

Nanodiamantes

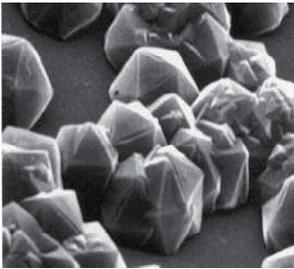
Marco Antonio Quiroz Alfaro, Uriel A. Martínez Huitle

Universidad de las Américas, Puebla, México.

Carlos A. Martínez Huitle

Analytical Department, University of Milan, Milan, Italy

mhuite@hotmail.com



RESUMEN

La “Moda del Nano” está tomando mucho interés y atención del mundo científico; debido a un miedo de faltar a la -nano- revolución. De esta manera, para las estructuras de materiales esta nueva ciencia está siendo un gran descubrimiento. Por esta razón, atrajo tanto la atención de los científicos y del público la posibilidad de sintetizar nanodiamantes. Y este interés se incrementó cuando se descubrió la posibilidad de producir películas de diamante policristalino con propiedades mecánicas y electrónicas comparables con el diamante natural.

PALABRAS CLAVE

Diamante, nanotecnología, nanodiamantes, aplicaciones.

ABSTRACT

The “Nano fashion” is taking much interest and attention from the scientific world; due to a fear of missing -the nano- revolution. In this way, for the material structures this new science is being a great discovery. Therefore, the possibility of synthesizing nanodiamonds has drawn the attention of scientists and public in general. And this interest was increased when the possibility was discovered of producing polycrystalline diamond films with comparable mechanical and electronic properties to the natural diamond.

KEYWORDS

Diamond, nanotechnology, nanodiamonds, applications.

EL DIAMANTE

El carbono se encuentra entre los elementos de más interés de la tabla periódica. Gracias a su estudio fueron descubiertas sus dos formas alotrópicas más conocidas: grafito y diamante. Sabemos que ambos cuentan con distintas características y propiedades físicas que pueden explicarse al comparar los distintos arreglos espaciales de los átomos de carbono en uno y otro. Mientras el diamante, con su raíz griega “adamas” que quiere decir “inconquistable”, es el material natural más duro que el hombre conoce, constituido de un retículo cristalino de carbón. El grafito es negro, opaco y blando.¹ Debido a estas propiedades y sus diferencias de costos, los investigadores se dieron a la tarea de conseguir la obtención de diamantes, es decir; a la síntesis de tales materiales.

Sin embargo, no era fácil conseguir sintetizarlos ya que se debían reunir diferentes condiciones experimentales, tanto físicas como químicas. Así lograría

Hannay en 1880 obtener los primeros diamantes sintéticos. Posteriormente el éxito que obtuvo Hannay fue comprobado por Lonsdale y Bannister en 1943 al examinar dichos cristales aplicando una nueva técnica de rayos X. Pero estos no fueron los únicos intentos de sintetizarlos, por lo que encontramos a personajes como Henry Moissan, Charles A. Parsons (1888), Burton (1905), Sebba & Sugarman (1985) hasta que realmente se publicó y posteriormente se patentó por investigadores del Instituto de General Electric Company.^{1, 2} De esta manera, varios científicos en el mundo continuaron buscando las condiciones ideales y técnicas alternativas para la síntesis de tan preciosos materiales.

A partir de entonces, el diamante artificial se fabrica en gran escala. Su mayor aplicación es de tipo industrial, aunque también se fabrican diamantes para joyas. Su precio es más reducido que el de uno auténtico.

DIAMANTE SINTÉTICO¹

El diamante sintético es diamante producido con procesos químicos o físicos en una fábrica. Debido a sus características físicas extremas, el diamante sintético se utiliza en muchos usos industriales, y tiene el potencial de convertirse en una tecnología seria en muchas áreas de nuevas aplicaciones tales como electrónica y medicina. El diamante sintético también se llama diamante industrial, diamante manufacturado, diamante artificial o diamante cultivado. El diamante sintético no es igual que el diamante como carbón, (conocido en inglés como Diamond Like Carbon), que es un carbón duro amorfo, o la imitación del diamante, que se puede hacer de otros materiales tales como carburo cúbico del zirconio o del silicio.

