

Модификация поверхности и физико-химические свойства наноалмазов

Химия поверхности наноалмазов

© И.И. Кулакова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: kulakova@petrol.chem.msu.ru

Обобщены известные литературные и собственные экспериментальные данные по строению наноалмазов (НА), физико-химическим и химическим свойствам их поверхности. Рассмотрены вопросы, связанные с химическим состоянием и модифицированием поверхности НА газовыми и жидкими средами, а также с влиянием модифицирования на сорбционные, каталитические свойства НА, их прессуемость и спекание. Обсуждаются сходство и различие поведения НА и макрокристаллов алмаза в процессах окисления. Определены энергии активации окисления НА различными реагентами как в отсутствие, так и при наличии катализаторов.

Интерес к наноразмерным объектам обусловлен тем, что их свойства существенно отличаются от свойств материала в массивном состоянии. Для них могут проявляться принципиально новые эффекты и явления, и даже диаграмма фазовой стабильности может быть иной. Так, согласно [1], наноалмаз (ультрадисперсный или кластерный алмаз) является наиболее устойчивым соединением углерода при размерах частиц до 5 нм.

Наноалмазы (НА), получаемые при взрыве в замкнутом объеме конденсированных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом [2,3], представляют собой особый тип алмазных материалов. Это типичный наноматериал со средним размером зерен ~ 4 нм, обладающих преимущественно сферической формой.

Каждая частица НА, как и любого твердого тела, согласно остовой теории [4], представляет собой надмолекулу, имеющую монокристаллическое алмазное ядро (остов), окруженное химически связанным с ядром покровом („шубой“) из функциональных групп, который и определяет химическое состояние поверхности НА. В зависимости от природы этих групп могут быть выделены надмолекулы НА, принадлежащие к разным классам (табл. 1). Судя по размеру кристаллитов и доле поверхностных атомов углерода C_{surf} в общем числе атомов углерода в частице C_{gen} НА представляют собой практически коллоидное состояние алмазного вещества. При среднем диаметре частицы НА 4.2 нм доля поверхностных атомов составляет $\sim 15\%$ [5,6]. Это

Таблица 1. Генеалогические ряды продуктов алмазной поликонденсации с учетом изменений состава и размеров макромолекул (по данным [5])

Размер	Углеводороды (C_nH_x)	Спирты ($C_nO_xH_x$)	Кетоны (C_nO_x)	C/C_{surf}
Молекулы				
3.5 Å	Акдамантан	Тетраоксигексаоксоанадамантан		1
		Тетраоксидамантан	Гексаоксоадамантан	
Конденсированные полиадамантаны				
<1 nm	С группами –Н	С группами –ОН	С группами =О	1.3–13
Коллоидные частицы				
1–10 ² nm	Из гидридных групп	Наноалмазы с покровом		13–10 ³
		Из гидроксильных групп	Из карбонильных групп	
Кристаллы				
0.1–10 ² μm	Из гидридных групп	Микрокристаллы алмаза с покровом		10 ³ –10 ⁶
		Из гидроксильных групп	Из карбонильных групп	
> 0.1 mm	Из гидридных групп	Макрокристаллы алмаза с покровом		>10 ⁶
		Из гидроксильных групп	Из карбонильных групп	

