

РОЛЬ НЕПЛАНАРНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ В ФОРМИРОВАНИИ НАНОКЛАСТЕРОВ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

Рожкова Н.Н.

Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск

ROLE OF NONPLANAR GRAPHENES IN THE FORMATION OF SHUNGITE CARBON NANOCCLUSERS

Rozhkova N.N.

Institute of Geology Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk

Carbon-rich shungite rocks are considered a raw material for advanced technologies and a source of nanocarbons. The main advantage of these natural nanocarbons over new-generation synthetic carbon materials, namely fullerenes, nanodiamonds, onion-like carbon and graphene, is based on the green synthesis of shungite nanocarbon. Due to a highly developed surface and reactivity all nanocarbon particles face aggregation problems. As most nanodisperse systems are metastable, it is important to develop conditions under which they could be kept stable for a long time. The structure and dynamics of the formation of a nanoscale carbon net was described by comparative study of synthetic and natural (shungite) nanocarbon materials because they are morphologically and genetically similar.

The basic structural unit (BSU) of shungite nanocarbon could be released and stabilized in water without any additives due to its nonplanar graphene nature. The paper provides some experimental and empiric evidence for the graphene structure of the BSU.

MNR C^{13} , Raman and Auger spectroscopy were applied to compare shungite nanocarbon with C_{60} , graphite and onion-like carbon to reveal its graphene features. Data from the integrated study of shungite nanocarbon aqueous dispersion with an initial concentration of carbon nanoparticles of ~0.1 mg/ml and an average size of clusters of 50-60 nm, estimated by dynamic light scattering, are discussed. The condensation of aqueous shungite nanocarbon dispersion was accompanied by the aggregation of nanoclusters followed by the formation of a 3-dimensional net.

Significant changes in the porosity of shungite samples were observed upon transformation to aqueous dispersion and drying. The pore size distribution of natural shungites is characterized by the predominance of micro- and submeso- pores < 0.7-5 nm in size. These values are consistent with the size of nonplanar graphene elements (0.4-0.7 nm) and with those of primary globular clusters of shungite nanocarbons (< 6 nm).

When released into aqueous dispersion, graphene fragments stabilize shungite clusters in dispersion as well as their specific interaction with water. The clusters are composed of nonplanar fragments with a typical dipole moment of 6.5 D.

This conclusion has recently been supported by quantum-chemical calculations. The calculations have shown that a planar graphene petal can be transformed to a curved petal upon unilateral chemical absorption of hydrogen atoms on a graphene membrane fixed along the perimeter.

Specific surface and pore volume have decreased on oxidation (ozonation) of the nanocarbon net and at heating under reducing conditions.

Different stages in shungite nanocarbon aggregation in nature were simulated by studying the concentration of stable aqueous dispersion of shungite nanocarbon in the laboratory.

The results of our integrated study have led us to conclude that the structural characteristics of shungite nanocarbon at basic and primary levels are uniform and that shungite nanocarbon graphene elements contribute most substantially to the formation of globular clusters and their specific interaction with water.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке технологических процессов синтеза и очистки наноразмерного углерода, начало которому было положено при получении фуллеренов и нанотрубок. Синтез наноразмерного углерода осуществляется в высокотемпературных (технический углерод) и энергоемких (наноалмазы детонационного синтеза) процессах, в контролируемой инертной атмосфере (получение фуллеренов). Однако синтезированные углеродные продукты требуют дополнительной химической обработки: экстрак-

ция фуллеренов с помощью органических растворителей из фуллереносодержащей сажи; кислотная обработка алмазной шихты для удаления примесей и аморфного углерода и т.д. Очевидно, что синтетические наноуглеродные материалы являются дорогостоящими продуктами (*O'Connell et al, 2002; Kruger et al, 2005, Ošawa, 2007*). Очистка наноразмерного углерода в большинстве случаев происходит методами «мокрой химии», что вызывает необходимость исследования его взаимодействия с водой и растворами.

Помимо искусственно синтезируемых наноуглеродных материалов, наноуглерод имеет широкое распространение в природе, играет большую роль в биологических и геохимических процессах, оказывая неоднозначное влияние на экологическую обстановку. Материалы, содержащие наноразмерный углерод, активно используются при производстве адсорбентов и фильтров для водочистки, рассматриваются как перспективные элементы в биологии и фармакологии (Пиотровский, 2005). Среди природных наноматериалов наибольший интерес исследователей и практиков вызывает углерод шунгитовых пород.

