und mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Nach dem letzten Waschgang mit Aceton wurde der Nanodiamant 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 20 mg.

Teilchengrößen (Wasser): 10 % ≤ 55 nm, 50 % ≤ 76 nm, 90 % ≤ 153 nm.

TEM-Messung: Im stabilen Überstand wurde überwiegend amorphen und graphitar-tige Kohlenstoff beobachtet.

Variante II

50 mg des ultrakristallinen Diamantfilms **A** wurden 6 h an Luft bei 425 °C oxidiert. Anschließend wurde der Nanodiamant 72 h in 65 % HNO₃ bei 110 °C erhitzt. Nach Neutralisation mit NaOH und wurde mit Wasser bis pH 7 gewaschen.

Rückgewinnung: 42 mg.

Teilchengrößen (Wasser): 10 % ≤ 8 nm, 50 % ≤ 10 nm, 90 % ≤ 13 nm.

TEM-Messung: Im stabilen Überstand wurde überwiegend amorphen und graphitar-tige Kohlenstoff beobachtet.

7.2.4.2 Vermahlung eines ultrananokristallinen Diamantfilms A

28 mg des ultrakristallinen Diamantfilms **A** und 7.50 g ZrO₂ wurden in 5 ml DMSO für 2 h mittels Ultraschallhorn mit Output-Stärke 5 behandelt. Die Reaktionsmischung wurde mehrfach mit DMSO (insgesamt 25 ml) aufgenommen und der Überstand abdekantiert. Zum DMSO wurden 200 ml Toluol zugegeben. Mittels Zentrifugation wurden die Sedimente und das Lösungsmittel getrennt. Das Sediment wurde mit 100 ml Aceton gewaschen und 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet.

Rückgewinnung: 108 mg.

Sie wurde in zwei Varianten weiter behandelt.

Variante I

Die Hälfte des Rückstands aus 6.2.4.2 wurde in einer Mischung aus 4 ml konz. H₂SO₄ und 4 ml konz. H₂NO₃ über Nacht auf 70 °C erhitzt. Das Sediment wurde mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Sichtbare weiße ZrO₂ Beads wurden bei 2000 rpm für 3 min abzentrifugiert. Anschließend wurde die Probe mit Benzoesäure (**26a**) und Iso-pentylnitrit (**27**) nach allgemeiner Vorschrift wie unter 6.2.1.6 aryliert.

Rückgewinnung: 7.80 mg.

Teilchengrößen (Wasser): 10 % ≤ 59 nm, 50 % ≤ 77 nm, 90 % ≤ 150 nm.

TEM-Messung: Es zeigt eine Mischung aus Diamant und amorphen Kohlenstoff.

Variante II

Die andere Hälfte des Rückstands aus 6.2.4.2 wurde in einer Mischung aus 2 ml konz. H₂SO₄, 2 ml konz. H₂NO₃ und 2 ml HClO₄ über Nacht auf 85 °C erhitzt. Das Sediment wurde mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Sichtbare weiße ZrO₂ Beads wurden bei 1000 rpm für 3 min abzentrifugiert.

Rückgewinnung: 6.50 mg.

Teilchengrößen (Wasser): 10 % ≤ 131 nm, 50 % ≤ 178 nm, 90 % ≤ 313 nm.

TEM-Messung: Es zeigt, dass sich überwiegende Partikel um Diamanten handeln

7.2.4.3 Vermahlung des mikrometerdicken Diamantfilms B

22 mg der mikrometerdicken Diamantfilms **B** und 8.50 g ZrO₂ wurden in 5 ml DMSO für 2 h mittels Ultraschallhorn mit Output-Stärke 5 behandelt. Die Reaktionsmischung wurde mehrfach mit DMSO (insgesamt 25 ml) aufgenommen und der Überstand abdekantiert. Zum DMSO wurden 200 ml Toluol zugegeben. Mittels Zentrifugation wurden die Sedimente und das Lösungsmittel getrennt. Das Sediment wurde mit 100 ml Aceton gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand in einer Mischung aus 2 ml konz. H₂SO₄, 2 ml konz. H₂NO₃ und 2 ml HClO₄ über Nacht auf 85 °C erhitzt. Das Sediment wurde mit Wasser bis pH 7 gewaschen und schließlich in 3 ml 20 N KOH über Nacht erhitzt. Das Sediment wurde erneut mit Wasser bis pH 7 gewaschen und als Suspension erhalten.

Rückgewinnung: wurde nicht bestimmt.

Teilchengrößen (Wasser): 10 % ≤ 61 nm, 50 % ≤ 83 nm, 90 % ≤ 139 nm.