Hay dos métodos principales para producir el diamante sintético. El método original es de alta temperatura y alta presión (HPHT), y sigue siendo el método más ampliamente utilizado debido a su bajo costo relativo. Utiliza las prensas grandes que pueden pesar un par de cientos de toneladas para producir una presión de 5 GPa a 1,500°C para reproducir las condiciones que crearon el diamante natural dentro de la tierra hace mil millones de años. El segundo método usando, es la deposición de vapor químico o el Chemical Vapor Deposition (CVD), fue inventado

en los años 80, y es básicamente un método que creaba un plasma de carbono encima de un sustrato sobre el cual los átomos de carbono se depositan para formar el diamante.^{1,2}

Dadas sus características físicas, el diamante podría tener un vasto impacto en muchos campos. Los diamantes se han utilizado en herramientas, especialmente al trabajar en máquinas para las aleaciones. Asimismo en los últimos años se ha usado en una máquina que trabaja el aluminio para la industria del automóvil. Dicha industria utiliza ciertas aleaciones de aluminio que producen desgaste extremo en las herramientas y el diamante es la única manera de trabajar estas aleaciones. Durante los últimos años, se ha intentado reemplazar el diamante natural por el diamante sintético obtenido mediante el proceso de CVD.

DIAMANTE Y ELECTROQUÍMICA

Las películas delgadas de diamante sintético exhiben propiedades que son interesantes para varias áreas de la ciencia, pero ha tenido gran aceptación en la electroquímica. Estas propiedades y sus diferentes aplicaciones electroquímicas son actualmente estudiadas en muchos laboratorios del mundo. Los primeros estudios fueron realizados hace unos 15 años por algunos grupos de investigación. Posteriormente el comportamiento del diamante como electrodo fue investigado extensivamente por diferentes técnicas electroquímicas tratando de determinar su comportamiento y propiedades físico-químicas al ponerlo en contacto con soluciones acuosas pasándole una determinada corriente eléctrica. Comparado con otros materiales electroquímicos, como el grafito y el carbón vítreo (glassy carbon en inglés) que son los más parecidos a la superficie del diamante; las películas delgadas de diamante son más resistentes a condiciones de corrosión, las cuales son muy usadas en electroquímica para la construcción de baterías, celdas de combustible, sensores, etc.^{1,3} También, los diamantes se usan para estudiar las reacciones redox que no pueden ser estudiadas y en algunos casos degradar los contaminantes orgánicos presentes en el agua. Esto se debe a que el diamante es casi químicamente inerte y puede ser utilizado como electrodo bajo condiciones drásticas que destruirían a los materiales tradicionales.⁴

El diamante también tiene aplicaciones potenciales como semiconductor.⁵ Esto es porque los diamantes se pueden “drogar”^{*} con algunos otros elementos como el boro y el fósforo,¹ puesto que estos elementos contienen uno o más electrones que el carbono. Los transistores del diamante son funcionales a temperaturas más altas que el silicio y son resistentes al daño químico y radiactivo.

NANODIAMANTES⁶

El diamante, el material natural más duro y resistente, se espera que con el uso de la nanotecnología amplíe y mejore sus aplicaciones. Así los nanodiamantes podrían conducir a la detención de contaminantes bacterianos en agua y alimentos;⁷ y a producir nanodispositivos electrónicos, que como en el caso de los nanotubos del carbón que están siendo desarrollados y estudiados, presenten mayores ventajas que los actuales en silicio.⁸

Es decir, será posible hacer diamantes o las películas de diamante en diferentes formas y tamaños, así como también mejorar su costo.

