



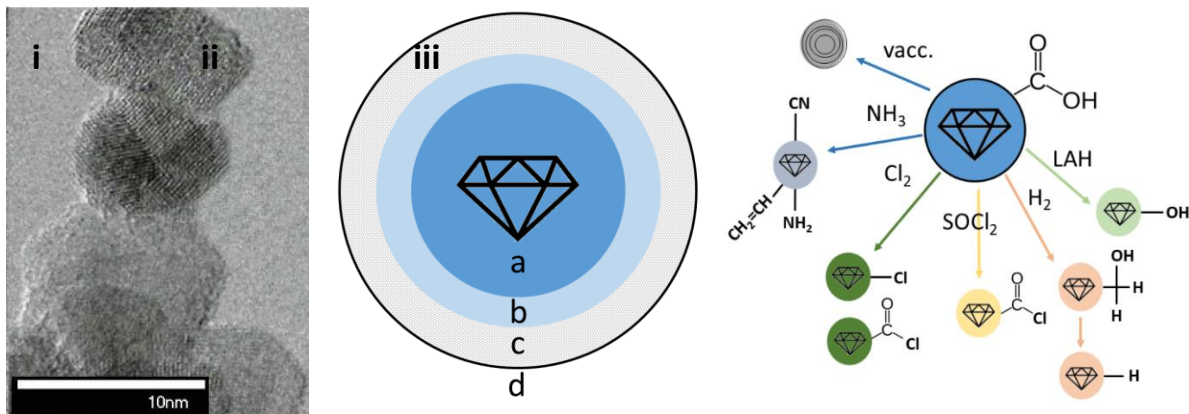
## WP2: Nanodiamanty

### Výzkumná strategie a metodologie

Hlavním cílem WP2 je ustavení spolehlivých postupů pro přípravu nanodiamantu o vhodných parametrech (velikost, krystalinita, dopování, koncentrace a typ defektů). Výzkumná strategie tak zahrnuje implementaci detonační syntézy přípravy nanodiamantů s vysokým výtěžkem a čistotou, dále je doplněna o charakterizaci výsledných produktů v každém kroku detonačního a purifikačního procesu.

Komplexní přístup je umožněn dostupností experimentální detonační komory, která dovoluje řízení a monitorování procesu krok po kroku, což nabízí větší flexibilitu při optimalizaci celého technologického postupu. Zcela novým vstupem kontroly chemické reakce indukované detonací je optimalizace nálože ve smyslu testování různého poměru explozivních složek, použití nálože bez kovů nebo přidání prvků, které jsou zodpovědné za pokročilé vlastnosti DND jako je Si (testování možnosti nukleace Si-V center) nebo přechodné kovy ('posunovače' luminiscence). Celková koncentrace defektů a krystalinita DND bude rovněž monitorována a budou definovány podmínky přípravy nanočástic se specifickými strukturními vlastnostmi. Purifikační proces je odvozen od ověřených postupů. Získané diamantové saze budou nejprve mechanicky separovány ve velkém měřítku, za působení kyselin. Získané aglomeráty složené z nanočástic DND obalených několika slupkami (viz. Obrázek 1(i) a (ii)) budou postoupeny dalšímu působení kyselin (HCl, HF) s cílem oslabení soudržnosti primárních agregátů. Oddělené nanočástice budou poté čištěny v několika krocích s využitím působení kyselin ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ , HCl atd.), komplexačních činidel (EDTA, thiomočovina, KSCN aj.) a sonikací, čímž vzniknou stabilní sóly DND. Tato stabilita bude dosažena povrchovou modifikací, jak je naznačeno v Obrázek 1(iii). Alternativním způsobem odstranění nežádoucích  $sp^2$  uhlíkových fází jsou tvorba a selektivní rozklad interkalátů a acetylidů a rozklad kovových příměsí působením vysokofrekvenčních polí. V poslední fázi bude testováno působení sekundární detonace s cílem kontrolovat koncentraci defektů a multikomponentní strukturu DND částic.

Komplexní charakterizace bude prováděna na základě synergie různých přímých (SEM, HR TEM) a nepřímých (XRD) strukturních sond s cílem určit pravidelnost a vnitřní strukturní poměry v rámci jedné částice, vibrační (FTIR, Raman sp.) a elektronové (XPS, UV/VIS) spektroskopie, prvkové složení (EDAX, ICP MS, XRF), povrchové vlastnosti (BET, zeta potenciál) a velikost částic v disperzi (DLS). Pokročilá charakterizace fyzikálních vlastností bude shrnovat studium luminiscence, objemové a lokální magnetometrické metody včetně magneto-luminiscence/Ramanovy spektroskopie a EPR. Cílem je verifikace odezvy finálního produktu prefunkcionalizovaného pro další spojování.