Шунгитовые породы Карелии представляют интерес не только как перспективное углеродное сырье, но и как источник наноразмерного углерода (Шунгиты - новое... 1984, Rozhkova 2002, Рожкова и др. 2004, Rozhkova et al, 2010). Наноуглерод шунгитов, несомненно, отражает процессы глобального цикла углерода, являясь строительным материалом почв и осадков, носителем органических поллютантов. Его изучение имеет прямое отношение к поиску ответа на один из главных вопросов о происхождении древнего докембрийского углерода шунгитов (~ 1.8 млрд.лет), пронизывающего породы различного генезиса (Органическое вещество.. 1994, Buseck et al. 1997, Melezhik et al. 2000).

Применение шунгитовых пород в традиционных технологиях, где нет возможности контролировать вклад наноструктурных составляющих, приводит к значительной вариации свойств шунгитсодержащих материалов в зависимости от способа получения и условий хранения, а также к плохой воспроизводимости свойств получаемых материалов. Перечисленные факты не позволяют использовать ценное углеродное сырье в ответственных высокотехнологичных процессах. Для стабилизации свойств шунгитов предлагаются в основном высокотратные технологии получения наноразмерных порошков такие как: высокотемпературная обработка, используемая при получении карбида кремния (Ковалевский, 2007), очистка высокоуглеродистых шунгитовых пород от примесей с использованием химических реагентов (Алексеев, 2006). Однако модифицированный предлагаемыми способами материал теряет специфические свойства шунгитов, т.е. свойства, выделяющие шунгитовый углерод как среди широко используемых традиционных углеродных материалов, графита, углеродных саж (технического углерода), так и синтетических наноуглеродных материалов нового поколения (фуллерены, нанотрубки, луковичные структуры, наноалмазы, нанографит, графены). Главное из этих свойств - дифильность шунгитового углерода, т.е. его способность смачиваться неполярными жидкостями и водой (Рожкова и др. 2007). Необходимость ответа на вопрос, с чем связана эта особенность шунгитового наноуглерода, поставила задачу определения строения этого наноуглерода как

целого и выделения его основного структурного элемента (ОСЭ).

Общее представление о структуре шунгитового наноуглерода (ШНУ), сформировавшееся к настоящему времени на основании данных рентгеновской и электронной дифракции. Согласно ему шунгитовый наноуглерод представлен многослойными глобулярными структурами со средним размером глобул < 10 нм. Графитоподобные слои в этих структурах деформированы таким образом, что их симметрия уменьшается от гексагональной до тригональной. Это позволило выдвинуть первое предположение о фуллереноподобной структуре глобул (Kovalevski et al, 1994). На изображениях углерода шунгитов, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМВР), отдельные наночастицы углерода после измельчения приобретают размер несколько десятков-сотен нанометров и различную форму (Zaidenberg et al, 1996). Вместе с тем отмеченная выше уникальная дифильность ШНУ, не свойственная фуллеренам и образованным на их основе композитам, вступает в серьезное противоречие с предложенной модельной структурой глобул, что выдвинуло на первое место определение внутренней структуры глобул, т.е. необходимо было получить эмпирический доступ к самим глобулам.

Серьезным препятствием на пути практического решения этой задачи является склонность всех наночастиц углерода к самопроизвольной агрегации, которая оказывается следствием высоко развитой поверхности наноуглерода и его избыточной поверхностной энергии, а также особых донорно-акцепторных свойств наноуглерода (Sheka, 2011). Агрегация сопровождается образованием кластеров и приводит к снижению потенциальной активности наночастиц (Rozhkova, 2002).

Структура и динамика образования углеродных кластеров и наномасштабной углеродной сетки была описана при сравнительном изучении ШНУ и синтетических углеродных материалов: фуллеренов C_{60} , фуллереноподобных частиц, наноалмазов и графенов, исходя из их морфологического и генетического подобия (Рожков и др. Rozhkova et al, 2007, 2009).

