



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 53 388 A1** 2005.06.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 53 388.5**

(22) Anmeldetag: **14.11.2003**

(43) Offenlegungstag: **16.06.2005**

(51) Int Cl.7: **B82B 1/00**
B82B 3/00

(71) Anmelder:

Westphal, Holger, 32130 Enger, DE

(74) Vertreter:

**Stenger, Watzke & Ring Patentanwälte, 40547
Düsseldorf**

(72) Erfinder:

**Schönefeld, Dr.rer.nat.habil., Christian, Priv.-Doz.,
52511 Geilenkirchen, DE; Westphal, Holger, 32130
Enger, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu
ziehende Druckschriften:

DE 199 55 971 A1

US 58 61 349

EP 02 38 085 B1

**KUZNETSOV, V.L., et.al.: Synthesis And Properties
Of Nanostructured Carbon Materials:**

Nanodiamond,

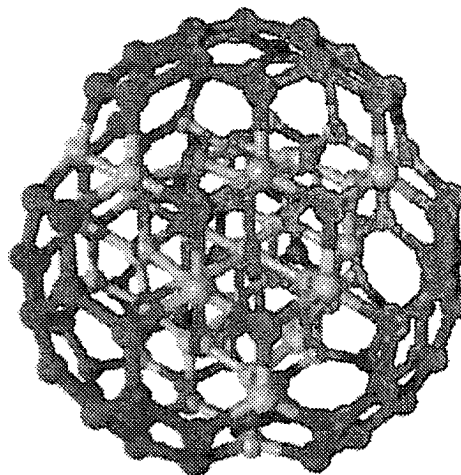
**Onion-Like Carbon And Carbon Nanotubes. In:
International Workshop, Fullerenes and Atomic
Cluster, IW FAC 2001, erschienen im Juli 2001;;**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Diamantartige Kohlenstoffstruktur, Trägermatrix mit diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, Verfahren zur Herstellung einer Trägermatrix und Verwendung einer Trägermatrix**

(57) Zusammenfassung: Eine diamantartige Kohlenstoffstruktur zeichnet sich durch besondere Messwerte aus und weist optische Charakteristika auf. Sie eignet sich daher unter anderem für transparente optische Bildreflexions-Verbundsysteme und Diffusionslicht-Flächendarstellungen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine diamantartige Kohlenstoffstruktur, insbesondere einen nanopartikulären Diamantwerkstoff.

Stand der Technik

[0002] Es gibt verschiedenartigste diamantartige Kohlenstoffstrukturen. Diese haben häufig fullerenartige Eigenschaften und werden durch Röntgenogramme der nicht diamantartigen Kohlenstoffmodifikation unterschieden. Nanopartikuläre Diamantwerkstoffe werden in der Regel als Reaktionsprodukte von hoch brisanten Energieträgern, die aus Trinitrotoluol-Hexogen-Gemischen bestehen hergestellt. Die Gemische werden hierbei in Inertgasatmosphäre bei atmosphärischem Druck zur Reaktion gebracht.

Aufgabenstellung

[0003] Derartige Materialien sind beispielsweise aus der WO 00/78674 bekannt. Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde diamantartige Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nanopartikuläre Diamantwerkstoffe weiter zu bilden, um sie für neue Applikationen einsetzen zu können.

[0004] Diese Aufgabe wird mit einer diamantartigen Kohlenstoffstruktur, insbesondere einem nanopartikulären Diamantwerkstoff, gelöst, die offene Poren aufweist, deren durch BET ermittelten Maße zwischen 12 und 100 Å liegen.

[0005] Die hergestellten Materialteilchen und Cluster besitzen gerundete Ogival-Formen, auf deren innerer und äußerer Oberfläche sich offene Poren lokalisieren.

[0006] Die hergestellten diamantartigen Kohlenstoffstrukturen weisen eine Volumenadsorption von 400 bis 600 cm³/g, vorzugsweise von 500 bis 600 cm³/g auf.

[0007] Erfindungsgemäße diamantartige Kohlenstoffstrukturen zeichnen sich auch dadurch aus, dass die Monokristalle farblos erscheinen. Die charakteristische Graufärbung der Cluster ist auf diffuse Lichtstreuung und Lichtreflexion zurück zu führen. Optische Anisotropie liegt nicht vor.

[0008] Die erfindungsgemäßen Kohlenstoffstrukturen sind auch dadurch zu kennzeichnen, dass der Brechungsindex über 2,55 beträgt. Der Brechungsindex (refraction index) liegt in Bereichen von über 2,55 und damit erheblich höher, als der Wert von konventionellen, natürlichen oder künstlichen Diamantstrukturen.

[0009] Außerdem sind erfindungsgemäße diamantartige Kohlenstoffstrukturen dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsgrenzen in Bandbreiten über 220 nm, vorzugsweise über 2.810 cm⁻¹ liegen. Die Absorptionsgrenzen dieser Nanomaterialien liegen somit im UV-Bereich in der Bandbreite von 220 bis über 300 nm sowie im nahen IR-Bereich bis etwa über 2.810 cm⁻¹.

[0010] Die beschriebenen Kenngrößen der diamantartigen Kohlenstoffstruktur bilden die Grundlage für verschiedene Anwendungen der hergestellten nanopartikulären Diamantstrukturen und für deren optische Charakteristika.

[0011] Es wurde eine pulverförmige nanopartikuläre Diamantstruktur in zwei Modifikationen hergestellt, dessen Teilchen generell Kohlenstoff in hexagonaler, kubischer und fullerenener Modifikation sowie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und unverbrennbare Beimengungen enthalten. Diese Modifikationen weisen nanopartikuläre Diamantstrukturen auf, die ein poröses Volumen, eine hohe spezifische Oberfläche sowie ausgeprägte optische Charakteristika besitzen. Die Elemente in Massenprozent sind wie folgt:

Kohlenstoff	86 bis 98
Sauerstoff	1 bis 6
Wasserstoff	0,5 bis 1,0
Stickstoff	0,5 bis 2,0
unverbrennbare Beimengungen	bis 2,0.