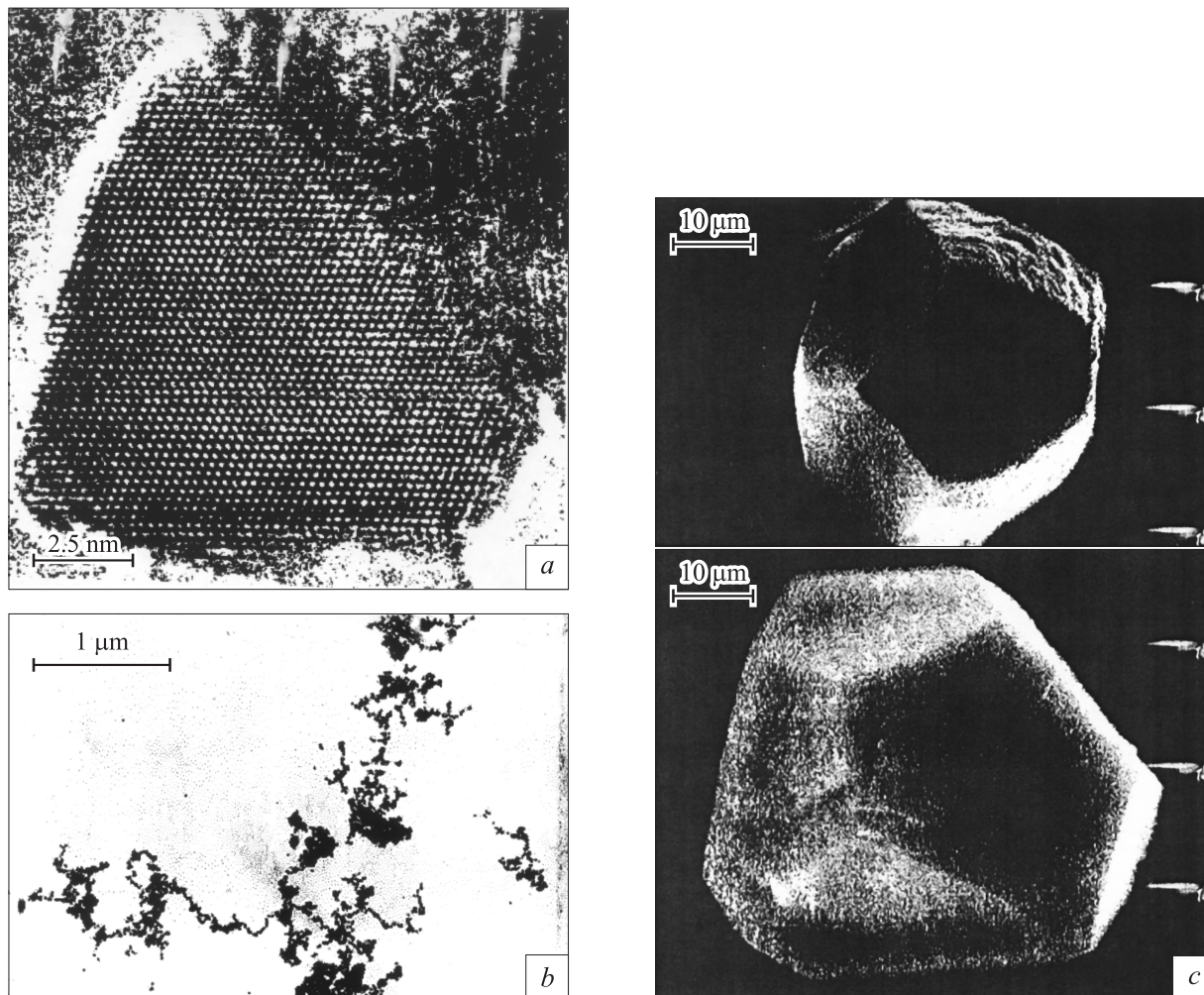


Рис. 1. Электронные микрофотографии наноалмаза [14]. *a* — расположение атомов углерода в частице, *b* — агрегация частиц наноалмаза с образованием цепочечных структур, *c* — индуцированная самосборка наноалмаза в додекаэдры.

Таблица 2. Влияние условий охлаждения алмазной шихты на состав и структуру оболочки частицы наноалмаза (по данным [9])

№ п/п	Среда конденсации НА (производитель НА)	Характеристика оболочки		
		Химический состав	$l_s, \text{Å}$ ($\Delta l, \%$)	Число углеродных слоев
1	H ₂ O (фирма „Хорос“)	Аморфная оболочка Адамантаноподобные кластеры ($\leq 50\%$) Структурированная вода на поверхности кристаллов НА	1.88 (9)	4
2	CO ₂ (НПО „Алтай“)	Аморфная оболочка с графитовым порядком (85%) Оборванные связи	1.88 (9)	> 4
3	CO ₂ (АТМ „Красноярск“)	Графитовая компонента (50%) Графитовые кластеры небольшие Аморфный углерод Связи С–Н	1.96 (5)	2
4	Лед (АТМ „Красноярск“)	Графитоподобная составляющая отсутствует Кристаллическая поверхность алмаза с оборванными связями Связи С–Н ($\sim 5\%$)	1.94 (6)	1

Примечание. l_s — расстояние между углеродными слоями в деформированной оболочке. В скобках приведено относительное уменьшение межплоскостного расстояния в оболочке по сравнению с таковыми в ядре алмазной частицы ($l_v = 2.06 \text{ Å}$).

приводит к нарушениям симметрии в расположении атомов углерода в пространстве и уменьшению периода решетки [3]. Поэтому свойства НА должны определяться состоянием их поверхности в большей степени, чем свойства крупных кристаллов алмаза, для которых доля поверхностных атомов чрезвычайно мала.

Известно, что НА обладают высокой дефектностью. Но это относится не ко всей частице НА. По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в ядре частицы атомы углерода имеют правильное расположение (рис. 1, *a*), а на периферии микроблоков НА обнаруживается разупорядочение алмазной структуры [3]. В [7–9] показано, что монокристаллическое ядро надмолекулы НА бездефектно, деформирована лишь оболочка алмазной частицы. В табл. 2 сопоставлены характеристики оболочек НА, полученных различными производителями в разных условиях охлаждения продуктов взрыва и с применением различных технологий последующей очистки алмазов. Известно, что эти факторы влияют на соотношение атомов углерода в состояниях sp^3 - и sp^2 -гибридизации в оболочке, а следовательно, на ее структуру и химический состав. Действительно, из таблицы следует, что наблюдается различие не только в химическом составе оболочек, но и в их толщине, т.е. в числе слоев углерода и в межплоскостных расстояниях l_s в оболочке. Наличие неалмазного углерода в частицах НА экспериментально подтверждено также в [10,11].