Obrázek 1: Charakteristický vzhled částic DND a možné povrchové modifikace. (i) Typický obrázek z TEM, který demonstruje aglomeraci, krystalické fazety diamantu a defektní slupku. (ii) Schematická reprezentace vnitřní struktury nanočástice DND: a –  $sp^3$  krystalické diamantové jádro, b – defektní diamantová vrstva, c – slupka na bázi defektního  $sp^2$  uhlíku, d – povrchová vrstva terminovaná karboxylovými skupinami; typická velikost částice DND je 5 nm. (iii) Schéma možných povrchových modifikací DND funkcionizovaného karboxylovými skupinami.

| WP2:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                       | Nanodiamanty             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Cíle                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                       |                          |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Zavést preparativní postupy přípravy nanodiamantu detonační syntézou s vysokým výtěžkem.</li> <li>Zavést purifikační protokoly pro přípravu vysoce čistého detonačního diamantu (DND).</li> <li>Vyvinout robustní a snadno propojovatelné povrchové modifikace DND pro spojování v nanoměřítku.</li> <li>Testovat alternativní postupy pro <i>ab initio</i> kontrolu defektů a dalších intrinsických parametrů nanodiamantu.</li> </ul> |                                                                                                                                                                                                                       |                          |
| Aktivity                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                       |                          |
| A2.1.: Příprava DND                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                       |                          |
| Trvání: M1 – M48                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                       |                          |
| Trvání                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Popis úkolu                                                                                                                                                                                                           | Zahrnuté skupiny         |
| M1-M16                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Optimalizace roznětu a výbušných náloží volbou chemického složení, úpravou poměru složek, finálním zpracováním a geometrií.                                                                                           | OZM                      |
| M1-M18                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Verifikace složení a morfologie racionalizované série náloží vhodnými metodami (SEM, XRD, FTIR) za účelem formulace první generace náloží.                                                                            | MFF UK, UFCH, FZU, UOCHB |
| M12-M24                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Příprava DND v experimentální komoře s využitím první generace náloží.                                                                                                                                                | OZM                      |
| M12-M28                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Analýza detonačních produktů – diamantových sazí (DS) získaných z první generace náloží krok po kroku, tj. po každém detonačním cyklu ve srovnání s kompletním detonačním cyklem, a definice nejvýznamnějších příměsí | MFF UK, UFCH, FZU, UOCHB |



|                                                                                                              | a jejich agregačního stavu (XRD, ICP MS, XPS, XRF, SEM, EDX), kvantifikace poměru složek $sp^3$ a $sp^2$ (XPS, Ramanova spektroskopie), určení velikosti částic a krystalinity $sp^3$ složky (XRD, SAXS, HR TEM).                                                                                |                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| M18-M36                                                                                                      | Příprava DND v experimentální komoře s využitím druhé generace náloží, optimalizovaných na základě výtěžnosti a kvality DND získaných v rámci experimentů s první generací náloží.                                                                                                               | OZM                      |
| M18-M40                                                                                                      | Analýza DS 'krok po kroku' získaných s využitím druhé generace náloží, analogicky jako v případě první generace DND.                                                                                                                                                                             | MFF UK, UFCH, FZU, UOCHB |
| M32-M48                                                                                                      | Příprava DND v experimentální komoře s využitím náloží o alternativním složení (bez kovové složky, obohacené vhodným $p$ nebo $d$ prvkem apod.).                                                                                                                                                 | OZM                      |
| M32-M48                                                                                                      | Analýza DS 'krok po kroku' získaných s využitím náloží o alternativním složení, analogicky jako v případě první generace DND.                                                                                                                                                                    | MFF UK, UFCH, FZU, UOCHB |
| <b>Milník MS2.1 v M18:</b> Cílová kompozice nálože pro přípravu DND s vysokým výtěžkem.                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                          |
| <b>Milník MS2.2 v M40:</b> Reprodukovatelná metodologie přípravy DND s využitím konvenčních náloží.          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                          |
| <b>Deliverable D2.1 v M40:</b> Souhrnná zpráva o optimalizaci přípravy DND.                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                          |
| <b>Deliverable D2.2 v M48:</b> Souhrnná zpráva o optimalizaci přípravy DND s využitím alternativních náloží. |                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                          |
| <b>A2.2.: Purifikace DND</b>                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                          |
| <b>Trvání: M1 – M48</b>                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                          |
| Trvání                                                                                                       | Popis úkolu                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Zahrnuté skupiny         |
| M1-M12                                                                                                       | Purifikace testovací série DND od komerčních dodavatelů v plynné fázi (termooxidace, $Cl_2$ , $H_2$ , $H_2O$ ) a vyhodnocení nejefektivnějších přístupů.                                                                                                                                         | UFCH, MFF UK             |
| M1-M12                                                                                                       | Purifikace testovací série DND od komerčních dodavatelů v kapalně fázi (oxidativní/neoxidativní působení kyselinami, využití komplexačních činidel) a vyhodnocení nejefektivnějších přístupů.                                                                                                    | MFF UK, UFCH, UOCHB      |
| M1-M16                                                                                                       | Sekvenční analýza hrubých a čištěných testovacích DND: definice nejvýznamnějších příměsí a jejich agregačního stavu (XRD, ICP MS, XPS, XRF, SEM, EDX), kvantifikace poměru $sp^3$ a $sp^2$ složek (XPS, Ramanova sp.), určení velikosti částic a krystalinity $sp^3$ složky (XRD, SAXS, HR TEM). | MFF UK, UFCH, FZU, UOCHB |
| M12-M24                                                                                                      | Krok 1 – purifikace první generace DS – makroseparace a působení kyselinou.                                                                                                                                                                                                                      | OZM, UFCH                |
| M12-M28                                                                                                      | Sekvenční analýza první generace DS a testovacích vzorků DND dle protokolu, který byl definován v A2.1.                                                                                                                                                                                          | MFF UK, UFCH, FZU, UOCHB |