[0012] Die nanopartikulären Diamantwerkstoffe wurden mittels chemischdynamischer Umsetzung von brisanten Energieträgern mit negativer Sauerstoffbilanz, in einem geschlossenen Volumen mit Inertgasatmos-

phäre bei nachfolgender Abkühlung der Reaktionsprodukte hergestellt und nach Erfolg der Reaktion aufbereitet und in Bereichen der Diamantstabilität konserviert.

[0013] Das erfindungsgemäße Material stellt ein Pulver mit hellgrauer Farbe dar, dessen spezifisches Gewicht 2,3 bis 3,0 g/cm³ beträgt. Das entspricht dem Wert von 65 bis 85 % des spezifischen Gewichtes von Diamant.

[0014] Die Röntgenphaseanalyse fixiert einen einzigen Phasen-Peak, den der kubischen Modifikation des Kohlenstoffs (Diamant).

[0015] Die Mikroelektronogramme des erfindungsgemäßen Materials unterscheiden sich dabei von Bekannten mittels Detonationssynthese erzeugten ultradispersen Diamantsystemen durch eine verbreiterte Linie (111), aber auch durch die Anwesenheit gut entwickelter lokaler Reflexe, was darauf hindeutet, dass der geometrische Aufbau der Kristalle durch spezifische und neue Charakteristika bestimmt wird.

[0016] Das Streumuster der Röntgenstrahlen verweist darauf, dass die Nano-Diamantkristalle von einer Hülle (Käfig) aus Kohlenstoffatomen umgeben sind, die aus einer regelmäßigen Anordnung von Fünf- und Sechsecken besteht (Fullerene-Morphologie) und der räumlichen Struktur eines „Bucky-Ball“ nahe kommt ([Fig. 1](#)).

[0017] Kristalle herkömmlicher Halbleitermaterialien zeigen gewöhnlich eine drastische Änderung in der Farbe des von ihnen ausgesandten Lichts, wenn ihre Teilchengröße im Bereich von nur wenigen Nanometern variiert. Die erfindungsgemäßen Materialien weisen hingegen eine elektronische Struktur auf, die gewährleistet, dass sie weitgehend unabhängig von der Größe der Einzelkristalle Licht einer genau bestimmten Wellenlänge aussenden können.

[0018] Schematisch stellen sich die erzeugten Struktur-Modifikationen gemäß den [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) dar.

[0019] Die Absorption (a.u.) über der Wellenlänge in cm⁻¹ ist in den [Fig. 4](#) bis [Fig. 8](#) dargestellt.

[0020] Besonders erfreulich ist es, dass die erzeugten Materialien Teilchengrößen von 5 bis 10 nm und spezifische Oberflächenwerte von über 300 m²/g und bis zu 500 m²/g aufweisen. Hinzu kommen optische Charakteristika, wie insbesondere der Transmissionen/Reflektionen in sichtbarem Licht, UV- und nahen IR-Bereichen.

[0021] Für die industrielle verfahrenstechnische Herstellung nanopartikulärer Diamantwerkstoffe mit fullerenartigen Eigenschaften wurde folgendes Herstellungsverfahren entwickelt:

Eine Kombination von brisanten Energieträgern wird mit einer Masse von 10 bis 20 kg in einer Reaktionskammer mit einem Volumen von 100 m³ zur chemischen Umsetzung gebracht. Die Reaktionskammer besteht dabei aus drei horizontal und axial angeordneten Zylindern, wobei der Zentralzylinder feststehend ausgelegt ist. Die beiden Seitenzylinder sind mittels Elektroantrieb axial verschiebbar und gewährleisten die Beschickung des Zentralzylinders mit dem Energieträger sowie die Installation des Initial- und Kühlsystems. Die chemische Reaktion erfolgt im Stoßwellen-Gegenlauf sowie in Inertgasatmosphäre (< 1 bar) unter Anwesenheit eines Wasserdampfplasmas (atomarer Wasserstoff).

[0022] Nach Reaktionsverlauf erfolgt die Ausspülung des Synthesegutes unter Wasserdruck sowie seine Einleitung in ein systemintegriertes Sammelreservoir. Die nachgeschaltete Reinigung der Modifikation 1 und 2 wurde auf chemischem Wege durchgeführt. In diesem Ausführungsbeispiel wurden die in [Fig. 9](#) gezeigten Kenn- und Leistungscharakteristika erzielt.

[0023] Die auf diese Weise industriell hergestellten nanopartikulären Diamantwerkstoffe mit fullerenartigen Eigenschaften wurden unter anderem beispielhaft in den Produktbereichen transparente optische Bildreflexions-Verbundsysteme und Diffusionslicht-Flächendarstellungen verwendet.

[0024] Dazu war es erforderlich, die komplexe Dynamik des Produktverhaltens der erfindungsgemäß vorliegenden nanopartikulären Diamantsysteme zu charakterisieren und technologisch zu gestalten. Besonders schwierig ist hierbei, dass im Verbund mit anderen Stoffsystemen (Trägermatrices, wie zum Beispiel Lacke, Kunststoffe, etc.) gravierende Wechselwirkungskräfte das Verhalten der Nanomaterialien dominieren. Diese bestimmen die Anordnung der Partikel im umgebenden Medium. Gewichtskräfte sind schon bei einem 1 µm großen Nano-Diamantpartikel vernachlässigbar gegenüber den van der Waals Haftkräften. Die Haftkraft in diesem Falle ist bereits um den Faktor 10¹² größer als die Schwerkraft. Das heißt, dass in der Praxis die vorliegenden Nano-Systeme zu erheblicher Agglomeratbildung neigen und auf diese Weise ihre nanopartikulären

Vorzüge im entsprechenden makroskopischen Stoffverbund nicht in vollem Maße zur Geltung bringen können.