При работе с ШНУ возникла дополнительная сложность идентификации малых количеств наноразмерного углерода в минеральных породах и воде. Поэтому в качестве первоочередной задачи была выбрана разработка методики выделения ШНУ из пород с высоким содержанием углерода и их стабилизации в различных средах (Рожкова, Андриевский 2000, Rozhkova 2005, Рожкова и др. 2007). В развитии современных технологий и нанотехнологий будущего немаловажную роль играет экологический аспект, поэтому в качестве растворителя углеродных наноматериалов использовали воду, несмотря на кажущуюся гидрофобность углерода. Для выделения глобулярных

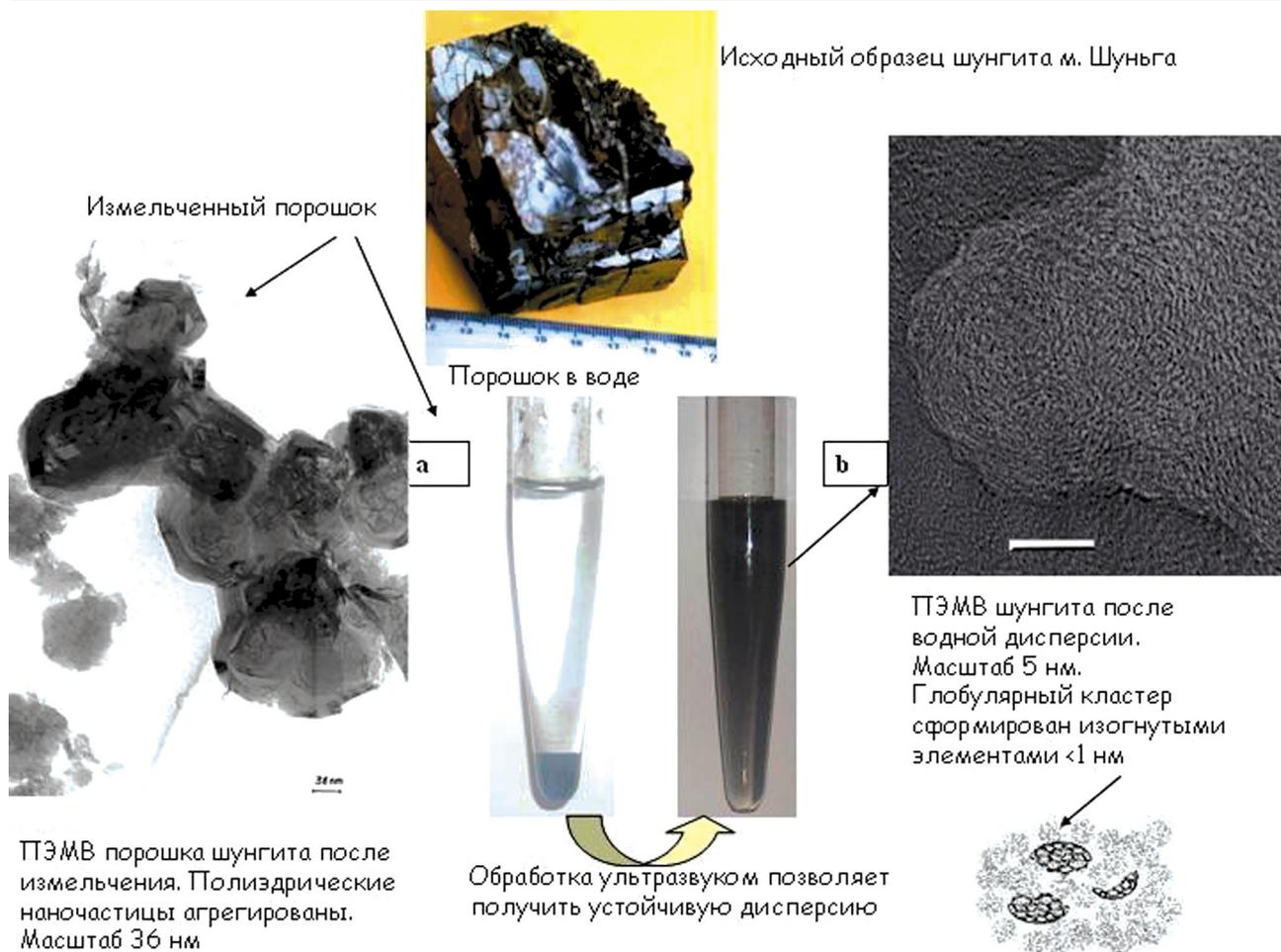


Рис. 1. От шунгита м.Шуньга к дисперсному водному раствору глобулярных кластеров шунгитового наноклерода: (а) измельчение до получения порошка шунгита; (б) получение дисперсии при ультразвуковой обработке порошка шунгита в воде