AFM-messung: Es zeigt eine Partikelgrößenverteilung zwischen 50 bis 200 nm.

TEM-Messung: Es zeigt, dass sich überwiegende Partikel um Diamanten handeln.

Fluoreszenzspektroskopie (Anregungswellenlänge = 532 nm): λ = 739 (ZPL des SiV-Zentrums, 768 (vibronisches Seitenband des SiV-Zentrums), 842 nm.

7.2.4.4 Vermahlung eines millimeterdicken Diamantfilms C

400 mg substratfreie Blätter des millimeterdicken Diamantfilms **C** wurden als erstes in einer Mini-Mühle pulverisiert. Als Mahlkörper wurde eine 15 mm und sechs 5 mm gehärtete Stahlmahlkugeln verwendet. Der Diamantfilm wurde 8 h in 4 ml DMSO in einem 15 ml gehärteten Stahlmahlbecher vermahlen. Die Mischung wurde mit 100 ml Toluol aufgenommen und abzentrifugiert. Das Sediment wurde mit 6 N HCl 18 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend bis pH 7 gewaschen. 380 mg des erhaltenen

Feststoffs und 15.0 g ZrO_2 wurden 6 h in 12 ml DMSO mittels Ultraschallhorn mit Output-Stärke 5 behandelt. Die Reaktionsmischung wurde mehrfach mit DMSO (insgesamt 40 ml) aufgenommen und der Überstand abdekantiert. Zu der Mischung wurden 200 ml Toluol zugegeben. Mittels Zentrifugation wurden die Sedimente und das Lösungsmittel getrennt. Das Sediment wurde mit 100 ml Aceton gewaschen. Der Rückstand wurde in einer Mischung aus 10 ml konz. H_2SO_4 , 10 ml konz. HNO_3 und 10 ml $HClO_4$ für 72 h auf 85 °C erhitzt. Das Sediment wurde mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Anschließend wurde in 30 ml 20 N KOH für 72 h auf 100 °C erhitzt. Das Sediment wurde erneut mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Die Überstand nach der Zentifugation auf 6000 rpm 5 min. wurde ein hellbraunes Kolloid erhalten. Der Rückstand ist ein hellgrauer Feststoff.

Rückgewinnung: 205 mg.

Elementaranalyse: C: 50.08 %, H: 0.57 %, N: 0 %, S: 0 %.

Teilchengrößen (Wasser): 10 % \leq 31 nm, 50 % \leq 43 nm, 90 % \leq 72 nm.

XRD / 2θ in Grad: 30,2 (111 ZrO_2); 35,1 (200 ZrO_2); 43,9 (111 Diamant); 50,2 (311 ZrO_2); 60 (222 ZrO_2); 75,3 (220 Diamant); 91,5 (311 Diamant).

7.2.4.5 Vermahlung des YAG-Einkristalls

Allgemeine Vorschrift zur Pulverisierung durch Minimühle

YAG-Kristall und gehärtete Stahlkugeln wurden in einem gehärteten Stahlmahlbecher in EtOH vermahlen. Nach Abkühlung auf RT wurde die Mischung mit EtOH aufgenommen und abzentrifugiert. Nach Waschen mit Aceton und Entfernung der Mahlkugel wurde das Sediment als erstes mit 6 N HCl und anschließend mit konz. H_2SO_4 unter Rückfluss über Nacht auf 100 °C erhitzt. Der Niederschlag wurde mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Anschließend wurde es für 3 h auf 600 °C an Luft erhitzt.

Pulverisierung A

490 mg YAG-Kristall und 21 Stück 5 mm Stahlkugeln wurden 1 h in 2 ml EtOH vermahlen. 130 mg YAG-Kristall wurden nicht zerkleinert. Die pulverisierte Probe wurde als hellgrünweißes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 233 mg.

Teilchengröße (Wasser): 10 % \leq 9453 nm, 50 % \leq 11243 nm, 90 % \leq 13446 nm.

Pulverisierung B

1,32 g YAG-Kristall und 21 Stück 5 mm Stahlkugeln wurden 6 h in 3 ml EtOH vermahlen. 106 mg YAG Kristall wurde nicht zerkleinert. Die pulverisierte Probe wurde als hellgrünweißes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 980 mg.

Teilchengröße (Wasser): 10 % \leq 191 nm, 50 % \leq 2575 nm, 90 % \leq 3402 nm.

XRD / 2θ im Grad: 18,1 (211 YAG); 27,9 (321 YAG); 29,7 (400 YAG); 33,3 (420 YAG); 36,6 (322 YAG); 41,1 (521 YAG); 46,6 (532 YAG); 55,1 (640 YAG); 57,4 (642 YAG).