1. Химический состав наноалмаза

В детонационном НА помимо углерода обнаружено значительное количество гетероатомов, причем содержание последних зависит от условий синтеза НА, очистки их и последующей обработки [2,3]. В среднем НА состоит на 80–88% из углерода, который в основном находится в алмазной фазе. Имеются также кислород (10% и выше), водород (0.5–1.5%), азот (2–3%) и негоряемый остаток (0.5–8.0%), который состоит из оксидов, карбидов и солей различных элементов, таких как Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb и т.д. [12]. Эти соединения наряду с неалмазным углеродом относятся к группе трудноудаляемых твердофазных примесей.

Что же касается других элементов (кислорода, азота и водорода), то обычно считается, что они входят в состав трудноудаляемых летучих примесей [2]. Действительно, часть их заключена в молекулах сорбированных на НА соединений (CO , CO_2 , N_2 , H_2O и т.д.), которые могут находиться на доступной поверхности или быть замурованными в „захлопнутых“ порах. Но другая часть этих атомов обязательно находится в составе функциональных поверхностных групп, и они являются не примесями, а неотъемлемой частью надмолекулы НА, подобно тому как кислород, азот и т.д. входят в состав функциональных производных углеводов. Функциональные группы можно разрушить, обменять на другие,

но они всегда присутствуют на поверхности НА, так же как и на макрокристаллах и зернах порошков алмаза других типов.

2. Агрегация наноалмазов

Наличие большого количества функциональных поверхностных групп приводит к тому, что наноразмерные алмазы склонны к агрегации с образованием первичных и вторичных структур [2,3,13–16]. Образование агрегатов помимо термоконцентрационных условий определяется и физико-химическими свойствами поверхности частиц. При этом в зависимости от природы функционального покрова существенно изменяются коллоидные свойства НА. Частицы НА агрегируют в сухих порошках и суспензиях, образуя более прочные первичные (до $1-5\ \mu m$) и менее прочные вторичные (до $200\ \mu m$) агрегаты. После химической очистки НА вследствие агломерации образуются частицы размером до нескольких микрометров. Нагревание в инертной атмосфере при температуре $> 873\ K$ приводит к росту частиц НА, которые принимают форму сферолитов ($150-200\ \mu m$).

Агрегаты имеют фрактальную структуру; на рентгенограммах агрегатов после окисления перекисью водорода всегда присутствует отражение от плоскости (002) неалмазного углерода. Видимо, идет перестройка растворяемых агрегатов в новые образования с захлопнутыми порами. Эти агрегаты разрушаются ультразвуком (например, в дистиллированной воде). В суспензиях могут образовываться сети, волокна, нити, цепи (рис. 1, *b*), что, согласно [14], свидетельствует о существовании дипольного момента у наночастиц алмаза, который исчезает при образовании надмолекулярных структур. При спонтанной кристаллизации из суспензий образуются мягкие квазикристаллы разного габитуса (до $50\ \mu m$), а самосборка в особых условиях из специально подготовленных суспензий приводит к возникновению додекаэдрических нанокристаллов с хорошей огранкой (рис. 1, *c*), устойчивых в электронном пучке [14].

3. Функциональный покров наноалмаза

Сильно развитая поверхность НА и большое отношение C_{surf}/C_{gen} позволяют использовать ИК-спектроскопию поглощения для надежного установления природы функционального покрова.

С помощью данных ИК-спектроскопии на поверхности НА после обработки в разных условиях определены [2,3,15–19] различные функциональные группы: кислородсодержащие (такие как гидроксильные, карбонильные, эфирные, ангидридные и др.); азотсодержащие (аминные, амидные, циано- и нитрогруппы и др.); сульфоновые и т.д. В работе [20] на НА наряду с карбоксильными и карбонильными группами обнаружены

