Федеральное государственное автономное

образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт Фундаментальной Биологии и Биотехнологии

Кафедра Биофизики

Тема: «Применение наноалмазов»

Студент \_\_\_\_\_\_\_\_ Васильев А.А.

подпись, дата инициалы, фамилия

Преподаватель \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Суковатая И.Е.

подпись, дата инициалы, фамилия

Красноярск 2011

**Содержание**

Введение………………………………………………………………………………………………………….3

1. Основная часть………………………………………………………………………………………4
   1. Наноалмазы (общая информация)…………………………………………….4
   2. Детонационные наноалмазы………………………………………………………5
   3. Способы их добычи……………………………………………………………………..9
   4. Применение наноалмазов…………………………………………………………10

Заключение и выводы…………………………………………………………………………………….14

Список использованной литературы………………………………………………….............15

**Введение**

Наноалмаз — углеродная наноструктура. Имеет кристаллическую решётку типа алмаза. Наноалмазы широко применяют в самых разнообразных отрослях науки и техники. Во всем мире интерес к наноалмазам велик, но их широкому внедрению препятствует ряд проблем.

1. **Основная часть**
   1. **Наноалмазы (общая информация)**

Наноалмаз — углеродная наноструктура. Имеет кристаллическую решётку типа алмаза (две ГЦК сдвинутые друг относительно друга на 1/4 главной диагонали). Характерный размер одного нанокристалла 10—100 ангстрем. Наноалмазы или ультрадисперсные алмазы можно рассматривать как специфический наноуглеродный материал, входящий в обширное и все более популярное семейство наноуглеродных кластеров, состоящее из фуллеренов, нанотрубок, нанографита, «луковичной» формы углерода. Алмазные частицы обладают уникальными различными физико-химическими свойствами. Свойства наноалмазов существенным образом зависят от метода получения.

* 1. **Детонационные наноалмазы**

В СССР под руководством Е. И. Забабахина учёные ВНИИТФ в 1962 г. К. В. Волков, В. В. Даниленко и В. И. Елина синтезировали алмазы ударным сжатием графита и сажи в сферических и цилиндрических ампулах сохранения, а в 1963 г для повышения выхода алмаза использовали сжатие смеси графита с металлом-охладителем. В 1962 г. Даниленко предложил замену ампульного синтеза на безампульный с проведением взрывов во взрывной камере. При этом графит помещался непосредственно в цилиндрический заряд из сплава тротил/гексоген ТГ40, а для подавления графитизации и снижения скорости разгрузки образующегося алмаза заряд окружался водяной оболочкой. Это обеспечило резкое увеличение выхода алмаза. В июле 1963 г был выполнен контрольный опыт с зарядом без графита, подтвердивший предположение о синтезе алмаза из углерода продуктов детонации (ПД). На основании фазовой диаграммы углерода и значений P,t точки Жуге при детонационном разложении взрывчатого вещества было показано, что свободный углерод должен конденсироваться в форме алмаза. При этом взрывчатое вещество должно обладать отрицательным кислородным балансом. Главным преимуществом конденсации атомарного углерода продуктов детонации по сравнению с синтезом из графита является то, что в данном процессе отсутствует необходимость расходования энергии и времени на разрушение или перестройку исходной кристаллической решётки графита. Проблема в этом случае заключается в сохранении ультрадисперсного алмаза (УДА) от окисления и графитизации. В 1963—1965 гг показано решающее значение охлаждения ПД за счёт превращения потенциальной энергии ПД в кинетическую энергию оболочки, окружающей заряд. Заряд ПГ 40, сформированный в форме удлиненного цилиндра, давал выход УДА 8-12 % от массы заряда при содержании УДА в шихте до 75 %. В США первое сообщение о синтезе УДА появилось только в 1988 г. Их содержание в саже, по сообщению авторов, составило 25 %. Таким образом, России принадлежит приоритет в синтезе детонационных наноалмазов. Однако, несмотря на серию удачных экспериментальных работ в самом начале 60-х гг, далее исследования были практически приостановлены, поскольку интенсивное развитие в то время получало исследование и производства алмазов каталитического синтеза, а внедрение новых методик синтеза УДА встретило препятствие со стороны неподготовленной промышленности. В 1982 г синтез наноалмазов был налажен сразу в нескольких научных центрах СССР, однако мощности производства существенно превосходили потребность в наноалмазах. В 1993 г ряд производств был свернут и вплоть до 2003 г его не возобновляли. До настоящего времени сохранились производства ДНА в Санкт-Петербурге, Снежинске, Белоруссии и на Украине. В последнее время интерес к ДНА начал проявляться у исследователей во всем мире. ДНА получают путем химических превращений на фронте детонационной волны при взрыве мощных взрывчатых веществ (смесь тротила и гексогена). В газах, образующихся при детонации ряда взрывчатых веществ, содержится значительное количество свободного углерода, из которого в условиях высоких температуры и давлений, достигаемых при взрыве, формируется алмазная фаза углерода. Наноалмаз- самая устойчивая термодинамическая форма углерода. На сегодняшний день не существует единой теории образования ДНА.Согласно представлениям о термодинамике образования ДНА, основным аспектом, обеспечивающим возможность возникновения алмазов в процессе адиабатического распада углерода взрывчатого вещества с отрицательным кислородным балансом, является факт конденсации свободного углерода в алмазной или жидкой фазе. Адиабатическое расширение продуктов детонации следует за детонацией. При этом условия стабильности алмаза сохраняются недолго. Если плотность продуктов детонации близка к начальной плотности взрывчатого вещества, то условия стабильности алмаза сменяются условиями стабильности графита. При адиабатическом разлете давление продуктов детонации падает быстрее температуры, поэтому термодинамическое состояние углеродной компоненты оказывается в области устойчивости графита при высокой температуре, что способствует фазовому переходу алмаза в графит. Но при некоторой температуре скорость графитизации понижается и поэтому на этих (последних) стадиях разлета продуктов детонации количество углерода, перешедшего из алмазной фазы в графитную, становится пренебрежимо малым — это «заморозка» графитизации и сохранение алмазной фазы. Таким образом, переход алмаз-графит происходит при условии превышения температуры заморозки графитизации. Если Т>>Тзам, то весь алмаз успевает превратиться в графит, и в остывших продуктах детонации УДА не обнаруживается. Таким образом, температура имеет решающее значение, и в этом процессе она во многом определяется конфигурацией заряда (теплопроводностью среды). Оптимальными условиями образования УДА в детонационной волне и его сохранения является относительно высокое давление при низкой температуре продуктов детонации, соответствующие точке Чепмена-Жуге. Таким образом, в детонационном синтезе наноалмазов присутствуют 3 стадии:

1.Образование свободного углерода в результате детонационного превращения взрывчатого вещества.

2.Быстрое расширение продуктов детонации и охлаждение алмазных частиц ниже температуры графитизации.

3.Интенсивный тепломассообмен между продуктами детонации и средой, окружающей заряд.

Начиная с конца 90-х, НА использовались как компонент сорбентов смазок, полировочных композиций и как добавка к электролитическим и др. осадительным ваннам. До сих пор много потенциальных применений этого наноматериала, включая биомедицинские области и области структурных композитов, остаются неосвоенными. Детонационный синтез алмазов является сравнительно дешевым и быстрым по времени способом производства искусственных алмазов. Однако, среди семейства искусственных алмазов детонационные наноалмазы на сегодняшний день занимают наименее выгодное положение. Это обусловлено многими факторами: трудоемкая технология очистки алмазов детонационного синтеза, вызванная как низким процентным содержанием алмазного углерода в продуктах детонации, так и дополнительным загрязнением со стороны детонационной камеры; высокая степень их полидисперсности как следствие стихийности детонационного процесса. Но главным, по-видимому, препятствием к широкому использованию ДНА является невоспроизводимость получаемого продукта в партиях, выраженная в разноразмерности, разном элементном и функциональном составе; отсутствие единого стандарта параметров среди разных производителей и как следствие, точного определения наноалмаза детонационного синтеза. Поэтому, любые работы по исследованию, модифицированию, нахождению новых областей применения ДНА, являются актуальными, поскольку открывают пути использования данного продукта. Это объясняет повышенный интерес исследователей во всем мире в 2000-х годах к наноалмазам вообще и к детонационным наноалмазам в частности, как к наиболее доступным из всего семейства алмазов.

В настоящее время термин «наноалмаз» применяется, вообще говоря, к нескольким объектам: наноалмазные кристаллы, встречающиеся в метеоритах, кристаллические зерна поликристаллических алмазных пленок и, наконец, наноалмазные порошки и суспензии, получаемые методом детонационного синтеза.

УДА можно получать с заданными свойствами и успешно применять в качестве сорбентов, катализаторов, лекарственных препаратов.

* 1. **Способы их добычи**

На сегодня существует несколько способов получения алмазных наночастиц. Среди них наиболее распространены следующие:

1. получение из природных алмазов физическими методами;

2. синтез при сверхвысоких давлениях и температурах;

3. электронно- и ионно-лучевые методы, использующие облучение углеродсодержащего материала пучками электронов и ионами аргона;

4. химическое осаждение углеродосодержащего пара при высоких температурах и давлениях;

5. детонационный синтез;

6. электрохимическое осаждение на аноде.