Pulverisierung C

900 mg YAG-Pulver (von Pulverisierung B) und 21 Stück 5 mm Stahlkugeln wurden 20 h in 3 ml EtOH vermahlen. Die pulverisierte Probe wurde als weißes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 853 mg.

Teilchengröße (Wasser): 10 % \leq 198 nm, 50 % \leq 301 nm, 90 % \leq 3166 nm.

XRD / 2θ im Grad: 18,1 (211 YAG); 27,9 (321 YAG); 29,7 (400 YAG); 33,3 (420 YAG); 36,6 (322 YAG); 41,1 (521 YAG); 46,6 (532 YAG); 55,1 (640 YAG); 57,4 (642 YAG).

Pulverisierung D

500 mg YAG-Pulver (von Pulverisierung C) und 21 Stück 5 mm Stahlkugeln wurden 15 h in 3 ml EtOH vermahlen. Die pulverisierte Probe wurde als weißes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 380 mg.

Teilchengröße (Wasser): 10 % \leq 138 nm, 50 % \leq 185 nm, 90 % \leq 292 nm.

XRD / 2θ im Grad: 18,1 (211 YAG); 27,9 (321 YAG); 29,7 (400 YAG); 33,3 (420 YAG); 36,6 (322 YAG); 41,1 (521 YAG); 46,6 (532 YAG); 55,1 (640 YAG); 57,4 (642 YAG).

Pulverisierung E

1,20 g YAG-Kristall und 1 Stück 15 mm und 6 Stück 5 mm Stahlkugeln wurden 6 h in 3 ml EtOH vermahlen. Die pulverisierte Probe wurde als weißes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 980 mg.

Teilchengröße (Wasser): 10 % \leq 295 nm, 50 % \leq 385 nm, 90 % \leq 3920 nm.

Nanovermahlung

Variante I

210 mg YAG-Pulver (von Pulverisierung A) und 10 g 80-90 μ m Mikrodiamant **D** wurden in 10 ml Wasser vorgelegt und 1 h durch Ultraschallhorn mit Output stärke 5 behandelt. Die Mischung wurde 24 h mit konz. HCl erhitzt und mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Der Mikrodiamant wurde abdekantiert. Der Rückstand wurde 24 h bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Produkt wurde als graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 205 mg.

Teilchengröße (Wasser): 10 % \leq 265 nm, 50 % \leq 320 nm, 90 % \leq 673 nm.

Variante II

450 mg YAG-Pulver, 4 g 80-90 μ m Mikrodiamant **D** und 21 Stück 5 mm gehärtete Stahlkugeln wurden in einem gehärteten Stahlmahlbecher für 30 h in 5 ml EtOH vermahlen. Nach Abkühlung auf RT wurde die Mischung mit EtOH aufgenommen und abzentrifugiert. Nach Abwaschen mit Aceton und Entfernung der Mahlkugel wird das Sediment als erstes mit 6 N HCl und anschließend mit oxidiertes Säure unter Rückfluss erhitzt. Eine Luftoxidation bei 630 °C sowie bei 950 °C wurde durchgeführt. Das Produkt bei 630 °C wurde als ein weißes Pulver erhalten. Das Produkt bei 950 °C wurde als leicht violette Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 395 mg.

Produkt bei 630 °C

Teilchengröße (Isopropanol): 10 % \leq 100 nm, 50 % \leq 140 nm, 90 % \leq 185 nm.

XRD / 2θ im Grad: 18,1 (211 YAG); 27,8 (321 YAG); 29,7 (400 YAG); 33,3 (420 YAG); 36,6 (322 YAG); 41,1 (521 YAG); 43,9 (111 Diamant); 46,6 (532 YAG); 55,1 (640 YAG); 57,4 (642 YAG); 75,3 (220 Diamant).

Produkt bei 950 °C

Teilchengröße (Isopropanol): 10 % \leq 108 nm, 50 % \leq 145 nm, 90 % \leq 214 nm.

XRD / 2θ im Grad: 18,1 (211 YAG); 27,9 (321 YAG); 29,7 (400 YAG); 33,3 (420 YAG); 36,6 (322 YAG); 41,1 (521 YAG); 46,6 (532 YAG); 55,1 (640 YAG); 57,4 (642 YAG).

Variante III

210 mg YAG-Pulver und 300 g 0-100 nm SYP-Nanodiamant wurden in 10 ml Wasser vorgelegt und 6 h durch Ultraschallhorn mit Output-stärke 5 behandelt. Die Mischung wurde 24 h mit konz. H₂SO₄ erhitzt und mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Die gesamte Probe wurde 6 h bei 600 °C an Luft oxidiert. Das Produkt wurde als weißes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 205 mg.