La nanotecnología ha permitido sintetizar películas de nanodiamantes con las características físicas, químicas y biológicas mejoradas para ser aplicado en áreas tecnológicas muy diferentes.⁹⁻¹² Estos nanodiamantes crecidos en diversos sustratos tienen una capacidad particular para el estudio electroquímico ofreciendo alta sensibilidad, buena precisión y alta estabilidad en comparación con otros materiales como el carbón vítreo y el platino.⁴ Además de las características naturales del diamante, tales como alta conductividad térmica, alta dureza e inercia química también presenta un amplio intervalo de potencial electroquímico en medios acuosos y no acuosos, capacitancia muy baja y estabilidad electroquímica extrema.¹

Por otra parte, se desarrollan nuevas superficies que permiten el fijar compuestos como proteínas

o moléculas más simples que permitirán obtener mayor afinidad a líquidos específicos para su estudio mejorando las propiedades biológicas de dichos materiales. Mientras que todas estas características promueven nuevas aplicaciones en campos como el electroanálisis, otras incluyen el uso de estas películas en la fabricación de los revestimientos duros que poseen coeficiente friccional bajo y características excelentes de desgaste,¹³ dispositivos emisores de electrones¹¹ y cubiertas resistentes a altos impactos.^{14,15} La nanocristalinidad de estas películas es el resultado de un nuevo tipo de crecimiento y mecanismos de nucleación, dando por resultado un nivel de nucleación alrededor de $1,010 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$; gracias al uso de diversas técnicas de deposición, por ejemplo, del plasma asistido por microondas, descarga a baja presión, plasma inducido por laser, filamento caliente y otras técnicas.⁶ Típicamente, la mezcla gaseosa usada para la síntesis del diamante microcristalino o nanocristalinos es formada de hidrógeno y metano.^{1,2} Sin embargo, en el logro de nano-películas, se han utilizado otras composiciones formadas de argón, hidrógeno y metano^{16, 17} o de helio, hidrógeno y metano;^{9, 10} obteniendo nanodiamantes con características específicas y con nuevas propiedades; como una mayor conductividad eléctrica, conductividad térmica y mayor área superficial potencialmente utilizable.

Algunos ejemplos de nanodiamantes pueden ser observados en las figuras 1, 2, 3 y 4; que son fotos

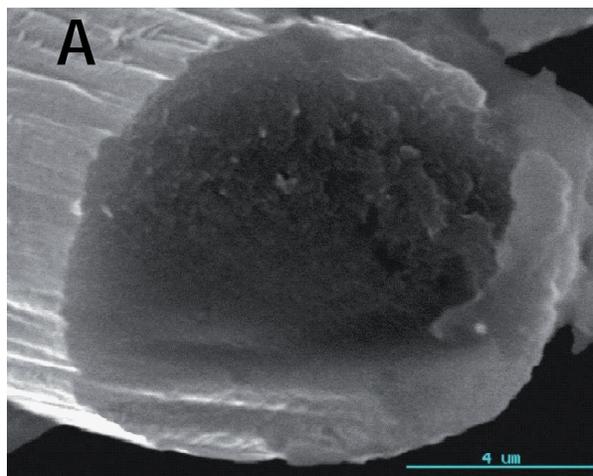


Fig. 1. A) Foto de un soporte carbonoso realizada mediante microscopía electrónica de barrido (conocido por sus siglas en inglés, SEM; Scanning Electron Microscopy). Reimpreso de *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 1673 - 1677, con permiso de Elsevier.¹⁸

* La Real Academia Española de la lengua (RAE) acepta el uso del término “drogar” para sustituir al anglicismo “dopar”. En la producción de semiconductores, drogar se refiere al proceso internacional de introducir impurezas en un sustrato puro del semiconductor, para cambiar sus características eléctricas. También este término puede ser considerado como una contaminación de un sustrato determinado con algunos elementos.