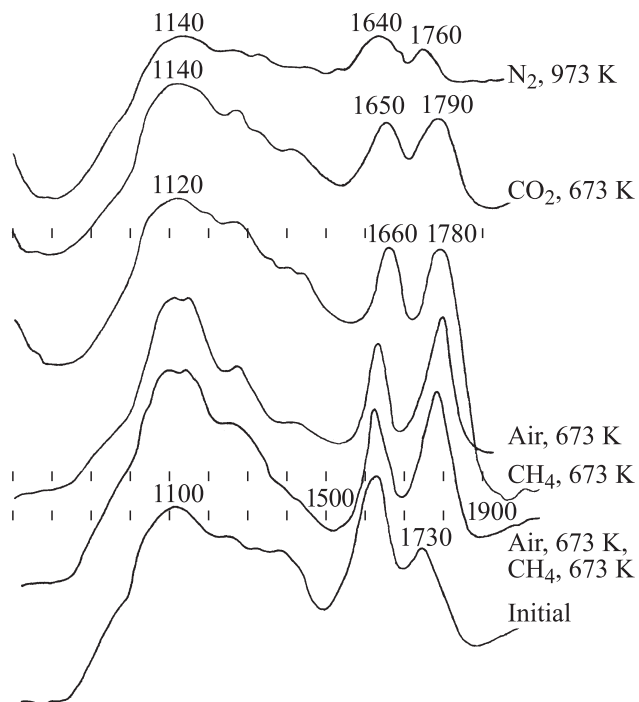
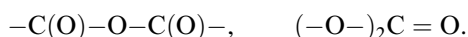


Рис. 2. ИК-спектры поглощения наноалмазов, обработанных в разных условиях.

метильные и метиленовые, но содержание их незначительно. Установлено [3] и наличие в НА связанной и сорбированной воды. Последняя не удаляется даже при сушке порошков при 393 К. Очевидно, эта вода содержится в замурованных порах, образовавшихся при агрегации.

ИК-спектры НА до и после обработки в различных условиях приведены на рис. 2. Полная интерпретация этих спектров дана в [21]. Во всех спектрах наблюдаются полосы поглощения карбонил- ($1730\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$) и гидроксилсодержащих ($1640, 3400\text{ cm}^{-1}$) групп. Широкая полоса с максимумом при $1100\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$, по-видимому, обусловлена суммарным поглощением ряда примесных азотных центров типа *A*, *B1*, *B2*, *C* и колебаниями группы $\equiv\text{C}\text{--O}\text{--C}\equiv$ (в этой же области поглощают группы --NO_2 при C_{second} и C_{third} , $\text{--SO}_2\text{OH}$, --OH в --COOH и при C_{third} , что несколько уменьшает определенность интерпретации).

Из сопоставления ИК-спектров, приведенных на рисунке, видно, что в зависимости от условий обработки НА изменяются положение и интенсивность полос поглощения карбонильных групп. Обработка в среде азота при 973 К приводит к разложению карбонильных и карбоксильных групп, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности соответствующих полос. После обработки при 673 К независимо от природы модифицирующего газа максимум полосы 1730 cm^{-1} смещается в область $1780\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$, что указывает на образование групп



Именно последнюю структуру авторы работы [3] считают характерной для очищенного НА, тогда как „многообразие других отмечавшихся поверхностных группировок... является следствием технологических загрязнений“. С этим утверждением, так же как с термином „примесные функциональные группы“ [2], нельзя согласиться, поскольку в реальных условиях НА всегда находится в контакте с газовой или жидкой средой и обязательно с ней взаимодействует, что несомненно сказывается на его функциональном покрове. Ведь даже при контакте алмазных порошков из природных алмазов с водородом при комнатной температуре происходит образование связей C--H [22].

Малые отличия в ИК-спектрах НА после обработки в различных условиях позволяют предположить, что не все поверхностные группы доступны даже для газообразных реагентов. Об этом же свидетельствуют и наши эксперименты по определению концентрации протонодонорных групп на НА. По данным кислотно-основного титрования НА щелочью было вычислено содержание протонодонорных групп (т.е. кислотных функциональных групп) на поверхности НА после различных режимов обработки (табл. 3). Из данных этой таблицы видно, что количество кислотных групп возрастает с увеличением времени обработки кислородом и уменьшается в случае обработки водородом, что удовлетворяет общей закономерности, отмеченной во многих исследованиях. Действительно, при взаимодействии с кислородом группы, содержащиеся на поверхности НА, окисляются и переходят в кислородсодержащие группы, которые в основном и являются кислотными. При обработке же водородом при высокой температуре многие кислородсодержащие группы либо восстанавливаются, либо разрушаются. Но в целом даже после четырехчасовой высокотемпературной обработки водородом остается значительное количество кислотных групп на поверхности НА. В [23] показано, что в зависимости от условий обработки НА концентрация протоногенных групп меняется от 0.34 до $2.52\text{ }\mu\text{g-equiv}\cdot\text{m}^{-2}$, а активного водорода — от 0.49 до $7.52\text{ }\mu\text{g-equiv}\cdot\text{m}^{-2}$.

Таблица 3. Содержание протонодонорных поверхностных групп на образцах наноалмаза, подвергнутых обработке в различных режимах

Режим обработки	Содержание групп, 10^{-3} mol/g	
	Потенциметрическое титрование	Визуальное титрование *
Исходный образец	0.548	0.346
Воздух, 673 К, 2 h	1.006	0.921
Воздух, 673 К, 5 h	1.467	1.231
Водород, 1073 К, 2 h	0.735	0.570
Водород, 1073 К, 4 h	0.689	0.440

* Визуальное титрование дает заниженные результаты из-за сложности определения точки эквивалентности при наличии коллоидных частиц НА в аликвоте.