Fig.1 From shungite (Shun'ga deposit) to aqueous dispersion of globular clusters of shungite nanocarbon: a) shungite powder prepared by grinding; b) aqueous dispersion of shungite carbon prepared by ultrasonication.

элементов образец шунгита I разновидности отобранный из жилы м. Шуньга (рис.1), механически очистили от неуглеродных включений и измельчили на вибромельнице до порошка с частицами менее 40 мкм. Суспензию обработали ультразвуком с частотой 22 кГц, мощность излучателя 300 Вт. Затем суспензию фильтровали через фильтр с размером пор < 1 мкм и центрифугировали 15 мин. при 7 000 об/мин. Дисперсия имела концентрацию 0.1 мг/мл и сохраняла устойчивость в течение нескольких лет. Оставшийся на фильтре порошок был последовательно переведен в водную дисперсию. Средний размер кластеров углерода, стабилизированных в воде, составляет 50-60 нм по данным динамического светорассеяния. Схема проведенных экспериментов и анализа частиц представлена на рис. 1б.

В последнее время интерес научного сообщества привлекли графены - двумерные фрагменты гексагональной графитовой поверхности благодаря своим уникальным свойствам. Сопоставление параметров графеновых структур со свойствами

основных структурных элементов ШНУ, охарактеризованных различными физико-химическими методами, позволит подтвердить их графеновую природу. В связи с этим основная задача работы состояла в том, чтобы показать существование графеновых элементов в шунгитовом углероде и их роль в формировании и устойчивости метастабильных кластеров.

Структурные особенности шунгитового углерода
Structural characteristic features of shungite carbon

Наноразмерные структурные элементы, представленные многослойными глобулами с расстоянием в 0,35 нм между графитоподобными плоскостями, формируют один из уровней структурной организации углерода шунгитов и рассматриваются как агрегированные гигантские фуллерены или многослойные фуллерены. Среди 3-х мерных закрытых структурных элементов шунгита (глобул) на изображениях ПЭМВР отмечены фраг-

менты оболочек или изогнутые графеновые пачки (Kovalevski et al, 2001). Пачки характеризовались размером 0.5-0.7 нм и толщиной 2-5 нм (5-14 слоев) (Jehlička, Rouzaud, 1992). Для подтверждения структурной организации шунгита стояла задача выделения и стабилизации углеродных кластеров. Отдельные частицы размером десятки-сотни нанометров, характеризующиеся преимущественно полиэдрической формой, были обнаружены с помощью ПЭМВР в порошке шунгита после сухого измельчения и термообработки (Zaidenberg et al, 1996). (Рис. 1а). В этом порошке был впервые описан с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) основной (минимальный) структурный элемент шунгитового углерода ~0.51 нм. (Rozhkova et al 2003). Данные малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) свидетельствовали о двухуровневой структурной организации шунгитового наноуглерода. При этом оба уровня представляют собой комбинации из ОСЭ (Рожкова и др, 2005).

Основной структурный элемент шунгитового наноуглерода Basic structural unit of shungite nanocarbon

Последующие исследования модификации структуры высокоуглеродистых шунгитов подтверждают описанный размер ОСЭ и его роль как активного фрагмента шунгитового углерода. С использованием адсорбционных и структурных методов исследовали развитие пористости в шунгите, обработанном перегретым паром и озоном. Микро- и мезо-пористость (2-50 нм) в шунгите преимущественно росла при активации паром, тогда как ультра-микропористость (характерный размер пор (0.4-0.7 нм) развивалась при озонировании (Рожкова и др., 2004, 2007, Rozhkova et al, 2009, 2010).