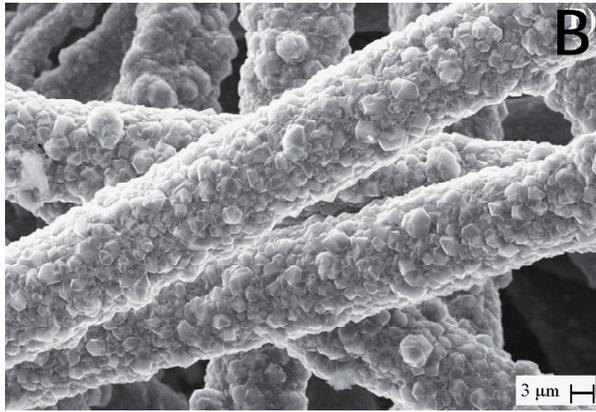


Fig. 2. B) Foto del soporte de carbono con un depósito de nanodiamantes realizada mediante Microscopía electrónica de barrido. El depósito de nanodiamantes se realizó con un nivel de drogado en boro de 10^{18} partes por cm^{-3} . Reimpreso de *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 1673 - 1677, con permiso de Elsevier.¹⁸

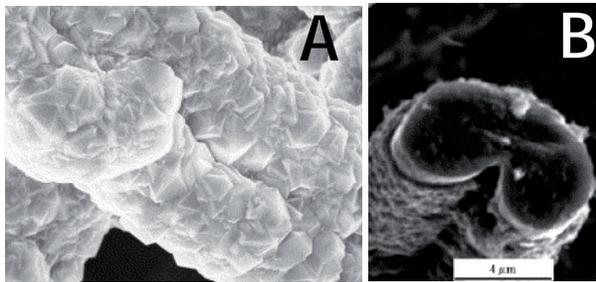


Fig. 3. Imágenes de Microscopía electrónica de barrido del electrodo del diamante/soporte de carbono con un nivel de drogado con boro de 5000 ppm. (a) Morfología; (b) Sección representativa que evidencia la fibra interna. Reimpreso de *Thin Solid Films* 485 (2005) 241 - 246, con permiso de Elsevier.¹⁹

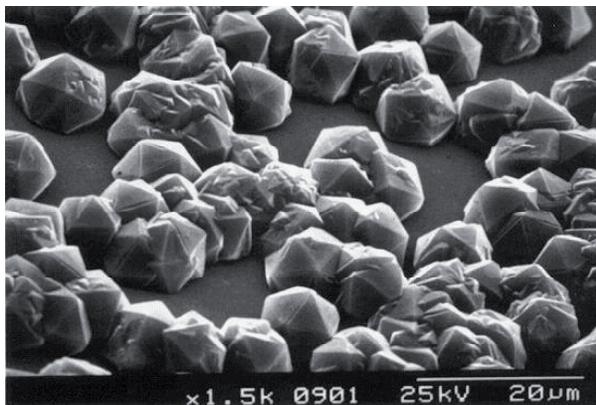


Fig. 4. Nanodiamantes. www.me.berkeley.edu/diamond/submissions/diam_review/review.htm

obtenidas mediante técnicas instrumentales que permiten obtener imágenes con alta definición de la superficie y es posible conocer más acerca del crecimiento de los cristales en los sustratos así como de la estructura de la superficie del electrodo.

Algunas de estas técnicas avanzadas son: espectroscopía del electrón para el análisis químico (conocida en inglés como ESCA, electron spectroscopy for chemical analysis) actualmente conocida como espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS, X-ray photoemission spectroscopy), microscopía electrónica de barrido (conocido por sus siglas en inglés, SEM; Scanning Electron Microscopy), espectroscopía raman y difracción o microscopía; con las que se pueden realizar análisis de la superficie y obtener información detallada.