[0025] Die erfindungsgemäße Aufgabe bestand somit darin, die vorliegenden Nano-Diamantsysteme homogen in einer Trägermatrix nanometrisch zu vereinzeln, zu dispergieren und zu stabilisieren.

[0026] Die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe wird somit auch durch eine Trägermatrix mit diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6 gelöst, die Acrylat-, Metacrylatmonomere, -prepolymere, Polyether- und Polyesterpolyole, cycloaliphatische Epoxidharze oder isocyanatvernetzende Polyurethansysteme aufweist.

[0027] Die Trägermatrix mit diamantartigen Kohlenstoffstrukturen zeichnet sich dadurch aus, dass die mittlere Clustergröße unter 100 nm liegt.

[0028] Erfindungsgemäß wird weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Trägermatrix mit diamantartigen Kohlenstoffstrukturen vorgestellt, bei dem nanopartikuläre Diamantwerkstoffe in einem flüssigen oder pastösen Trägermedium dispergiert werden, das ZETA-Potential der nanopartikulären Diamantwerkstoffe an das ZETA-Potential des Trägermediums angepasst wird und der Compound aus Trägermedium und nanopartikulären Diamantwerkstoffen stabilisiert wird.

[0029] Bei der Herstellung derartiger Nano-Diamantcompounds werden die Nanopartikel zunächst in einem flüssigen oder pastösen Trägermedium unter Einsatz von mechanischen und/oder physikalischen Dispergierungstechniken und -regimen wie beispielsweise Strömungskugelmühlen vereinzelt. Anschließend werden die Partikeloberflächen in Anpassung des ZETA-Potentials an die Polarität der entsprechenden Trägermatrix hydrophobisiert oder hydrophilisiert. Für die Dispergierung und Stabilisierung des Nano-Compoundsystems werden angepasste kationische, anionische oder zwitterionische Dispergier- und Stabilisierungsmittel verwendet. Letztlich wird das Nano-Compound gegebenenfalls noch modifiziert, um es in die jeweilige Verbundmatrix einbringen zu können.

[0030] Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Diamantwerkstoffe im Trägermedium unter Ultraschall zu dispergieren.

[0031] In vorliegenden Ausführungsbeispiel wird die Formulierung und Herstellung nanooptischer Reflexions- und Diffusions-Glas- und -Polycarbonatverbunde beschrieben.

[0032] Ein optisches Acrylat-Gießharzsystem für den Einsatz in speziellen Verbundscheiben zur Wärme- und UV-Dämmung in Fassadenbereichen, Trenn- und Darstellungsflächen u.a. wurde mit einem Nano-Compound unter hochenergetischem Ultraschall homogen dispergiert. Als Acrylat-Gießharzsystem eignen sich Mischungen aus Methylmetacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmetacrylat. Der Siedebereich liegt über 100,0°C und der Dampfdruck bei etwa 47,0 bis 53,0 hPa. Als Nano-Compound wurde die Nano-Diamantmodifikation 2 (0,025/1,0 Gew.%) mit einem hydrophoben Fest-Aerosil/R972 (1,0/3,0 Gew.%) mit Transparenzverbesserndem Blaupigment (0,01/0,1 Gew. %) verwendet. Die Dispersion dauerte 1,7 bis 3,5 Stunden bei Temperaturen unter 50°C.

[0033] Die [Fig. 10](#) zeigt die homogene Dispergierung des Nano-fulleren-like-Diamonds (NFLD)-compoundierten Metacrylat-Verbundsystems und [Fig. 11](#) zeigt eine optische räumliche Bilddarstellung einer Metacrylat-Glasverbundscheibe einer entsprechenden Farbprojektion. Die [Fig. 12](#) zeigt die diffuse Lichtverteilung im grünen Wellenlängenbereich. Als Lichtquelle diente eine LED.

Patentansprüche

1. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, insbesondere nanopartikulärer Diamantwerkstoff, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie offene Poren aufweist, deren durch BET ermittelte Maße zwischen 12 und 100 Å liegen.

2. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, insbesondere nanopartikulärer Diamantwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Volumenadsorption von 400 bis 600 cm³/g, vorzugsweise von 500 bis 600 cm³/g aufweist.

3. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, insbesondere nanopartikulärer Diamantwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass die Monokristalle farblos erscheinen.

4. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, insbesondere nanopartikulärer Diamantwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass der Brechungsindex über 2,55 beträgt.
5. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, insbesondere nanopartikulärer Diamantwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsgrenzen im UV-Bereich, vorzugsweise in der Bandbreite von über 220 nm liegen.
6. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, insbesondere nanopartikulärer Diamantwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsgrenzen in Bandbreiten über 220 nm, vorzugsweise über 2.810 nm liegen.
7. Trägermatrix mit diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie Acrylat-, Metacrylatmonomere, -prepolymere, Polyether-, Polyesterpolyole, cycloaliphatische Epoxidharze oder isocyanatvernetzende Polyurethansysteme aufweist.
8. Trägermatrix mit diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Clustergröße unter 100 nm liegt.
9. Verfahren zur Herstellung einer Trägermatrix mit diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, bei dem nanopartikuläre Diamantwerkstoffe in einem flüssigen oder pastösen Trägermedium dispergiert werden, das ZETA-Potential der nanopartikulären Diamantwerkstoffe an das ZETA-Potential des Trägermediums angepasst wird und der Compound aus Trägermedium und nanopartikulären Diamantwerkstoffen stabilisiert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Diamantwerkstoffe im Trägermedium unter Ultraschall dispergiert werden.
11. Verwendung einer Trägermatrix nach Anspruch 7 oder 8 für zwei oder drei dimensionale Bilddarstellungen.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