Аналогичные изменения физико-химических и текстурных характеристик (пористости) наблюдались для шунгитов различных месторождений и определялись условиями его естественного образования (гидротермальная среда, давление, миграция, седиментация). При этом основной структурный элемент наноразмерного углерода сохранялся в более крупных кластерах, был выделен через устойчивую водную дисперсию и охарактеризован при сравнительном анализе спектров ЯМР C^{13} высокого разрешения ШНУ (рис.2а) и модельных ЯМР спектров непланарных углеродных структур. Также с помощью МУРР исследованы пленки, полученные из устойчивых водных дисперсий ШНУ. Показано, что ОСЭ представлен непланарными графеновыми фрагментами со средним размером первичных частиц менее 1 нм (Рожкова, Грибанов, 2007, Rozhkova et al, 2007). Масс-спектр водной дисперсии ШНУ имеет максимумом интенсивности при ~284 m/z, что соответствует массе основного элемента в дисперсии, и практически совпадает с данными, полученными авторами (Hettich, Buseck, 1996) при лазерной абляции исходного шунгита I м. Шуньга (~300 m/z).

Непланарность графенового фрагмента должна приводить к значительному изменению дипольного момента по сравнению с фуллереновыми структурами, т.е. ОСЭ благодаря своему размеру и кривизне поверхности могут играть важную роль в стабилизации углеродных наночастиц в воде и характеризовать специфическую дифильность свойств углерода шунгитов.

Для определения дипольного момента были выбраны порошки углерода, имеющие одинаковые по размерам структурные фрагменты < 1 нм: фуллерены (закрытый кор), ШНУ – изогнутые графеновые фрагменты, фуллереновая сажа – смесь графитовых частиц, фуллеренов и изогнутых фрагментов. Показано, что величина дипольного момента C_{60} коррелирует с растворимостью фуллерена в различных растворителях. В термодинамически самом хорошем растворителе фуллерена (диметилбензоле), можно считать, что значение дипольного момента 0.84 D соответствует дипольному моменту отдельной молекулы фуллерена $\mu_0 = 0.62 D$. Разница в значениях связана с образованием кластеров из 2-3 молекул фуллерена. Рост дипольного момента в бензоле и толуоле свидетельствует об образовании кластеров больших размеров (Gladchenko et al, 2007).

Дипольный момент графеновых фрагментов ШНУ во всех разбавленных растворах равен $\mu = 6.5 D$. Отсутствие фрагментов в растворах фуллеренов согласуется с их низкой полярностью. Для фуллереновой сажи, в которой присутствуют такие фрагменты, дипольный момент равен 4.5-4.8 D, а непостоянство состава отражается в разбросе значений дипольных моментов, полученных в разных растворителях (Gladchenko et al, 2008).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС), полученные на порошках шунгита содержат два пика на частотах $\nu = 1356 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 1588 \text{ см}^{-1}$, отвечающих A_{1g} и E_{2g} модам колебаний атомов графитовой решетки при ее разупорядоченности. Модификация шунгитового углерода приводит к проявлению пика в области 2700 см^{-1} , характерному для графенов (Dovbeshko et al, 2004). (Рис.2б).

Подтверждением данного вывода служит также сравнение Оже-спектров шунгитов исходного порошка и шунгитового наноуглерода со спектрами пиролитического графита, фуллерена C^{60} и углерода луковичных структур. Наблюдается хорошее совпадение спектров шунгитового наноуглерода и луковичного углерода, что может свидетельствовать о взаимодействии между графеновыми слоями в ШНУ (Рис.2с).

Эмпирические данные о графено-подобной структуре основного структурного элемента шунгитового наноуглерода Empiric data on the graphene structure of a basic structural unit of shungite nanocarbon

На рис.2 собраны основные экспериментальные свидетельства в пользу графено-подобной