Actualmente, la investigación de los nanodiamantes ha aumentado considerablemente, haciendo posible su uso en varias áreas científicas. Sin embargo, las aplicaciones actuales se concentran en algunas líneas de investigación como la electroquímica, aéreoespacial y electrónica. A continuación se dan a conocer algunos de los ejemplos más significativos de la literatura del uso de las películas y nanopelículas de diamante en electroquímica (tabla I).²⁰⁻³⁷

Como podemos observar de los datos contenidos en la tabla I y la literatura hasta el momento disponible, los usos electroquímicos de los nanodiamantes se concentran en dos grandes áreas: electroanálisis y electrosíntesis. Los resultados han demostrado que las nanopelículas de diamantes tienen buena selectividad y presentado estabilidad química superior a microelectrodos alternativos, por ejemplo, al oro, carbón o silicio.

CONSIDERACIONES FINALES

Gracias a la inquietud de los investigadores fue posible la síntesis de películas delgadas de diamante policristalino y éstas encontraron con el transcurso del tiempo diferentes aplicaciones como en la electroquímica para la síntesis orgánica, tratamiento de aguas y producción de especies fuertemente oxidantes.¹

Con las grandes propiedades electroquímicas y las numerosas aplicaciones, el electrodo de diamante se puede considerar como un material promisorio

Tabla I. Ejemplos de uso de los nanodiamantes en la electroquímica.

Aplicación	Uso	Referencia
Electrosíntesis de compuestos orgánicos	Oxidación anódica del 1, 4 difluorbenzeno, producción de floureno	19-21
Tratamiento de aguas residuales	Generación de agentes fuertemente oxidantes que aceleran la eliminación de los agentes contaminantes presentes en el agua	22
Electroanálisis	Comportamiento del 2-naftol en H ₂ SO ₄	23
	Análisis-biomédicas	24
	Ambientales y de alimentos	25, 26
	Transferencia de carga, intercambio iónico, adsorción e interacciones biológicas específicas	27, 28
	Electrodos modificados con el ácido desoxirribonucleico (DNA) para la determinación de fármacos, transferencia electrónica en proteínas, interacciones entre DNA-fármaco, detención de la hibridación del DNA y detención de mutaciones	29-32
	Estudios electroquímicos con el citocromo C	33
	Sensores y biosensores	34-36
	Inmovilización de dos anticuerpos del conejo, contra la salmonela y contra-estafilococo, en la superficie de películas del nanodiamante	34

para la electroquímica y otros campos científicos, abriendo una nueva rama de conocimiento como la electroquímica de los electrodos de diamante. Sin duda los resultados obtenidos para poder producir especies fuertemente oxidantes, la aplicación en síntesis electro-orgánica y su uso en el tratamiento de aguas residuales son prometedores y abren la posibilidad de realización de más estudios

con estos materiales para su posible aplicación industrial. También abre la posibilidad de estudiar la síntesis o elaboración de nuevos materiales, como son las nuevas generaciones de diamante: los nanodiamantes.

Estos últimos materiales podrán dar grandes avances científicos para su aplicación a largo y corto plazo en microsensores e instrumentación, sistemas térmicos, dispositivos biomédicos, electrónica, óptica y fotónica, nanofluidos y nanomateriales así como en el desarrollo de celdas de combustible.

Sin embargo, las aplicaciones más relevantes se verifican con la elaboración de nanopartículas o nanocatalizadores capaces de eliminar los contaminantes donde otros procesos químicos no tienen eficiencia; uso de resinas magnéticas para eliminar los metales pesados y usadas también en el tratamiento de efluentes. Y biosensores para la detención de los contaminantes bacterianos en agua y en los alimentos, así como detectar niveles bajos de toxinas o para proporcionar diagnósticos más rápidos en los laboratorios.