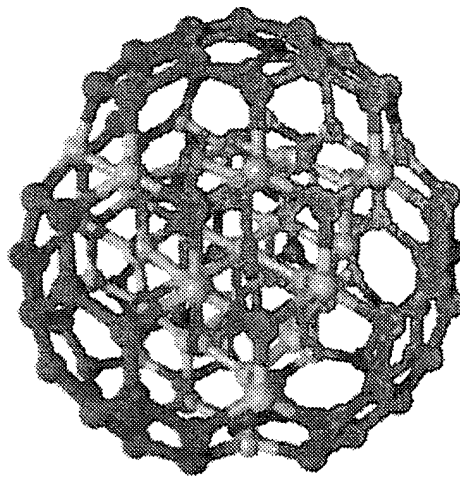
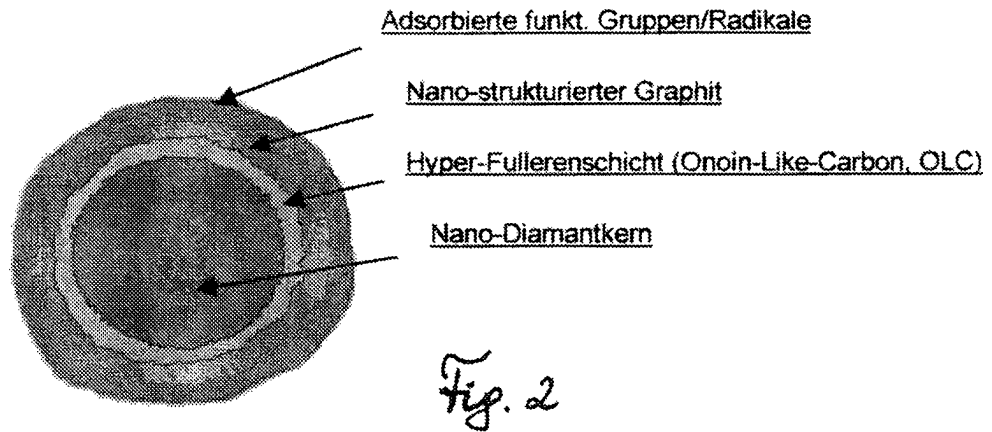
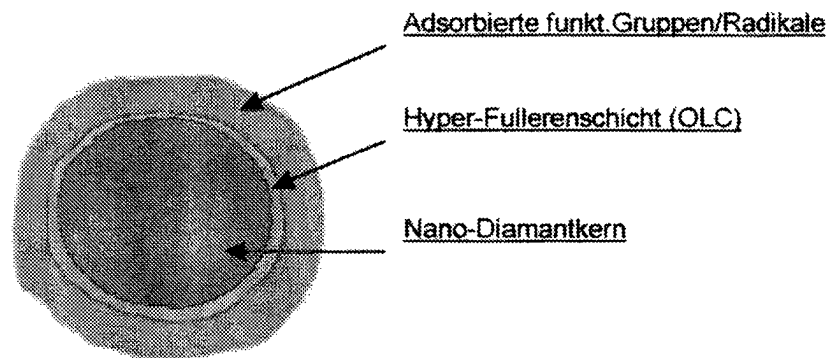


Fig. 1



Strukturaufbau Modifikation 1 (Partikelgröße 6 – 50 nm)



Strukturaufbau Modifikation 2 (Partikelgröße 4 – 40nm)

Fig. 3

Fig. 4.