* 1. **Применение наноалмазов**

Оказалось, что детонационные наноалмазы обладают рядом необычных свойств. Исследования последних лет показали, что наноалмазы могут быть использованы для создания нано композиционных материалов, элементов наноэлектроники, селективных адсорбентов и катализаторов, объектов медико-биологического использования. Применение наноалмазов:

1. Полировальные композиции

Современная лазерная техника, оптика и твёрдотельная электроника, включая микро, опто-, акусто-, магнито-, СВЧ-, криоэлектронику и др. разделы, базируются на большом разнообразии материалов. Здесь требуется получение высокосовершенной по геометрическим, структурным и химическим свойствам поверхности кристаллов посредством технологии финишного химико-механического полирования (ХМП). В Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН разработан ряд (устойчивых более года) химически активных полировальных композиций на основе наноалмазов. Композиции прошли апробацию в технологии обработки металлов, полупроводников и диэлектриков. Некоторые из них способны эффективно полировать несколько (от 3 до 15) кристаллов, имеющих различный состав, кристаллографическую ориентацию, электропроводность, способ получения и назначение. Шероховатость рельефа большинства кристаллов составляет доли и единицы нанометров. На поверхности отсутствуют сколы, трещины, микроцарапины, участки травления и др. макродефекты, поверхностный слой не содержит дислокаций обработки и упругих напряжений. Физическим Институтом им. П. Н. Лебедева РАН, Московским государственным институтом стали и сплавов и научно-производственным объединением “Детонационные Наноалмазы” создан научно-учебный и производственный центр “Наноповерхность”. В настоящее время белорусская фирма “Синта” разрабатывает проект по производству наноалмазов глубокой очистки в объеме около 1000 кг в год, на базе которых возможно изготовление различных полировальных композиций. В НПО «Алтай» (Бийск) разработаны Технические условия "Составы полирующие на основе детонационных наноалмазов "БИКА" (ТУ 07508902-204-2008).

1. Гальванические покрытия

Наноалмазы опробованы как добавка в металлические гальванические покрытия. Наиболее продвинутая область это хром-алмазные износостойкие покрытия для нефтедобычи. Получение композиционных покрытий основано на способности наноалмазов размерами 4-6 нм соосаждаться с металлами при их электрохимическом и химическом восстановлении из растворов их солей. Это приводит к образованию двухфазного композиционного электрохимического покрытия, состоящего из металлической матрицы и внедренных в нее дисперсных частиц наноалмазов. Суть в том, что при сравнительно небольшой добавке (1% наноалмазов по массе в покрытии) наночастицы вызывают большое число центров кристаллизации. В результате получается нанокристаллическая структура хрома с размером кристаллитов порядка 10 нм. Кроме того, множество граничных слоев металл-алмаз имеет следствием высокую износостойкость и повышенную микротвёрдость. Нанокристаллиты хрома обеспечивают полное копирование рельефа поверхности детали, что существенно увеличивает предельные напряжения сдвигового и нормального отрыва покрытия от основы. В настоящее время освоено получение покрытий толщиной 1—500 мкм и площадью 500х600х1300 мм. Специалисты ЗАО «ЭКА» совместно с ООО «РАМ» разработали передовую технологию нанесения металл-алмазных покрытий с нанокристаллической структурой на технику, работающую в экстремальных условиях, в частности, в агрессивных средах. Исследования проводились в соответствии с «Федеральной программой развития наноиндустрии в Российской Федерации до 2015 г.». На основе данной технологии компанией внедрены инновационные, принципиально новые золотниковые клапаны модели «Норма» для установок электроцентробежных (УЭЦН) и штанговых глубинных (ШГН) нефтяных насосов.

1. Присадки к автомобильным маслам.

Принципиально новый вид добавки в смазочные материалы на основе ультрадисперсных алмазов предназначен для значительного улучшения защитных свойств смазочных материалов, увеличения их эффективного срока службы, восстановления и защиты от износа узлов трения различных машин и механизмов. При этом обеспечивается: а) увеличение межремонтного ресурса различных машин и механизмов более чем в 2 раза (отдельных узлов в 5-7 раз); б) восстановление и защита механизмов с предремонтным состоянием и возможность продолжения их эксплуатации значительное время без капитального ремонта; в) увеличение срока службы масел и смазок более чем в 2 раза; г) снижение расхода горюче-смазочных материалов. Технология принята к внедрению на ОАО «ГМК «Норильский никель». Может быть, автотранспортным предприятиям компаний, работающих в условиях Крайнего Севера, таких, например, как АЛРОСА или «Полюс Золото», будет полезно изучить этот опыт.