BIBLIOGRAFÍA

- Quiroz Alfaro, M. A.; Martínez-Huitle, U. A.; Martínez-Huitle, C. A. El diamante y la electroquímica. Educación Química (2006) En prensa.
- Ferro, S., Synthesis of diamond, *J. Mater. Chem.*, 12, 2843 (2002).
- Panizza M.; Cerisola G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochim. Acta* 2005, 51, 191–199.
- Quiroz Alfaro, M. A.; Ferro, S.; Martínez-Huitle, C. A.; Meas Vong, Y., Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *J. Chem. Braz. Soc.* 2006, 17, 227-236.
- Denisenko, A.; Kohn E. Diamond power devices. Concepts and limits. *Diamond and Related Materials* 2005, 14, 491–498.
- Azevedo, A. F.; Gomes Ferreira, N. Nanodiamond films for applications in electrochemical systems and aeronautics and space technology, *Quimica Nova* 2006, 29, 129-136.
- <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano15.htm>

8. <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/boletim/lemensagem.asp?msgId=17>
9. Hian, L. C.; Grehan, K. J.; Compton, R. G.; Foord, J. S.; Marken, F.; Nanodiamond Thin Films on Titanium Substrates. *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150, E59-E65.
10. Hian, L. C.; Grehan, K. J.; Compton, R. G.; Foord, J. S.; Marken, F.; Influence of thin film properties on the electrochemical performance of diamond electrodes *Diamond Relat. Mater.* 2003, 12, 590-595.
11. Wang, S. G.; Zhang, Q.; Yoon, S. F.; Ahn, J.; Wang, Q.; Zhou, Q.; Yang, D. J.; Electron field emission properties of nano-, submicro- and micro-diamond films. *Phys. Status Solid A.* 2002, 193, 546-551.
12. Baraton, M. I.; NanoWatch Europe: Surface science in nanotechnology *Interface* 2003, 12, 14-15.
13. Forbes, I. S.; Rabeau, J. R.; Wilson, J. I. B.; John, P.; Nanocrystalline diamond films for nanotechnology applications *Mater. Sci. Technol.* 2003, 19, 553-556.
14. Chen, K. H.; Bhusari, D. M.; Yang, J. R.; Lin, S. T.; Wang, T. Y.; Chen, L. C.; Highly transparent nano-crystalline diamond films via substrate pretreatment and methane fraction optimization *Thin Solid Films* 1998, 332, 34-39.
15. Azevedo, A. F.; Corat, E. J.; Leite, N. F.; Ferreira, N. G.; Trava-Airoldi, V. J.; Adherence measurements of nanodiamond thin films grown on Ti6Al4V alloy *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* 2003, 20-21, 753-757.
16. Gruen, D. M.; Ultrananocrystalline diamond in the laboratory and the cosmos *MRS Bull.* 2001, 26, 771-776.
17. Zuiker, C.; Krauss, A. R.; Gruen, D. M.; Pan, X.; Li, J. C.; Csencsits, R.; Erdemir, A.; Bindal, C.; Fenske, G.; Physical and tribological properties of diamond films grown in argon-carbon plasmas *Thin Solid Films* 1995, 270, 154-157.
18. Almeida, E.C.; Trava-Airoldi, V.J.; Ferreira, N.G.; Rosolen, J.M. Electrochemical insertion of lithium into a doped diamond film grown on carbon felt substrates. *Diamond & Related Materials* 2005, 14, 1673-1677.
19. Almeida, E.C.; Diniz, T, A.V.; Trava-Airoldi, V.J.; Ferreira, N.G; Electrochemical characterization of doped diamond-coated carbon fibers at different boron concentrations. *Thin Solid Films* 2005, 485, 241-246.
20. Wadhawan, J. D.; Del Campo, F. J.; Compton, R. G.; Foord, J. S.; Marken, F.; Bull, S. D.; Davies, S. G.; Walton, D. J.; Ryley, S.; Emulsion electrosynthesis in the presence of power ultrasound. Biphasic Kolbe coupling processes at platinum and boron-doped diamond electrodes *J. Electroanal. Chem.* 2001, 507, 135-143.
21. Okino, F.; Shibata, H.; Kawasaki, S.; Touhara, H.; Momota, K.; Nishitani- Gamo, M.; Sakaguchi, I.; Ando, T.; Electrochemical fluorination of 1,4-difluorobenzene using boron-doped diamond thin-film electrodes *Electrochem. Solid-State Lett.* 1999, 2, 382-384.
22. Okino, F.; Kawaguchi, Y.; Touhara, H.; Momota, K.; Nishitani-Gamo, M.; Sasaki, A.; Yoshimoto, M.; Ando, T.; Odawara, O.; Preparation of boron-doped semiconducting diamond films using BF₃ and the electrochemical behavior of the semiconducting diamond electrodes *J. Fluorine Chem.* 2004, 125, 1715-1722.
22. Serrano, K.; Michaud, P. A.; Comninellis, C.; Savall, A.; Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes *Electrochim. Acta* 2002, 48, 431.
23. Panizza, M.; Michaud, P. A.; Cerisola, G.; Comninellis, C.; Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes *J. Electroanal. Chem.* 2001, 507, 206-214.
24. Budnikov, G. K.; Biomedical aspects of electrochemical methods of analysis *J. Anal. Chem.* 2000, 55, 1014-1023.
25. Brainina, K. Z.; Malakhova, N. A.; Stojko Yu, N; Stripping voltammetry in environmental and food analysis *F. J. Anal. Chem.* 2000, 368, 307-325.
26. Mello, L. D.; Kubota, L. T.; Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries *Food Chem.* 2002, 77, 237-256.
27. Walcarius, A.; Electroanalysis with pure, chemically modified, and sol-gel-derived silica-based materials *Electroanalysis* 2001, 13, 701-718.