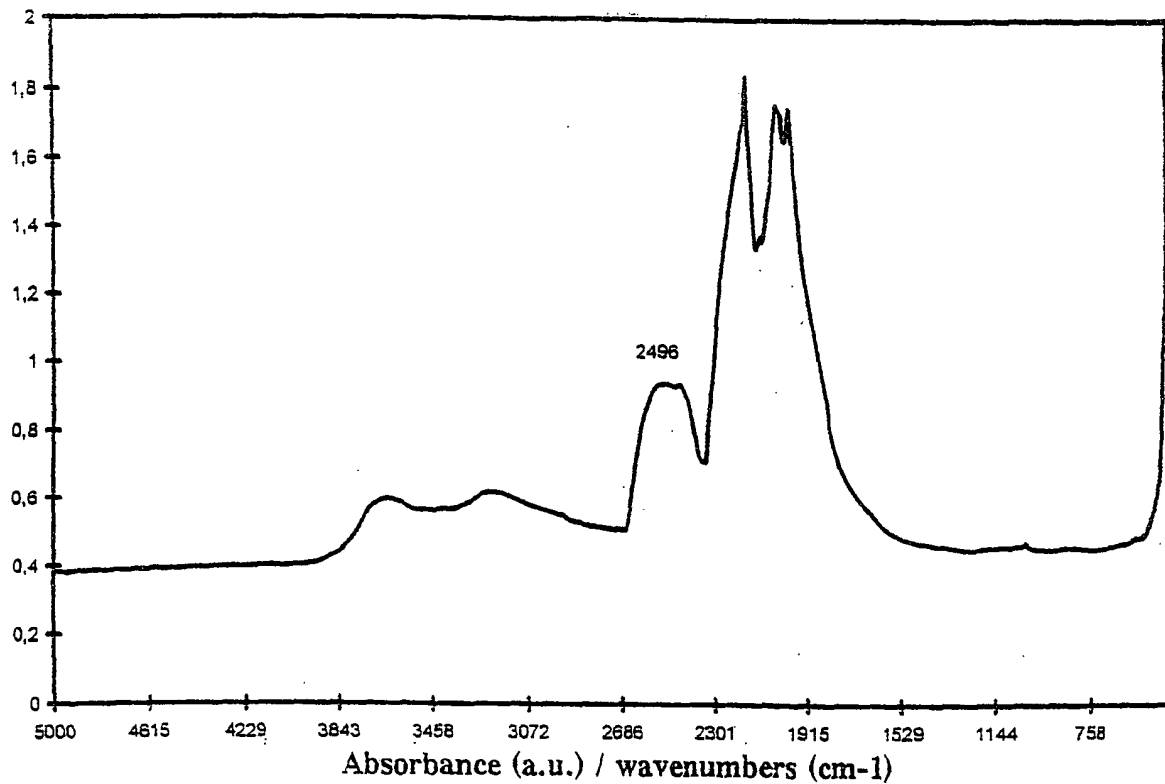


Fig. 5

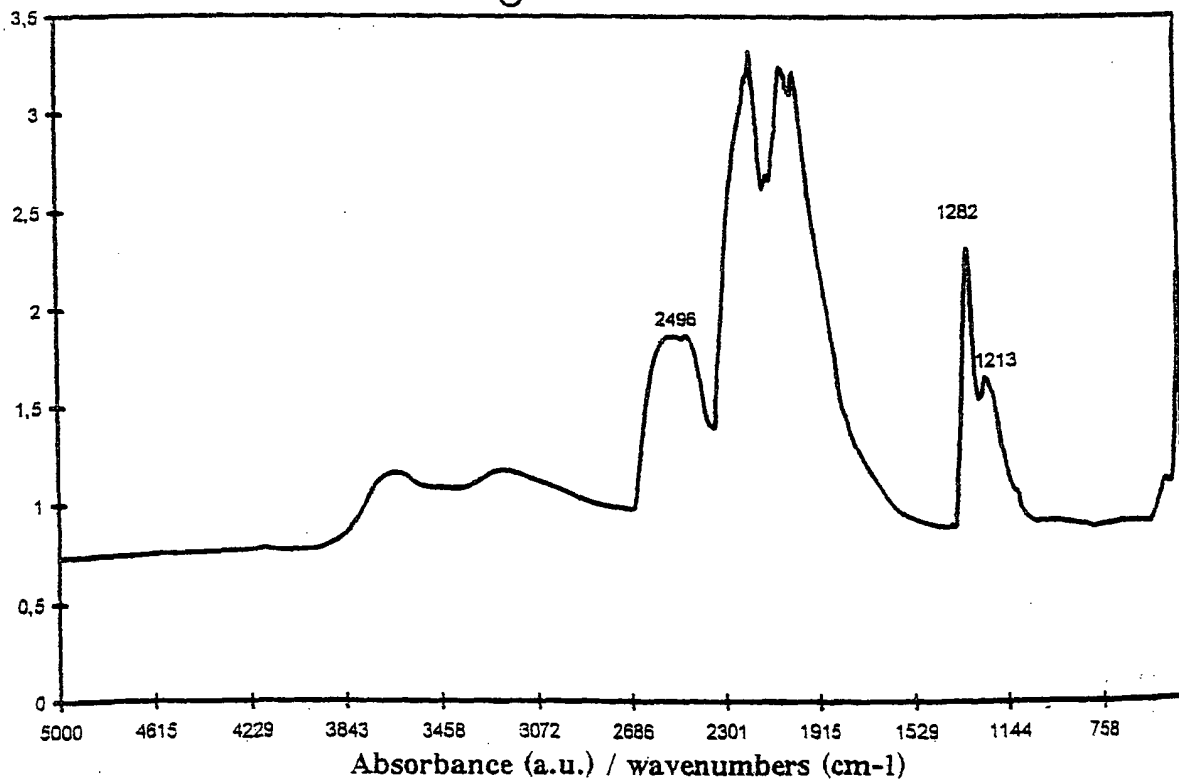


Fig. 6