Отмечаемое во многих работах влияние способа охлаждения алмазной шихты на состав и количество функциональных групп на НА, очевидно, обусловлено тем, что у алмазных частиц образуются оболочки с разным соотношением углерода в sp^3 - и sp^2 -состояниях (табл. 2) и, следовательно, с различными возможностями образования функционального покрова.

4. Химическое модифицирование поверхности наноалмаза

Из вышеизложенного следует, что на поверхности НА всегда есть покров из функциональных групп, природа которого зависит от условий и способа синтеза НА, способов его выделения и очистки. С целью придания определенных свойств алмазным частицам этот покров может быть изменен (модифицирован) путем различных химических реакций, часть из которых была упомянута выше. К ним относятся газофазное и жидкофазное окисление или восстановление, разложение функциональных групп при нагревании (меж- или внутримолекулярном), реакции обмена в группах или замена одних групп на другие, отщепление групп с захватом поверхностных атомов углерода и изменением структуры поверхности и степени гибридизации атомов углерода, а также „прививка“ к поверхности различных органических соединений.

Так, в [24] показано, что создание углеводородного покрова на поверхности НА „прививкой“ органосилильных групп повышает стабильность суспензий в неполярных жидкостях. Большое влияние химическое состояние поверхности НА оказывает и на их спекание. Обнаружено [25], что химическое модифицирование исходных НА в сочетании с прочими факторами уменьшает степень графитизации алмаза при спекании и, следовательно, приводит к увеличению прочности и твердости получаемых поликристаллов. Модифицирование НА в окислительной или восстановительной среде [19,26] изменяет оптимальные условия холодного прессования (табл. 4). При спекании модифицированных водородом НА удалось получить плотные (стеклообразные) таблетки, тогда как при тех же самых условиях немодифицированные НА спекаются только по периферии прессовки.

Таблица 4. Влияние химического модифицирования на предельное давление P_{lim} при холодном прессовании наноалмаза и плотность прессовок ρ

Параметр	Образец			
	исходный	модифицированный		
		H ₂	CO ₂	HNO ₃ (конц.)
$P_{lim}, \text{kg/cm}^2$	800–900	300–400	1200	1200
$\rho, \text{g/cm}^3$	1.2	1–1.15	1.23–1.3	1.3–1.4

5. Сорбционные свойства наноалмаза

Из-за высокоразвитой поверхности, которая по данным разных авторов изменяется в интервале $150\text{--}450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, НА обладают большой сорбционной емкостью. Сухой порошок адсорбирует большое количество газа [2,3]. Согласно [20], для двух партий НА с одинаковыми удельной поверхностью и степенью очистки адсорбционный потенциал по отношению к азоту отличается почти на 40%. Очевидно, он определяется не столько указанными выше параметрами, сколько химией поверхности и природой сорбата. Действительно, при взаимодействии с различными сорбатами один и тот же образец НА проявляет разные сорбционные свойства [2]. Так, сорбционная емкость сухого порошка НА марки УДД–СТП составляет по бензолу 9, а по хлороформу — $10.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; различается и емкость разных фракций одной партии алмазов. НА хорошо сорбируют белок [27].

Сорбционные свойства НА в суспензиях зависят от наличия заряда на поверхности агрегатов [28]. Возникновение последнего обусловлено присутствием на поверхности НА кислородсодержащих групп, обладающих кислотными свойствами. Знак и величина заряда зависят от концентрации и константы диссоциации этих групп, pH раствора и концентрации фонового электролита.

Благодаря наличию поверхностных протоногенных групп НА обладают и катионообменными свойствами. Так, обменная емкость НА по отношению к ионам тяжелых металлов (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+}) существенно зависит от способа их очистки или химического модифицирования, т.е. от гидрофильно-гидрофобных свойств их поверхности, а также от концентрации катионов в растворе [20,27].

6. Термодесорбция с поверхности наноалмаза

Высокая адсорбционная способность НА приводит к тому, что он содержит много физически сорбированных и хемосорбированных газов и паров. Так, согласно [29], НА содержит до 10% летучих примесей, а термообработка в вакууме (0.01 Па) существенно снижает их содержание, причем оптимальная температура отжига составляет 673 К. При нагревании НА в интервале температур 573–773 К с их поверхности удаляется до $1.3 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ газов, преимущественно диоксида углерода и азота [3]. На основании значений энергий активации десорбции (48.5 и $23.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) авторы делают вывод, что удаляются физически адсорбированные газы. Это утверждение справедливо для азота, но для диоксида углерода это не так. Вполне возможно, что часть удаляемого диоксида углерода была физически адсорбирована. Однако, во-первых, вдвое большая энергия активации десорбции CO₂ свидетельствует о протекании скорее химического процесса, чем физического. Во-вторых, известно, что разложение карбоксильных