28. <http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/mbertott/linha.htm>
29. La Scalea, M. A.; Serrano, S. H. P.; Gutz, I. G. R.; Dna-modified electrodes: a new alternative for electroanalysis *Quim. Nova* 1999, 22, 417-424.
30. Erdem, A.; Ozsoz, M.; Interaction of the anticancer drug epirubicin with DNA *Anal. Chim. Acta* 2001, 437, 107-114.
31. Erdem, A.; Kerman, K.; Meric, B.; Ozsoz, M.; Methylene blue as a novel electrochemical hybridization indicator *Electroanalysis* 2001, 13, 219-223.
32. Boon, E. M.; Ceres, D. M.; Drummond, T. G.; Hill, M. G.; Barton, J. K.; Mutation detection by electrocatalysis at DNA-modified electrodes *Nat. Biotechnol.* 2000, 18, 1096-1100.
33. Hupert, M.; Muck, A.; Wang, J.; Stotter, J.; Cvckova, Z.; Haymond, S.; Show, Y.; Swain, G. M.; Conductive diamond thin-films in electrochemistry *Diamond Relat. Mater.* 2003, 12, 1940-1949.
34. Huang, T. S.; Tzeng, Y.; Liu, Y. K.; Chen, Y. C.; Walker, K. R.; Guntupalli, R.; Liu, C.; Immobilization of antibodies and bacterial binding on nanodiamond and carbon nanotubes for biosensor applications *Diamond Relat. Mater.* 2004, 13, 1098-1102.
35. Yang, W.; Auciello, O.; Butler, J. E.; Cai, W.; Carlisle, J. A.; Gerbi, J. E.; Gruen, D. M.; Knickerbocker, T.; Lasseter, T. L.; Russel Jr., J. N.; Smith, L. M.; Hamers, J.; DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates *Nat. Mater.* 2002, 1, 253-257.
36. Carlisle, J. A.; Precious biosensors *Nat. Mater.* 2004, 3, 668-669.

**The 3rd INTERNATIONAL SYMPOSIUM
ON HYBRIDIZED MATERIALS
WITH SUPER-FUNCTIONS
and
1st INTERNATIONAL CONFERENCE
ON CONSTRUCTION MATERIALS**

December 3rd-6th, 2006

**Biblioteca Magna "Raúl Rangel Frías"
UANL
Monterrey, Mexico**

Contact Information

<http://japmexsym.fic.uanl.mx/>
Dra. Lorena Garza, lgarza@fic.uanl.mx
Tel. 52 (81) 83321902 Ext. 113, 112
Fax: 52 (81) 83321902 Ext. 106