Teilchengrößen (Wasser): 10 % ≤ 69 nm, 50 % ≤ 101 nm, 90 % ≤ 180 nm.

XRD / 2θ im Grad: 18,1 (211 YAG); 27,9 (321 YAG); 29,7 (400 YAG); 33,3 (420 YAG); 36,6 (322 YAG); 41,1 (521 YAG); 46,6 (532 YAG); 55,1 (640 YAG); 57,4 (642 YAG).

8 Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.bmbf.de/de/3790.php>
- [2] R. S. Lewis, M. Tang, J.F. Wacker, E. Anders, E. Steel, *Nature* **1987**, 326, 160–162.
- [3] H. G. Hill, A. P. Jones, L. B. d’Hendecourt, *Astron. Astrophys.* **1998**, 336, L41–L44.
- [4] L. Cao, C. Gao, H. Sun, G. Zou, Z. Zhang, X. Zhang, M. He, M. Zhang, Y. Li. J. Zhang, D. Dai, L. Sun, W. Wang, *Nature* **2002**, 418, 157–159.
- [5] D. J. Kennett, J. P. Kennett, A. West, C. Mercer, S. S. Que Hee, L. Bement, T. E. Bunch, M. Sellers, W. S. Wolbach, *Science* **2009**, 323, 94-95.
- [6] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Auflage, Teuner Wiesbaden **2007**, S.331.
- [7] F. Bahart, P.M. Ajayan, *Nature* **1996**, 382, 433-435.
- [8] A.Kh. Khachatryan, S.G. Aloyan, P.W. May, R. Sargsyan, V.A. Khachatryan and V.S. Baghdasaryan. *Diamonds and related Materials* **2008**, 17, 931-936.
- [9] S. Jiao, A. Sumant, MA. Kirk, DM. Gruen, AR. Krauss, O. Auciello, *Appl. Phys.* **2001**, 90, 118–122.
- [10] D. Ho Nanodiamonds, 1. Auflage, Springer **2009**, 2.
- [11] X Feng, Y. S Her, US **Patent** App. 10/255,136, 2002
- [12] V. P. Kurikka, M. Shafi, A. Gedanken, R. Pozorov, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 590-593.
- [13] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 8062–8083; *Angew. Chem. Int. ed.* **2005**, 44, 7852–7872.
- [14] KH. Haas, K. Rose, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2003**, 5, 47-52.
- [15] I. I. Kulakova, *Phys. Solid State* **2004**, 46, 636-643.
- [16] J.-Y. Raty, G. Galli, C. Bostedt, T. W. van Buuren, L. J. Terminello, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, 037401/1-037401/4.
- [17] 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.
- [18] T. Takagata, K. Takeda, *Phys. Rev. B.* **1992**, 46, 578-581.
- [19] J. Wrachtrup, F. Jelezko, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, 18, 807-824.
- [20] G. Gur, Y. Yarden, *Nat. Biotechnol.* **2004**, 22, 169-170.