Таблица 5. Превращения органических растворителей при высокотемпературной обработке алмазной шихты ($C_{nd}/C_d = 1.52$)

Растворитель	Соединения, обнаруженные в экстракте	C_{nd}/C_d (после обработки)
Тетралин	Тетралин (исходный) Транс-декалин Цис-декалин Нафталин Алкилбензолы (следы)	0.79
Транс-декалин	Транс-декалин (исходный) Цис-декалин Бицикло[4,3,0]нонан с метильным заместителем Тетралин Бутилциклогексан	1.94

Примечание. В экстрактах обнаружены полициклические ароматические азотсодержащие соединения.

групп (а их на НА достаточно много) начинается уже при 473 К.

Исследование поведения НА, модифицированных в разных условиях, комплексным методом дифференциального термического анализа [2,19] показало, что при нагревании образцов на воздухе в интервале температур 300–1250 К на термограммах отмечаются эндо- и экзотермические эффекты, а также эффекты увеличения и уменьшения массы. При температурах до 373 К отмечено заметное увеличение массы образцов, предварительно модифицированных водяным паром и метаном; после же модифицирования диоксидом углерода или смесью его с метаном изменения массы практически не наблюдалось. В области 575–725 К для ультрадисперсных алмазов (УДА), модифицированных азотом и метаном, фиксируется уменьшение массы образца, наиболее выраженное в первом случае. При температурах выше 725 К наблюдается уменьшение массы образцов. На термограммах при постепенном увеличении температуры зарегистрировано несколько тепловых эффектов: широкий эндотермический пик при температурах до 773 К, два широких экзотермических пика при 773–1120 К и эндотермический пик при 1130–1225 К. При этом форма пиков и температура их максимумов заметно зависят от природы газа-модификатора.

Полученные данные позволяют судить о влиянии предварительного модифицирования НА на его стойкость на воздухе. После обработки водяным паром окисление начинается уже при 675 К, тогда как после действия смеси CH_4 с CO_2 — только после 775 К. Из этих данных также следует, что при 573–773 К могут происходить химические превращения поверхностных групп на НА и даже его окисление.

7. Каталитическая активность наноалмаза

Мелкодисперсные НА, обладающие высокой поверхностной энергией, развитой удельной поверхностью с протонодонорными группами, проявляют каталитическую активность в различных реакциях.

Так, при изучении состава высокотемпературных экстрактов из алмазной шихты мы обнаружили в них продукты превращения самого растворителя (табл. 5). Наиболее сильные превращения отмечены в случае тетралина и декалина. В экстрактах найдены продукты изомеризации, дегидрирования, диспропорционирования, крекинга. Кроме того, после высокотемпературной обработки алмазной шихты декалином отмечено увеличение отношения числа атомов С в неалмазном состоянии C_{nd} к числу атомов С в алмазном состоянии C_d в твердом остатке (с 1.52 до 1.94) вместо ожидаемого уменьшения. Этот факт свидетельствует о поликонденсации декалина.

НА оказался каталитически активным и в окислительных процессах, например в окислении СО в CO_2 , поскольку его поверхность легко насыщается кислородом и активирует его [27].

8. Окисление наноалмаза

Поведение НА в окислительных средах имеет свою специфику по сравнению с поведением кристаллов алмаза и даже микropорошков, которая обусловлена большим относительным содержанием поверхностных функциональных групп [2,19]. Она проявляется в том,

Таблица 6. Кажущиеся энергии активации ε , окисления наноалмаза в низкотемпературной (I) и высокотемпературной (II) областях

№ п/п	Окислитель	Температура перехода из области I в область II, К	ε , kJ/mol	
			Область I	Область II
1	$O_2 + N_2$ (20% O_2)	675	24.7 ± 1.7	96.4 ± 4.2
2	$O_2 + N_2$ (10% O_2)	775	24.7 ± 1.7	96.4 ± 4.2
3	$O_2 + N_2$ (4% O_2)	775	25.6 ± 5.8	91.3 ± 13.0
4	CO_2	900	36.5 ± 7.1	120.4 ± 15.0
5	CO_2, K_2CO_3	840	18.9 ± 5.0	88.8 ± 5.0
6	H_2O	935	22.2 ± 13.4	152.2 ± 7.0
7	H_2O, K_2CO_3	700	20.5 ± 12.1	126.7 ± 10.0