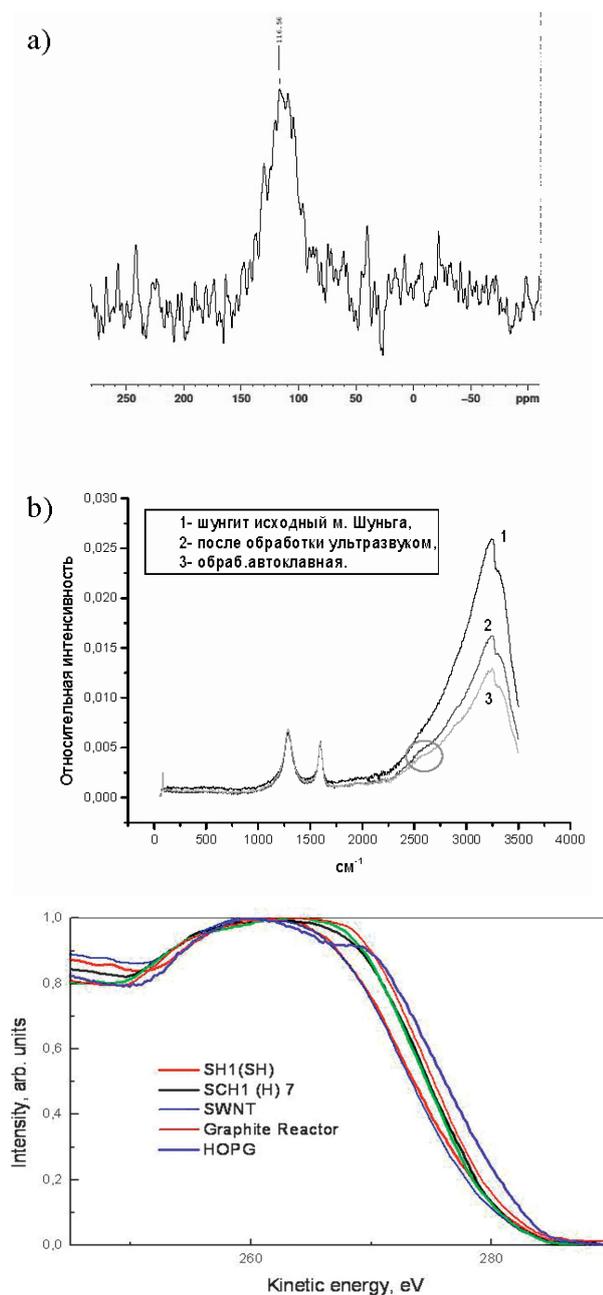


Рис.2. Экспериментальные подтверждения графеновой природы основного структурного элемента шунгитового наноклерода: а). Спектр ЯМР C^{13} шунгитового наноклерода, б). Спектры комбинационного рассеяния шунгита м. Шуньга (1) и после обработок: ультразвуком в толуоле (2) и автоклавной обработки (3), в). Сравнение Оже спектров графита, фуллерена C_{60} , луковичного углерода, шунгита и шунгитового наноклерода (Оже спектры получены А.П. Деметьевым).

Fig.2. Experimental evidence for the graphene nature of a basic structural unit of shungite nanocarbon: а). MNR C^{13} spectra of shungite nanocarbon, б). Raman spectra of shungite sample (Shun'ga deposit) (1), after treatments: ultrasonication in toluene (2), in autoclave (3); в). Comparison of Auger spectra of graphite, fullerene C_{60} , onion-like carbon, shungite and shungite nanocarbon (The Auger spectra were carried out by Dr. A.P. Denmet'ev).

структуры ОСЭ. Суммируя полученные результаты по исследованию ОСЭ шунгитового наноклерода, можно сделать вывод, что он имеет графеновую основу, при этом основной структурной единицей является изогнутый графеновый лепесток. Квантово-химические расчеты подтверждают полученное заключение (Sheka, Popova 2011). В расчетах показано, что планарный лепесток графена можно превратить в изогнутый лепесток при односторонней химической адсорбции атомов водорода на закрепленную по периметру графеновую мембрану (рис. 3). Первоначально нулевой дипольный момент углеродного каркаса мембраны, линейные размеры которого составляют 0.8 нм, возрастает при этом до 1.4 D, что хорошо согласуется с высокими значениями дипольных моментов, определенными экспериментально. Адсорбция водорода характеризуется малой энергией связи с углеродом и удлиненными связями C-H, вследствие чего мембрана легко освобождается от адсорбированного водорода. Релаксации изогнутой мембраны до планарной конфигурации может воспрепятствовать наличие молекул воды, вступающей в сильное диполь-дипольное взаимодействие с изогнутой мембраной и тем самым стабилизирующей изогнутость мембраны после ухода водорода. Поскольку образование шунгитовых пород происходило в гидротермальных условиях, сопровождающихся как наличием атомарного водорода, так и паров воды, полученные результаты могут лечь в основу квантово-химического представления о возможном генезисе шунгитов.