- [21] D. S. Lidke, P. Nagy, R. Heintzmann, D. J. Arndt-Jovin, J. N. Post, H. E. Grecco, E. A. Jares-Erijman, T. M. Jovin, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 198-203
- [22] N. M. Idris, Z. Li, L. Ye, E. K. W. Sim, R. Mahendran, P. C. –L. Ho, Y. Zhsng, *Biomaterials* **2009**, *30*, 5104-5113.
- [23] S. J. Yu, M-W. Kang, H-C. Chang, K-M. Chen, Y-C. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17604-17605.
- [24] A. M. Schrand, H. Huang, C. Carlson, J. J. Schlager, E. Osawa, S. M. Hussain, L. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2-7.
- [25] K.-K.Liu, C.-L. Cheng. C.-C. Chang J.-I. Chao, *Nanotech.* **2007**, *18*, 325102.
- [26] J.-I. Chao, E. Perevdentseva, P-H. Chung, K-K, Liu, C-Y, Cheng, C-C. Chang, C.-L. Cheng, *Biophys. J.* **2007**, *93*, 2199-2208.
- [27] K.-K. Liu, C-C. Wang, C-L. Cheng, J.-I. Chao, *Biomaterials* **2009**, *30*, 4249-4259.
- [28] G.K. Burkat, T. Fujimura, V.Yu. Dolmatov, E.A. Orlova, M.V. Veretennikova, *Diamond Relat. Mater* **2005**, *14*, 1761-1764.
- [29] D. H. Wang, L.-S. Tan, H. Huang, L. Dai, E. Osawa., *Macromolecules* **2009**, *42*, 114-124.
- [30] H. Huang, E. Dierstorff. E. Osawa, D. Ho, *Nano lett.* **2007**, *7*, 3305-3314.
- [31] M. Chen, E. D. Plerstorff, R. Lam, S-Y. Li, H. Huang, E. Osawa, D. Ho, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2016-2022.
- [32] F. Neugart, A. Zappe, F. Jelezko, C. Tietz, J. P. Boudou, A. Krueger, J. Wrachtrup. *Nano Lett* **2007**, *7*, 3588-3591.
- [33] M. Mkandawire, A. Pohl, T. Gubarevich, V. Lapina, D. Appelhans, G. Rodel, W. Pompe, J. Schneideer, J. Opitz, *J. Biophoton.* **2009**, *2*, 596-606.
- [34] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Auflage, Walter de Gruyter **1995**, S. 831.
- [35] G. Burkhard, H. Tamura, Y. Tanabe, A. B. Sawaoka, *Appl. Phys. Lett.* 1995, *66*, 3131-3133.
- [36] L. F. Trueb, *J. Appl. Phys.* 1968, *39*, 4707-4716.
- [37] S.P. McGinnis, M.A. Kelly, S.B. Hagstrom and R.L. Alvis. *J. Appl. Phys.* **1996**, *479*, 170-175.
- [38] A. M. Schrand, S. A. C. Hens, O. A. Shenderova, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2009**, *34*, 18-74.

- [39] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Auflage, Teubner Wiesbaden **2007**, S. 341-345.
- [40] A. Krüger, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2445-2449.
- [41] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Auflage, Teubner Wiesbaden **2007**, S. 345
- [42] P. DeCarli, J. Jamieson, *Science* **1961**, 133, 1821.
- [43] M. Frenklach, W. Howard, D. Huang, J. Yuan, K. E. Spear, R. Koba, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 59, 546-548.
- [44] N. R. Greiner, D. S. Philips, J. D. Johnson, F. Volk, *Nature* **1988**, 333, 440-442.
- [45] V. Yu. Dolmatov. *Russian Chemical Reviews* **2007**, 76, 339-360.
- [46] J.-P. B. Donnet, C. Lemoigne, T. K. Wang, C.-M. Peng, M. Samirant, A. Eckhart, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134, 875-890.
- [47] V. Y. Dolmatov, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, 70, 607-626.
- [48] V. Pichot, M. Comet, E. Fousson, C. Baras, A. Senger, F. Le Normand, D. Spitzer, *Diam. Relat. Mater.* **2008**, 17, 13-22.
- [49] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S.O. Kucheyev and Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11635-11642.
- [50] O. Shenderova, I. Petrov, J. Walsh, V. Grichko, T. Tyler and G. Cunningham, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, 15, 1799-1807.
- [51] K. Tanaka, H. Kumazawa, *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, **2004**, 30, 325-331.
- [52] Y. Z. Ma, G. T. Zou, H. B. Yang, J. F. Meng, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65, 822-823.
- [53] L. Cao, C. Gao, H. Sun, G. Zou, Z. Zhang, X. Zhang, M. He, M. Zhang, Y. Li, J. Zhang, D. Dai, L. Sun, W. Wang, *Carbon*, **2001**, 39, 311-314.
- [54] Y. Gogotsi, S. Welz, D. A. Ersoy, M. J. McNallan, *Nature*, **2001**, 411, 283-287.
- [55] Q. Kalish, *Carbon*, **1999**, 37, 781-785.
- [56] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Auflage, Walter de Gruyter **1995**, S. 837.
- [57] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, 1. Auflage, Springer **2000**, S. 87.
- [58] A. E. Alexenskii, M. V. Baidakova, A. Ya. Vul, Davydov, Yu. A. Pevtsova, *Phys. Solid. State* **1997**, 39, 1007-1015.
- [59] P. Chen, F. Huang, S. Yun, *Carbon*, **2003**, 41, 2093-2099.