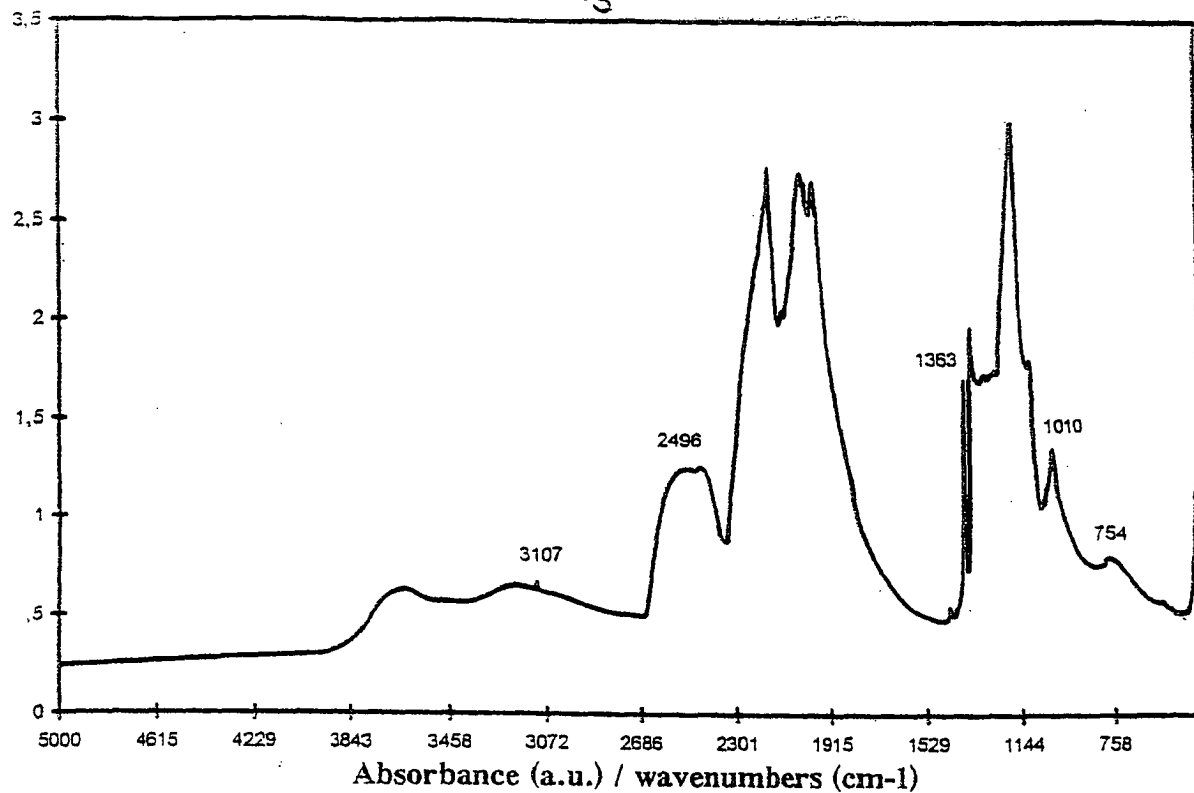


Fig. 7

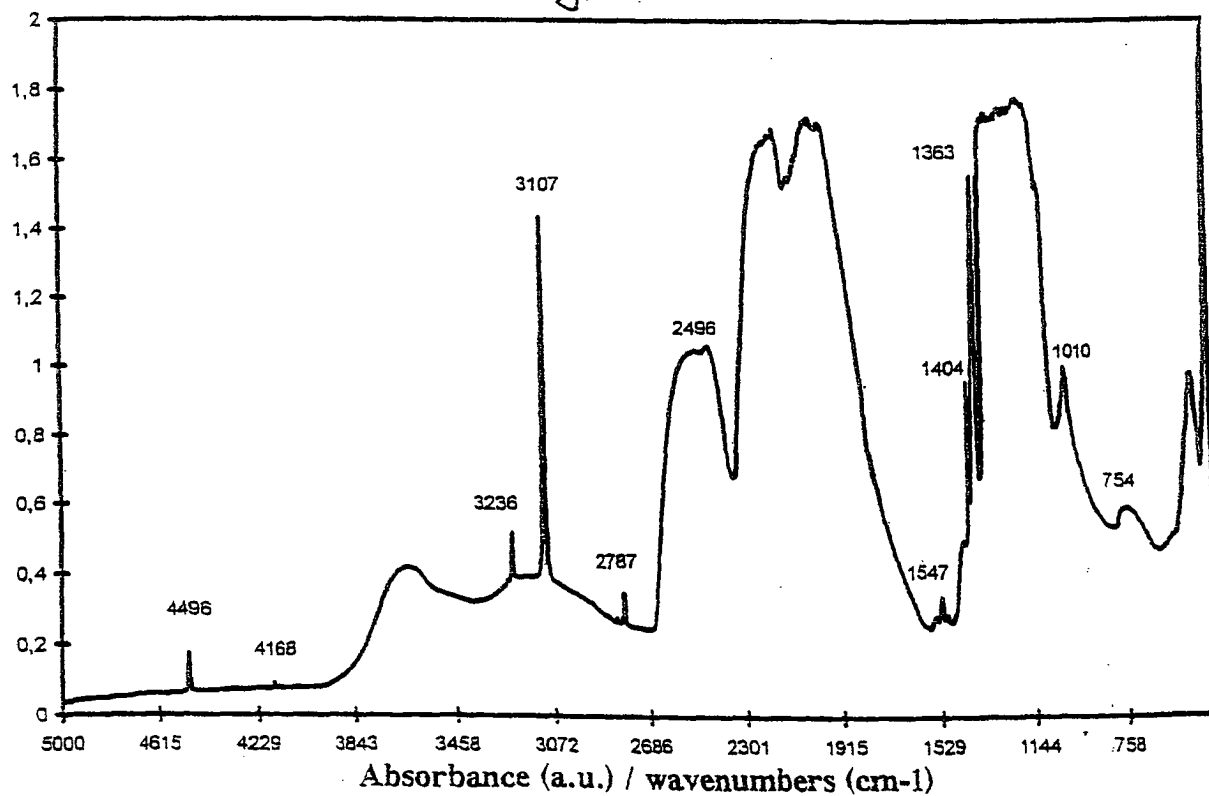
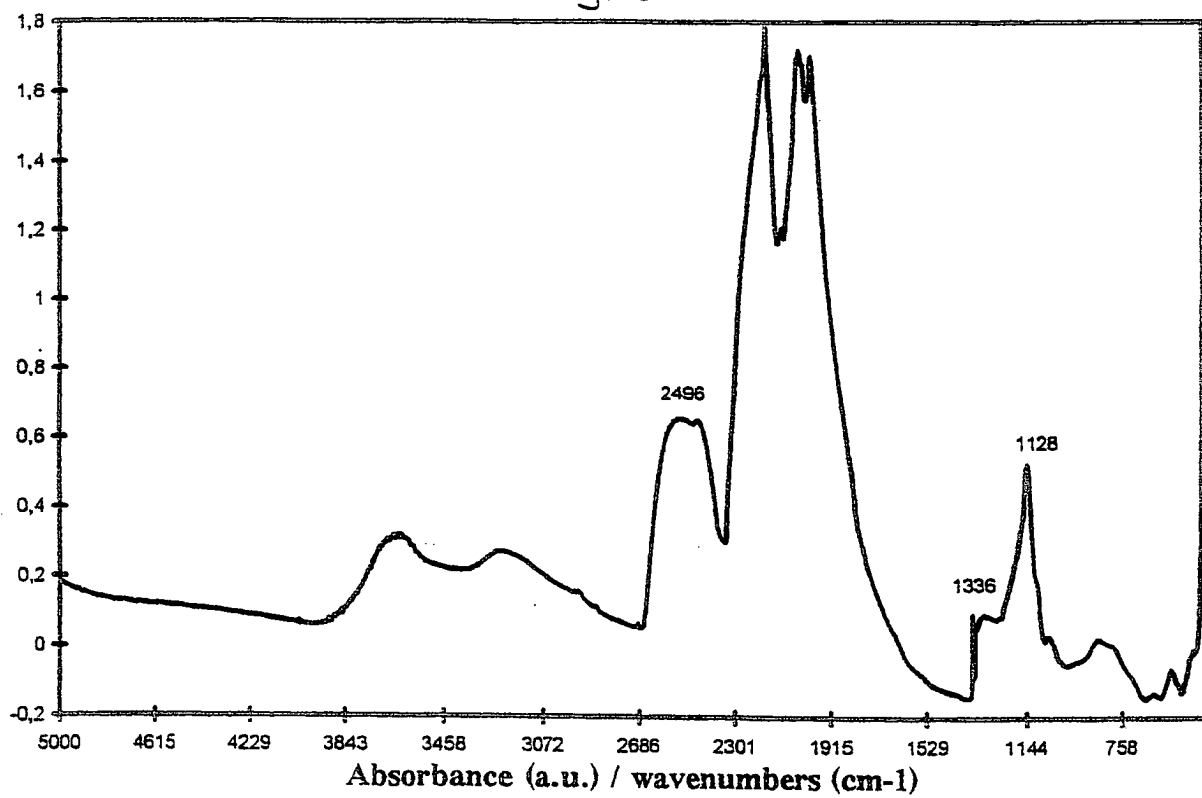