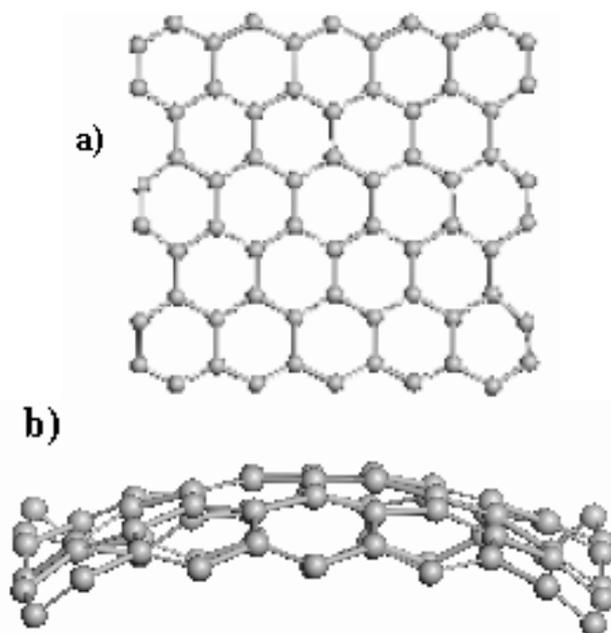


Рис.3. Планарный (а) и изогнутый (б) лепесток графена вследствие адсорбции атомов водорода на углеродном каркасе сверху.

Fig. 3 Planar (а) and curved (б) graphene petal responsible for the adsorption of hydrogen atoms above the carbon skeleton.

Моделирование различных стадий агрегации шунгитового наноуглерода в природе
Modeling of different stages in shungite nanocarbon aggregation in nature

Два уровня структурной организации соответствуют двухуровневой пористости, описанной при изучении шунгитового наноуглерода различных месторождений с помощью МУРР и малоуглового рассеяния нейтронов (МУНР), с использованием метода контрастирования D₂O (Avdeev et al, 2005, 2006). Первый уровень (характерный радиус частиц > 100 нм) соответствует глобулярным кластерам ШНУ, описанным с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Siklitsky et al, 1999; Rozhkova et al 2001, 2002, Голубев и др., 2009). Более мелкие частицы (с характеристическим радиусом ~10 нм), соответствующие структурному уровню II, формируют открытые (доступные для D₂O) и закрытые (недоступные поглощаемым веществам) поры. Поры на уровне II характеризуются внутренней фрактальной структурой, образованной наночастицами с размерами, лежащими за пределами разрешения МУНР ~1 нм. Высказано предположение, что роль частиц, формирующих микропоры могут играть ОСЭ шунгитового углерода (Avdeev et al, 2006).

Высокоуглеродистые шунгиты различных месторождений имеют близкий химический состав однако обладают удельными поверхностями, отличающимися в десятки раз. Базисная структура шунгита м. Нигозеро (Н), образовавшегося в результате гидротермальных и миграционных процессов, содержит углерод в виде луковичеподобных агрегатов, размером 30-40 нм, тогда как в случае шунгита м. Чеболакша (Ч), сформировавшегося под действием высоких температур и давлений, углерод находится в виде разориентированных пачек размером <400 нм (Ковалевский, 1994, Kovalevski et al, 1994). В результате вулканической деятельности и дальнейших процессов метаморфизма в относительно мягких, но различных гидротермальных условиях происходило образование более крупных агрегатов, ответственных за химический состав, адсорбционные, каталитические и другие физико-химические свойства шунгита месторождения Нигозеро. Аналогичные изменения структуры и адсорбционных характеристик происходили в лабораторных условиях в результате термоокислительной обработки ШНУ или низкотемпературного воздействия озона (Рожкова и др., 2004, Емельянова и др., 2004, Горленко и др, 2005).