- [60] I. I. Vlasov, O. Shenderova, S. Turner, O. I. Lebedev, A. A. Basov, I. Sildos, M. Räjn, A. A. Shiryaev, G. V. Tendeloo, *Small* **2010**, *6*, 687-694.
- [61] A. E. Alexenskii, M. V. Baidakova, A. Ya. Vul, Davydov, Yu. A. Pevtsova, *Phys. Solid. State* **1997**, *39*, 1007-1015.
- [62] V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Malkov, V. M. Titov, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222*, 343-348.
- [63] Z. Qiao, J. Li, N. Zhao, C. Shi, P. Nash, *Scripta. Mater.* **2006**, *54*, 225-229.
- [64] J. Hiraki, H. Mori, E. Taguchi, H. Yasuda, H. Kinoshita, N. Ohmae, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 223101/1-223101/3.
- [65] K. Nassau, *Gems made by man*, 1. Auflage, Chilton Book Co. **1980**, S. 191.
- [66] A. Gruber, A. Dräben, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, *Science* **1997**, *276*, 2012-2014.
- [67] F. Jelezko, C. Tietz, A. Gruber, I. Popa, A. Nizovtsev, S. Kilin, J. Wrachtrup, *Single Mol.* **2001**, *2*, 255-260.
- [68] R. Hanson, F. M. Mendoza, R. J. Epstein, D. D. Awschalom, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 087601/1-087601/4.
- [69] F. Treussart, V. Jacques, E. Wu T. Gacoin, P. Grangier J.-F. Roch, *Physica B* **2006**, *376*, 926-929
- [70] S. C. Lawso, D. Fisher, D. C. Hunt, M. Newto, *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10*, 6171-6180.
- [71] Y-R. Chang, H-Y. Lee, K. Chen, C-C. Chang, D-S. Tsai, C-C, Fu, T-S, Lim, Y-K, Tzeng, C-Y. Fang, C-C. Han, H-C. Chang, W. Fann, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 284-288.
- [72] E. Rittweger, K. Y. Han, S. E. Irvine, C. Eggeling, S. W. Hell, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 144-147.
- [73] R. Alsfasser, E. Ridel, C. Janiak, H. J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter **2007**, S. 200.
- [74] G. Borchert, D. Fenske, J. Kolny-Olesiak, J. Parisi, K. Al-Shamery, M. Bäumer. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2981-2984; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2923-2926.
- [75] A. C. Balazs, T. Emrik, T. P. Russell., *Science*, **2006**, *314*, 1107-1110.
- [76] S. Jiang, K. Xu, *Carbon* **1995**, *33*, 1663-1671.

- [77] O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications*, 1. Auflage, William Andrew Publishing, New York **2006**, S. 380-391.
- [78] V. Mochalin, S. Osswald, Y. Gogotsi, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 273-279.
- [79] X.W. Fang, J. D. Mao, E. M. Levin, K. Schmit-Rohr, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1426-1435.
- [80] M. Ozawa, M. Inaguma, M. Takahashi, F. Kataoka, A. Krüger, E. Osawa, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1201-1206.
- [81] S. Ji, T. Jiang, K. Xu, S. Li, *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *133*, 231-238.
- [82] N. Gibson, O. Shenderova, T.J.M. Luo, S. Moseenkov, V. Bondar, Puzyr, K. Purtov, Z. Fitzgerald, D.W. Brenner, *Diamond Relat. Mater.* **2009**, *18*, 620-628.
- [83] H. Sakurai, N. Ebihara, E. Osawa, M. Takahashi, M. Fujinami, K. Oguma, *Anal. Sci.* **2006**, *22*, 357-362.
- [84] T. Jamieson, R. Bakhshi, D. Petrova, R. Pocock, M. Imani, A. M. Seifalian, *Biomaterials* **2007**, *28*, 4717-4732.
- [85] M. M. van Schooneved, E. Vucic, R. Koole, Y. Zhou, J. Stocks, D. P. Cormode, C. Y. Tang, R. E. Gordon, K. Nicolay, A. Meijerink, Z. A. Fayad, W. J. M. Mulder, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2517-2525.
- [86] A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27-36.
- [87] A.P. Dementèv, K. I. Maslakow, *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 678-680.
- [88] A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A.E. Aleksenskii, A. Ya. Vul, E. Osawa, *Carbon*, **2005**, *43*, 1722-1730.
- [89] Ga. Chiganova, *Colloid, J.* **2000**, *62*, 238-243.
- [90] A. Z. Aleksenskii, VY. Osipov, AT. Dideykin, AY. Vul', GJ. Adreaenssens, VV. Afanasev, *Tech. Phy. Lett.* **2000**, *26*, 819-821.
- [91] E. Osawa, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 2018-2022.
- [92] K. Xu, Q. Xue, *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 649-650.
- [93] O. A. Shenderova, V. V. Zhiirnov, D. W. Brenner, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *27*, 227-356.
- [94] E. D. Eidelman, V.I. Siklitsky, L.V. Sharonova, M.A. Yagovkina, AR. Ya Vul', M. Takahashi, M. Inakum, M. Ozawa, E. Osawa, *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 1765-1769.