Fig. 8



DATENBLATT - SPEZIFIKATION		
Nano-Fullerene-Like-Diamonds (NFLD)		
Morphologie / Modifikation	$sp^3=100\%$ [(111)50/37=2 theta] // sp^2	
Kristallform	Kristallit/sphärischer Carbonit	
Körnungsbereich, norm.	0,005 - >50	μm
Getter-Festigkeit	24,8 - 35,9	N
Dichte, pykrometrische	3.40	g / cm^3
Oberfläche, spezifische	120 - 530	m^2 / g
Magnetisierbarkeit, mittlere	$< 4 \times 10^{-8}$	m^3 / kg
Bestandteile, unverbrennbar	< 4	%
Anteile, flüchtige	< 3	%
Zeta-Potential	(-)20 - (+)10	mv
Optische Charakteristika:		
Refractive index (Hg green 546,1 nm)	2,5563	
C-line (656,28 nm)	2,4099	
D-line (589,29 nm)	2,41726	
F-line (486,13 nm)	2,43554	
Near cut-off (UV at 226,5 nm)	2,7151	
Brewster Winkel (at D-line)	67,53	grad (°)
Reflection (normal incidence)	0,17	
Optical transparency (225 nm - 2,5 μm)	> 6,0	μm
Visible region	400 - 700	nm
Produktcharakteristika:		
Wärmeleitfähigkeit	1300 - 2100	W / mK
Thermoeffusivität	7.0 - 11.0	cm^2 / s
Ausdehnungskoeffizient, linear	$1.1-3.6 \times 10^{-6}$	/ K
Oxidationstemperatur, freie Atmosphäre	350 - 420	°C
Graphitisierungstemperatur, Vakuum	1100 - 1250	°C
Physik.-chem. Thermodyn. Charakteristika:		
P / $P_s (=0,05/0,7)$	$\gg 3.3 / 0.65$	$\text{J} / \text{m}^2 \text{ at}$
V(micropore)	0.000294	cm^3 / g
A(micropore)	24.377	cm^2 / g
delta Cs	3000	$\text{mJ} / \text{mole} \times \text{g}$
V_{por} / D_{por}	1,8/30	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1} / \text{nm}$
d(P/Ps)	380	J / G
V_{ads} / d	500/1,5	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1} / \text{nm}$

Fig. 9

**Mikroskopische Charakterisierung „Metacrylat-Dispergat“ -
hergestellt durch Nano-Compoundierung auf Basis NFLD-
Modifikation 2**