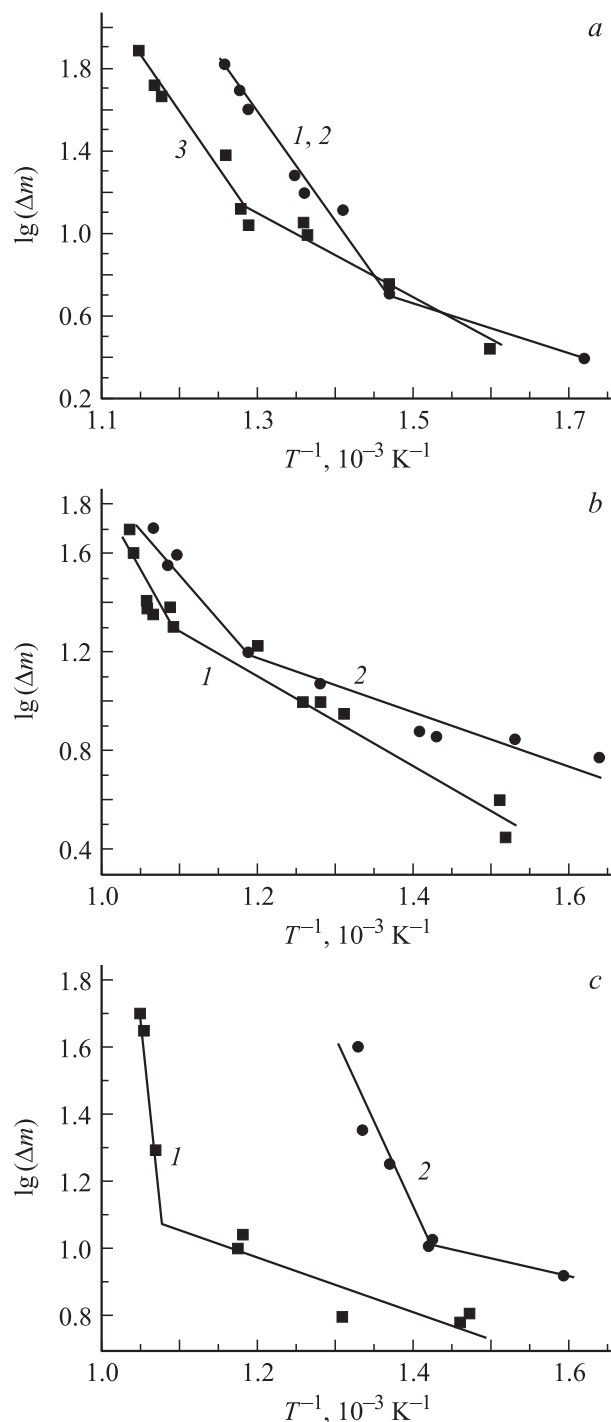


Рис. 3. Температурные зависимости окисления наноалмаза. *a* — окисление кислородом в смеси с азотом: 1 — 20% O₂, 2 — 10% O₂, 3 — 4% O₂; *b* — окисление диоксидом углерода: 1 — без катализатора, 2 — с K₂CO₃; *c* — окисление водяным паром: 1 — без катализатора, 2 — с K₂CO₃.

что на температурных зависимостях потери массы НА под действием разных окислителей четко выражены две области протекания процесса (рис. 3). При этом в низкотемпературной области изменение массы НА слабо зависит от температуры, хотя заметно уже при

300–350°С, тогда как в высокотемпературной области скорость потери массы резко увеличивается с ростом температуры. По окислительной способности исследованные окислители можно расположить следующим образом: воздух ≫ CO₂ > H₂O; добавки ионов калия сильно ускоряют окисление НА водяным паром и значительно окисление диоксидом углерода, как и в случае алмазов других генетических типов.

На основании полученных данных рассчитаны кажущиеся энергии активации окисления НА, которые сведены в табл. 6. Здесь же приведены температуры перехода в высокотемпературную область для разных условий окисления. Как видно из этой таблицы, энергии активации в двух областях для одного и того же окислителя различаются в 3–6 раз. Вероятно, это связано с тем, что в низкотемпературной области процесс окисления идет параллельно с превращением различных функциональных групп. Переход в высокотемпературную область, очевидно, связан с формированием функционального покрова преимущественно из гидроксильных групп. Значения энергии активации окисления НА в присутствии катализатора ниже, чем для некаталитического процесса. В целом, энергии активации окисления НА в высокотемпературной области более чем в 2 раза ниже энергии активации кимберлитовых алмазов.

Таким образом, из краткого рассмотрения данных, характеризующих химическое состояние поверхности НА, ясно, что природа функционального покрова алмазных частиц оказывает сильное влияние на физические и химические свойства НА; направленное изменение этого покрова позволяет менять свойства НА в требуемом направлении. Представленные данные свидетельствуют также о том, что НА представляет собой не алмазоподобный материал, а является типичным алмазом, как и другие его типы, обязательно содержащие на поверхности кристаллов разные функциональные группы, локализирующие свободные валентности поверхностных атомов углерода. Особенность УДА состоит лишь в том, что они по размеру кристаллитов и отношению $C_{\text{surf}}/C_{\text{gen}}$ занимают промежуточную область в ряду функциональных производных алмазных ядер — область между низкомолекулярными формами, подобными функциональным производным адамантана, и высокомолекулярными формами, представляющими собой макрокристаллы алмаза с тем или иным функциональным покровом.