- [95] A. S. Barnard, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4038-4041.
- [96] E. Osawa, D. Ho, H. Huang, M. V. Korobov, N. N. Rozhkova, *Diamond Relat. Mater.* **2009**, *18*, 904-909.
- [97] S. Ceylan, C. Friese, C. Lammel, K. Mazac, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9083-9086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8950-8953.
- [98] R. K. Khanna, N. Singh, S. Charan. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4725-4730.
- [99] B. Díaz, C. Sánchez-Espinel, M. Arrebo, J. Faro, E. de Miguel, S. Magadán, C. Yagüe, R. Fernández-Pacheco, M. R. Ibarra, J. Santamaría, Á. González-Fernández, *Small*, **2008**, *4*, 2025-2034.
- [100] M. Niederberger, G. Garnweitner, F. Krumeich, R. Nesper, H. Cölfen, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1202-1208.
- [101] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061-3083.
- [102] E. Rubio, J. Almaral, R. Ramírez-Bon, V. Castano, V. Rodríguez, *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1266-1269.
- [103] A. Goldschmidt, H. Streitberger; *BASF Handbuch Lackiertechnik*, 1. Auflage, Vincentz **2002**, S. 205ff.
- [104] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Auflage, Teubner Wiesbaden **2007**, S. 368-369.
- [105] V. F. Loktev, V. I. Makal'skii, I. V. Stoyanova, A. V. Kalinkin, V. A. Likhobolov, V. N. Mit'kin *Carbon* **1990**, *29*, 817-819.
- [106] A. Krueger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1382-1390.
- [107] F. Cataldo, A. P. Koscheev, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **2003**, *11*, 201-218.
- [108] X. Xu, Z. Yu, Y. Zhu, B. Wang, *J. Solid State chem.* **2005**, *178*, 688-693.
- [109] K. Xu, Q. Xue, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 277-282.
- [110] V. Mochalin, Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4594-4595.
- [111] H-D. Wang, Q. Yang, C. H. Niu, *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19*, 441-444.
- [112] T. Ando, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1783.
- [113] B. Spitsyn, J. L. Davidson, M. N. Gradoboev, T. B. Galushko, N. V. Serebyakova, T. A. Karpukhina, I. I. Kulakova, N. N. Melnik, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, *15*, 296-299.

- [114] M. Yeganeh, P. R. Coxon, A. C. Brieva, V. R. Dhanak, L. Šiller, Yu. V. Butenko, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 155404/1-155404/8.
- [115] T. Tsubota, T. Ohno, H. Yoshida, K. Kusakabe, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, *15*, 668-672.
- [116] Tsubota, S. Ida, O. Hirabayashi, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3881-3886.
- [117] T. Nakamura, M. Ishihara, T. Ohana, Y. Koga, *Chem. Comm.* **2003**, 900-901.
- [118] A. Krüger, Y. Liang, G. Jarre, J. Stegk, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2322-2328.
- [119] K.-K.Liu, W-W. Zheng, C-C. Wang, Y-C. Chiu, C.-L. Cheng, Y-S. Lo, C. Chen, J.-I. Chao, *Nanotech.* **2010**, *21*, 315106/1-315106/14.
- [120] R. Martín, P. C. Heydron, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4505-4514.
- [121] A. Krueger, T. Boedeker, *Diamond Relat. Mater.* **2008**, *17*, 1367-1370.
- [122] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Auflage, Teubner Wiesbaden **2007**, S. 372.
- [123] G. V. Lisichkin, V. V. Korolkov, B. N. Tarasevich, I. I. Kulakova, A. V. Karpukhin, *Russ. Chem. Bull.* **2006**, *55*, 2212-2219.
- [124] Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3924-3930.
- [125] V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, E. V. Barrera, *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 859-866.
- [126] S. Breitag-Faes, A. Kwade, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 241-248.
- [127] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Auflage, Teubner Wiesbaden 2007, S. 383-387.
- [128] O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications*, 1. Auflage, William Andrew Publishing, New York **2006**, S. 477-485.
- [129] K. Subramanian, W. P. Kang, J. L. Davidson, *Phys. Status Solid A.* **2009**, *206*, 2074-2076.
- [130] D. Ho Nanodiamonds, 1. Auflage, Springer **2009**, 189ff
- [131] O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications*, 1. Auflage, William Andrew Publishing, New York **2006**, S. 486-495.
- [132] K. D. Behler, A. Stravato, V. Mochalin, G. Korneva, G. Yushin, Y. Gogotsi, *ACS Nano* **2009**, *3*, 363-369.
- [133] L. Li, J. L. Davidson, C. M. Lukehart, *Carbon* **2006**, *44*, 2308-2315.