|                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| M16 – M30                                                                                               | Krok 2a – purifikace první generace DND (získáno z DS po purifikaci v kroku 1) v plynné fázi a v laboratorním měřítku.                                                                                                                                                                                   | UFCH, MFF UK             |
| M16 – M30                                                                                               | Krok 2b – purifikace první generace DND (získáno z DS po purifikaci v kroku 1) v kapalně fázi a v laboratorním měřítku.                                                                                                                                                                                  | UFCH, MFF UK, UOCHB      |
| M20 – M36                                                                                               | Krok 3 - purifikace první generace DND (získáno z DS po purifikaci v kroku 1) za asistence vakua, v laboratorním měřítku.                                                                                                                                                                                | MFF UK, UFCH             |
| M16 – M36                                                                                               | Sekvenční analýza první a druhé generace DND purifikovaných v krocích 2a, 2b a 3 dle protokolu optimalizovaného pro testovací sérii DND.                                                                                                                                                                 | MFF UK, UFCH, FZU, UOCHB |
| M20 – M40                                                                                               | Krok 1 - druhá generace DS v laboratorním měřítku.                                                                                                                                                                                                                                                       | OZM, UFCH                |
| M20 – M40                                                                                               | Krok 2a, 2b - druhá generace DND v laboratorním měřítku.                                                                                                                                                                                                                                                 | UFCH, MFF UK, UOCHB      |
| M26 – M42                                                                                               | Krok 3 - druhá generace DS v laboratorním měřítku.                                                                                                                                                                                                                                                       | MFF UK, UFCH             |
| M24 – M42                                                                                               | Modifikace purifikačních kroků 1 - 3 pro DS a DND získaných s využitím náloží o alternativním složení.                                                                                                                                                                                                   | OZM, MFF UK, UFCH        |
| M32 – M48                                                                                               | Sekvenční analýza DS získaných s využitím náloží o alternativním složení purifikovaných dle kroku 1.                                                                                                                                                                                                     | MFF UK, UFCH, FZU, UOCHB |
| M32 – M48                                                                                               | Sekvenční analýza DND získaných s využitím náloží o alternativním složení purifikovaných dle kroků 2a, 2b a 3.                                                                                                                                                                                           | MFF UK, UFCH, FZU, UOCHB |
| <b>Milník MS2.3 v M28:</b> Optimalizovaná metodologie pro efektivní separaci a základní purifikaci DND. |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                          |
| <b>Milník MS2.4 v M42:</b> Optimalizovaná metodologie pro jemnou purifikaci DND.                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                          |
| <b>Deliverable D2.3 v M28:</b> Souhrnná zpráva o optimalizaci separace a základní purifikaci DND.       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                          |
| <b>Deliverable D2.4 v M42:</b> Souhrnná zpráva o optimalizaci ultra-purifikace DND.                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                          |
| <b>A2.3. Vnitřní a povrchová modifikace DND</b><br><b>Trvání: M1 – M48</b>                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                          |
| <b>Trvání</b>                                                                                           | <b>Popis úkolu</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                       | <b>Zahrnuté skupiny</b>  |
| M1-M12                                                                                                  | Povrchové modifikace testovacích DND založené na povrchové aktivaci DND (kontrolované žíhání ve vakuu) s následnou modifikací pomocí spojek nesoucích diazoniové sole v prostředí intenzivní ultrasonikace za přítomnosti ZrO <sub>2</sub> mikrokuliček (tzv. bead assisted sonic disintegration, BASD). | UOCHB, UFCH              |
| M1-M12                                                                                                  | Komplexní analýza (struktura, morfologie, povrchový náboje, velikost částic) modifikovaných testovacích vzorků DND s využitím ustálených protokolů a vhodných experimentálních metod (FTIR, Ramanova sp., XRD, SAXS, SEM, HR TEM, DLS, MALS, BET).                                                       | UOCHB, MFF UK, UFCH, FZU |