4. УДА в медицине

Исследования в этой области находятся пока на начальной стадии. В частности, сообщается о создании на плоской подложке надмолекулярной структуры окисная пленка алюминия - адгезионный слой – наноалмаз - люцифераза. Показано, что фермент сохраняет каталитическую активность в данной структуре и она может рассматриваться как прототип люминесцентного биочипа для использования в биолюминесцентном анализе. В Институте биофизики Сибирского отделения РАН опробовано применение наноалмазов для выделения рекомбинантного апообелина и рекомбинантной люциферазы из бактериальных клеток E. coli. Применение наноалмазов упрощает процедуры очистки белков, сокращает время их выделения, исключает из процесса специализированное хроматографическое оборудование, позволяет получить высокоочищенные препараты апообелина и люциферазы с выходом белков порядка 45%.

1. Зародыши для выращивания алмазных пленок

Наноалмазы используют при исследовании искусственных CVD алмазных пленок, например в Физико-технический институт им. Иоффе РАН (Санкт-Петербург), ТРИНИТИ (Троицк). Суспензия ультрадисперсного наноалмаза была использована для создания высокой плотности центров нуклеации алмаза на различных подложках. Из газовой фазы СВЧ разряда на подложки ряда материалов, обработанные с использованием ультрадисперсного наноалмаза, осаждены высококачественные легированные алмазные пленки с целью их использования в качестве электродов для электрохимии. Для кремниевых подложек получено равномерное распределение центров нуклеации с концентрацией не менее 1010 cm-2. Для сплошных пленок проведено измерение электрохимических кривых ток - потенциал. С использованием селективной нуклеации выращены алмазные сетки различной прозрачности. Успешное получение высококачественных легированных алмазных сеток дает основания считать их наиболее перспективными электродами для использования в электрохимии.

6. Катализаторы

Некоторые сорта наноалмазов имеют сложную структуру: наночастица состоит из алмазного ядра и графитоподобной оболочки, на поверхности которой располагается функциональный покров: кислородсожержашие (карбоксильные, гидроксильные, эфирные и другие активные группы) и азотсодержащие (аминные, амидные) группы. Для целей катализа поверхность наноалмазов модифицируют и активируют, например во фтор-содержащей низкотемпературной плазме. При среднем диаметре 4,2 нм число поверхностных атомов составляет примерно 15%. Катализаторы на основе наноалмазов опробованы для конверсии СО в СО2. Перспетивны каталитические реакции разложения спиртов (этанола, метанола) как источника энергии. Применение электрохимического модифицирования в соляно-кислом растворе и промотирования палладием поверхности наноалмазных порошков перспективно для создания катализаторов и электродов низкотемпературных топливных элементов.

**Заключение и выводы**

Наиболее продвинутая область применения наноалмазов это полировальные составы, хром-алмазные износостойкие покрытия для нефтедобычи и добавки к машинным маслам. Интерес к наноалмазам велик и в Европе и на Востоке (Япония, Корея, Китай). Но широкому внедрению препятствует ряд проблем:

1. отсутствие стандартизации наноалмазов;
2. низкая стабильность качества наноалмазов у различных производителей;
3. незрелость технологий;
4. отсутствие опыта работы с наноалмазами.

Однако уникальные свойства наноалмазов гарантируют им присутствие в арсенале инновационных технологий. А нерешённые проблемы дают возможность диамантерам приложить свой творческий потенциал.

**Список использованной литературы**

1. Chen, P. Characterization of the condensed carbon in detonation soot / P. Chen, F. Huang, S. Yun // Carbon. 2003. - V.41. - P.2093-2099.
2. Greiner N. Roy. Diamonds in detonation soot / N. Roy Greiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson, F. Volk // Nature. — 1988. — №.333. — pp. 440–442
3. Верещагин, А.Л. Строение алмазоподобной фазы углерода детонационного синтеза / А.Л. Верещагин, Г.В. Сакович, П.М. Брыляков, И.И. Золотухина, Л.А. Петрова, H.H. Новоселов // ДАН СССР. 1990. -Т.314. №4.с.866-867.
4. Долматов В. Ю., Веретенникова М. В., Марчуков В. А., Сущев В. Г. Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов. Физика твердого тела, 2004, Т. 46, Вып. 4.- С. 596—600
5. Верещагин А. Л. «Наноалмазы — первичное состояние углерода во Вселенной»
6. H.Vereschagin, A.L. Properties of ultrafine diamond clusters from detonation synthesis / Vereschagin A.L., Sakovich G.V., Komarov V.F., Petrov E.A. // Diamond and Related Materials. 1993. - №3. - C. 160-162.
7. Губаревич, Т.М. Особенности элементного состава углеродных продуктов детонационного синтеза / Т.М. Губаревич, JI.C. Кулагина, И.С. Ларионова // V Всесоюзн. Совещание по детонации: Сборник докладов. -Красноярск. 1991. - Т. 1. - С. 130-134.