- [134] Q. Zhang, K. Naito, Y. Tanaka, Y. Kagawa, *Macromolecules* **2008**, *41*, 536-538.
- [135] K. Donaldson, V. Stone, C. L. Tran, W. Kreyling, P. J. Baorn, *Occup. Environ. Med.* **2004**, *61*, 727-728.
- [136] N. Lewinski, V. Colvin, R. Drezek. *Samll* **2007**, *4*, 26-49.
- [137] M. Chen, E. D. Pierstorff, R. Lam, S-Y. Li, H. Huang, E. Osawa, D. Ho, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2016-2021.
- [138] V. S. Bondar, I. O. Pozdnyakova, A. P. Puzyr, *Phy. Solid State*, 2004, *46*, 758-760.
- [139] L.C. Huang, H. C. Chang, *Langmuir*, **2004**, *20*, 5879-5884.
- [140] M. Chen, E. D. Pierstorff, R. Lam, S-Y. Li, H. Huang, E. Osawa, D. Ho, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2016-2021.
- [141] A. Krueger, J. Stegk, Y. Liang, L. Lu, G. Jarre, *Langmuir*, **2008**, *24*, 4200-4204.
- [142] S. C. Hens, G. Cunningham, T. Tyler, S. Moseenkov, V. Kuznetsov, O. Shenderova, *Diamond Relat. Mater.* 2008, *17*, 1858-1866.
- [143] C-C. Fu, H-Y. Lee, K. Chen, T-S. Lim, H-Y. Wu, P-K. Lin, P-K. Wie, P-H. Tsao, H-L. Chang, W. Fann, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 727-732.
- [144] Yu. V. Butenko, V. L. Kunetsov, E. A. Paukshtis, A. L. Stadnichenko, I. N. Mazov, S. I. Moseenkov, A. I. Boronin, S. V. Kosheev, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **2006**, *14*, 557-564.
- [145] M. Ozawa, H. Goto, M. Kusunoki, E. Osawa, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7135-7138.
- [146] J. Quian, C. Pantea, J. Huang, T. W. Zerda, Y. Zhao, *Carbon* **2004**, *42*, 2691-2697.
- [147] A. S. Rettenbacher, B. Elliott, J. S. Hudson, A. Amirkhanian, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 376-387.
- [148] J. Li, A. Takeuchi, M. Ozawa, X. Li, Saigo, K. Kilazawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1784-1785.
- [149] D. Wunderlich, F. Hauke, A. Hirsch, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1493-1497.
- [150] B. Gebhart, R. Graupner, F. Hauke, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1494-1501.
- [151] T. Tsubota, O. Hirabayashi, S. Ida, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumato, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 806-811.
- [152] F. Liang, J. M. Beach, P. K. Rai, P. K. Rai, W. Guo, R. H. Hauge, M. Pasquali, R. E. Smalley, W. E. Billups, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1530-1524.
- [153] B. K. Price, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12899-12904.

- [154] H. G. O. Becker, R. Gluch, W. Berger, R. Mayer, G. Domschke, K. Müller, E. Fanghänel, D. Pavel, J. Faust, H. Schmidt, M. Fischer, K. Schollberg, F. Gentz, K. Schwetlick, K. Gewalt, E. Seiler, *Organikum*, 20. Auflage, Johann Ambrosius Verlag, **1996**, S. 584ff.
- [155] C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, J. M. Tour, *Synlett* **2004**, *1*, 155-160.
- [156] M. Sommer, F. Stenger, W. Peukert, N. J. Wanger, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 135-148.
- [157] A. Voronov, A. Kohut, A. Synytska, W. Peukert. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 3708-3714.
- [158] H. Schmit, F. Tabellion, K.-P. Schmitt, P.-W. Oliveira, *Ceram. Trans.* **2004**, *48*, 173-186.
- [159] L. A. Crum, *Ultrasonics Sonochem.* 1995, *2*, 147-
- [160] G. Helmut, H.-U. Gremlich, *IR – Spektroskopie*, 4. Auflage, WILEY-VCH 2003, S. 240-242.
- [161] E. Osawa, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 2018-2022.
- [162] K. Makino, M. M. Mossoba, P. Riesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3537-3539.
- [163] S. J. Doktycz, K. S. Suslick, *Science* **1990**, *247*, 1067-1069.
- [164] J. Shi, Z. Wang, H.-L. Li, *J. Nanopart. Res.* **2006**, *8*, 743-747.
- [165] T. Sharda, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Diamond Relat. Mater.* 2001, *10*, 352-357.