| M12-M36                                                                                                                | Povrchové modifikace první a druhé generace DND o maximální čistotě založené na povrchové aktivaci DND (kontrolované žíhání ve vakuu) s následnou modifikací pomocí optimalizovaných spojek nesoucích diazoniové sole v prostředí BASD.                       | UOCHB, UFCH                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| M12-M40                                                                                                                | Komplexní analýza (struktura, morfologie, povrchový náboje, velikost částic) modifikovaných vzorků DND první a druhé generace s využitím ustálených protokolů a vhodných experimentálních metod (FTIR, Ramanova sp., XRD, SAXS, SEM, HR TEM, DLS, MALS, BET). | UOCHB, MFF UK, UFCH, FZU                                                                    |
| M30-M48                                                                                                                | Sekundární detonační působení na purifikovaný DND.                                                                                                                                                                                                            | OZM                                                                                         |
| M30-M48                                                                                                                | Příprava DND s využitím náloží obohacených o lehké prvky <i>p</i> bloku.                                                                                                                                                                                      | MFF UK, UFCH, UOCHB, FZU                                                                    |
| M30-M48                                                                                                                | Sekvenční analýza DND po sekundárním detonačním působení a DND získaných s využitím obohacených náloží.                                                                                                                                                       | MFF UK, UFCH, UOCHB, FZU                                                                    |
| <b>Milník MS2.5 v M36:</b> Optimální chemické postupy pro povrchovou modifikaci DND vhodnými prekursorů pro nanospoje. |                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                             |
| <b>Milník MS2.6 v M48:</b> Posouzení vlivu sekundární detonace a obohacení lehkými prvky.                              |                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                             |
| <b>Deliverable D2.5 v M40:</b> Souhrnná zpráva o strategiích povrchové funkcionalizace DND prekursorů pro nanospoje.   |                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                             |
| <b>Deliverable D2.6 v M48:</b> Souhrnná zpráva o strategiích intrinsických modifikací DND.                             |                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                             |
| <b>Milníky</b>                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                             |
| Pořadí                                                                                                                 | Měsíc                                                                                                                                                                                                                                                         | Popis                                                                                       |
| MS2.1                                                                                                                  | 18                                                                                                                                                                                                                                                            | Cílová kompozice nálože pro přípravu DND s vysokým výtěžkem.                                |
| MS2.2                                                                                                                  | 40                                                                                                                                                                                                                                                            | Reprodukovatelná metodologie přípravy DND s využitím konvenčních náloží.                    |
| MS2.3                                                                                                                  | 28                                                                                                                                                                                                                                                            | Optimalizovaná metodologie pro efektivní separaci a základní purifikaci DND.                |
| MS2.4                                                                                                                  | 42                                                                                                                                                                                                                                                            | Optimalizovaná metodologie pro jemnou purifikaci DND.                                       |
| MS2.5                                                                                                                  | 36                                                                                                                                                                                                                                                            | Optimální chemické postupy pro povrchovou modifikaci DND vhodnými prekursorů pro nanospoje. |
| MS2.6                                                                                                                  | 48                                                                                                                                                                                                                                                            | Posouzení vlivu sekundární detonace a obohacení lehkými prvky.                              |
| <b>Deliverables</b>                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                             |
| Pořadí                                                                                                                 | Měsíc                                                                                                                                                                                                                                                         | Popis                                                                                       |
| D2.1                                                                                                                   | 40                                                                                                                                                                                                                                                            | Souhrnná zpráva o optimalizaci přípravy DND.                                                |
| D2.2                                                                                                                   | 48                                                                                                                                                                                                                                                            | Souhrnná zpráva o optimalizaci přípravy DND s využitím alternativních náloží.               |



|      |    |                                                                                       |
|------|----|---------------------------------------------------------------------------------------|
| D2.3 | 28 | Souhrnná zpráva o optimalizaci ultra-purifikace DND.                                  |
| D2.4 | 42 | Souhrnná zpráva o optimalizaci separace a základní purifikaci DND.                    |
| D2.5 | 40 | Souhrnná zpráva o strategiích povrchové funkcionalizace DND prekurzory pro nanospoje. |
| D2.6 | 48 | Souhrnná zpráva o strategiích intrinsických modifikací DND.                           |

[illegible]