10.000 fache Vergrößerung

Mittlere Cluster-Größe < 100 nm

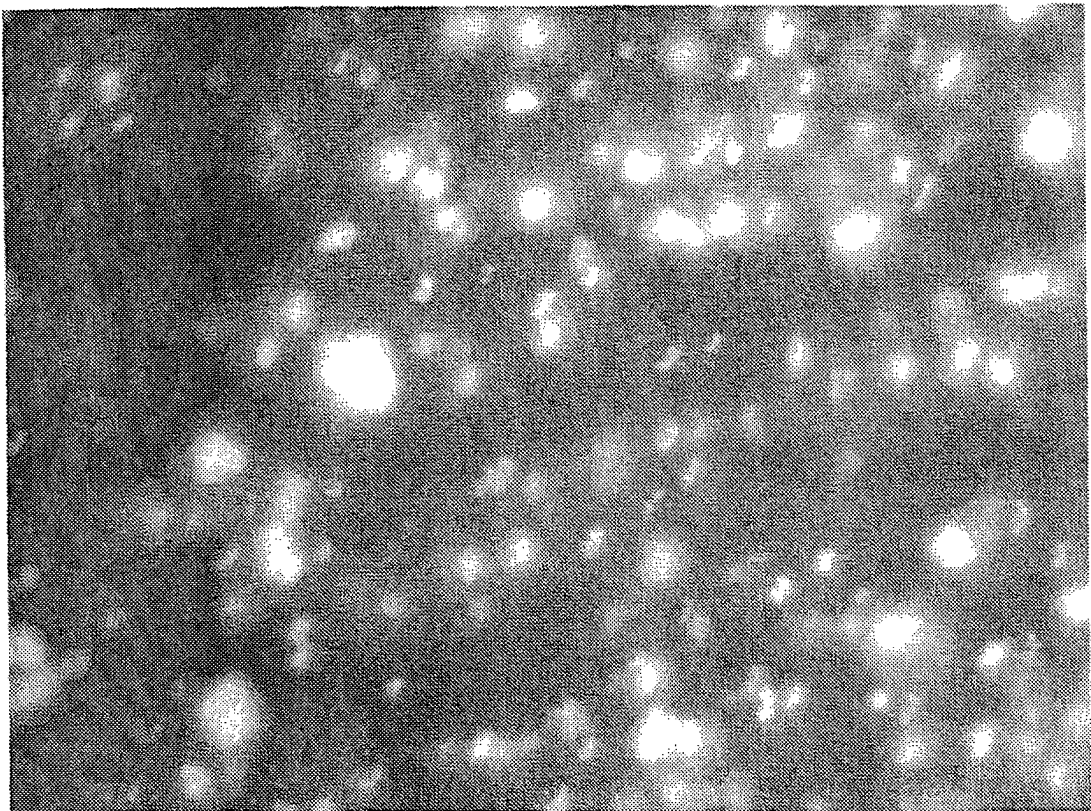


Fig. 10

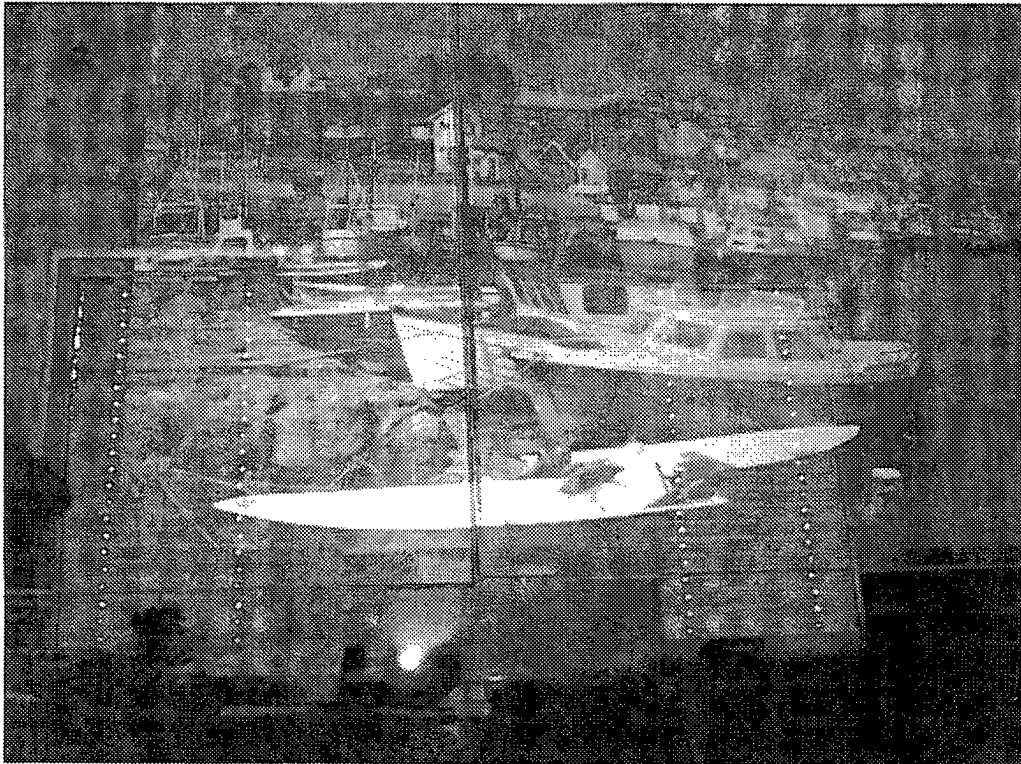


Fig. 11

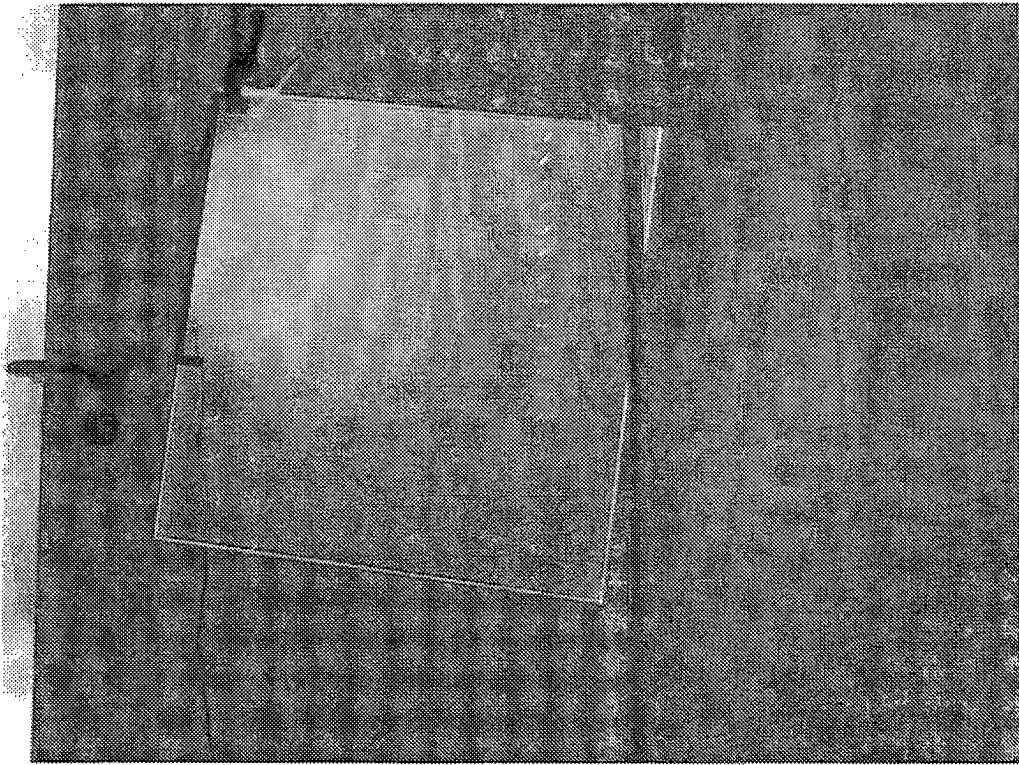


Fig. 12