Список литературы

- [1] P. Badziag, W.S. Verwoerd, W.P. Ellis, N.R. Greiner. *Nature* **343**, 6255, 244 (1990).
- [2] В.Ю. Долматов. *Успехи химии* **70**, 7, 687 (2001).
- [3] Г.В. Сакович, В.Ф. Комаров, Е.А. Петров. *Сверхтвердые материалы* **3**, 3 (2002).
- [4] Б.В. Спицын. *Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов*. Изд-во ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, М. (2002). Т. 2. С. 102.
- [5] В.Б. Алесковский. *Химия надмолекулярных соединений*. Изд-во СПб ун-та, СПб (1996). 256 с.

- [6] А.П. Руденко, И.И. Кулакова, В.Л. Скворцова. Успехи химии **62**, 2, 99 (1993).
- [7] М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев, В.В. Хвостов, З.Х. Валлиулова. Изв. РАН. Сер. физ. **58**, 1, 191 (1994).
- [8] A. Obraztsov, M. Guseva, V. Babaev, Z. Valliulova, V. Chvostov, A. Bregadze. Diamond Related Mater. **3**, 3, 968 (1995).
- [9] З.Х. Валлиулова. Автореф. канд. дис. М. (1995). 15 с.
- [10] Т.М. Губаревич, Н.М. Костюкова, Р.Р. Сагаев, Л.В. Фомина. Сверхтвердые материалы **5**, 30 (1991).
- [11] Т.М. Губаревич, Ю.В. Кулагина, Л.И. Полева. Сверхтвердые материалы **2**, 34 (1993).
- [12] Т.М. Губаревич, Ю.В. Кулагина, Л.И. Полева, В.Ф. Пятрикеев, В.Ю. Долматов. ЖПХ **66**, 1882 (1993).
- [13] С.И. Чухасва, Л.А. Чебурина. Сверхтвердые материалы **1**, 43 (2000).
- [14] П.И. Белобров. Докт. дис. Красноярск (1996). 295 с.
- [15] Г.В. Сакович, В.Д. Губаревич, Ф.З. Бадаев, П.М. Брыляков, О.А. Беседина. ДАН СССР **310**, 402 (1990).
- [16] Г.А. Чиганова. Коллоид. журн. **56**, 2, 266 (1994).
- [17] Л.А. Петрова, А.Л. Верещагин, В.В. Новоселов и др. Сверхтвердые материалы **4**, 3 (1989).
- [18] Г.В. Сакович, В.Д. Губаревич. ЖВХО **35**, 5, 600 (1990).
- [19] И.И. Кулакова, В.Ю. Долматов, Т.М. Губаревич, А.П. Руденко. Сверхтвердые материалы **1**, 46 (2000).
- [20] Г.П. Богатырева, М.Н. Волшин, М.А. Маринич, В.Г. Малоголовец, В.Я. Гвяздовская, В.С. Гаврилова. Сверхтвердые материалы **6**, 42 (1999).
- [21] И.И. Кулакова, Б.Н. Тарасевич, А.П. Руденко, Н. Доржпаламын, Т.М. Губаревич. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия **34**, 5, 506 (1993).
- [22] Ф.М. Тапраева, А.Н. Пушкин, И.И. Кулакова, А.П. Руденко, А.Л. Елагин, С.В. Тихомиров. ЖФХ **64**, 3135 (1990).
- [23] Т.М. Губаревич, О.Ф. Турицина, Л.И. Полева, А.В. Тыщечкая. ЖПХ **65**, 1269 (1992).
- [24] А.П. Возняковский, Т. Фуджимура, В.Ю. Долматов, М.В. Веретенникова. Сверхтвердые материалы **6**, 22 (2002).
- [25] А.А. Шульженко, А.А. Бочечка. Сверхтвердые материалы **4**, 46 (1988); **6**, 50 (2000).
- [26] И.И. Кулакова, А.П. Руденко. Сверхтвердые материалы **1**, 40 (2001).
- [27] Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Е.В. Ищенко, В.Л. Гвяздовская, Г.А. Базалий. Сверхтвердые материалы **6**, 10 (2002).
- [28] Н.В. Новиков, В.Г. Алешин, А.А. Смехнов, А.А. Шишкин, А.А. Шульженко. ДАН СССР **300**, 1122 (1988).
- [29] А.В. Ножкина, Н.А. Колчманов, А.А. Карданов, П.Я. Детков. Сверхтвердые материалы **1**, 78 (2000).