Озонирование и термообработка ШНУ приводят к образованию двумерных структурированных агрегатов размером 20-30 нм, непроницаемых для молекул газов (Rozhkova et al, 2009, 2010). Появление таких агрегатов может объяснить снижение пористости и удельной поверхности шунгита м. Нигозеро, а также структурные преобразования ШНУ, наблюдаемые при осажде-

нии устойчивой водной дисперсии. Агрегаты в пленке, полученной высушиванием водной дисперсии шунгитового наноуглерода, практически повторяют по размеру и структурной организации глобулярные агрегаты на сколе шунгита м. Шуныга (рис.4), а по адсорбционным свойствам агрегаты воспроизводят шунгит м. Нигозеро (табл.1).

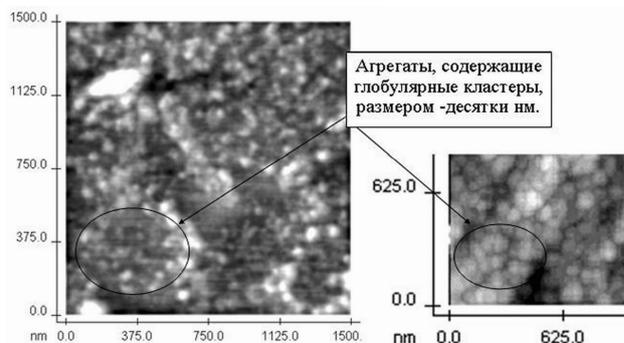


Рис.4 АСМ пленки из водной дисперсии шунгитового наноуглерода (а) и скола шунгита (м. Шуныга) (б).
 Fig. 4. AFM images: (a) films made of shungite nanocarbon, (b) fracture of shungite Shun'ga deposit

Наблюдаемое для всех шунгитов распределение пор по размерам с преимущественным содержанием микро- и субмезопор размером < 0.7–5.0 нм коррелирует с величиной непланарных графеновых фрагментов (0.4–0.7 нм), которые высвобождаются в водной дисперсии, и с размерами первичных агрегатов ШНУ (многослойные глобулы, размером менее 6 нм). Вторичные агрегаты размером 10-100 нм образуются уже при центрифугировании водной дисперсии и сохраняются при ее конденсации.

Таблица 1. Сравнение значений удельной поверхности (S) и суммарного объема пор (V) шунгитов и шунгитового наноуглерода, полученного из устойчивой водной дисперсии

Comparison of the specific surface (S) and pore volume (V) values of shungites and shungite nanocarbon prepared by aqueous dispersion

Образцы	по адсорбции азота < 2 нм		по адсорбции CO ₂ 0.33÷0.7 нм	
	S, м ² /г	V, см ³ /г при p/p ₀ = 0.95	S, м ² /г	V, см ³ /г
Шунгит м. Шуныга	25.9	0.03	87.7	0.033
Шунгит м. Нигозеро	325.0	0.41	103.5	0.040
Шунгитовый наноуглерод	325.4	0.45	144.2	0.055

Выводы

Высокоуглеродистые шунгитовые породы является источником наночастиц, при этом шунгитовый наноуглерод может быть выделен и стабилизирован в водных дисперсиях. Проведено комплексное исследование дисперсии шунгитового

наноуглерода с концентрацией 0.1 мг/мл и средним размером кластеров 50-60 нм, состоящих из непланарных графеновых фрагментов, имеющих дипольный момент 6.5 Д.

Конденсация водной дисперсии шунгитового наноуглерода сопровождается агрегацией наночастиц с последующим образованием сетки. Наблюдается изменение пористости природных образцов шунгитов при переводе их в водную дисперсию и последующем осаждении. Полученное для природных шунгитов распределение пор по размерам с преимущественным содержанием микро- и субмезопор размером <0.7–5.0 нм коррелирует с величиной непланарных графеновых элементов (0.4–0.7 нм), а также с величинами первичных глобулярных агрегатов шунгита <6 нм. Графеновые фрагменты высвобождаются в водной дисперсии и определяют устойчивость наночастиц в воде и их специфическое взаимодействие с водой. При окислении (озонировании) и нагревании углеродной сетки в восстановительной атмосфере наблюдается уменьшение удельной поверхности и суммарного объема пор при сохранении среднего радиуса пор. Различные стадии агрегации шунгитового наноуглерода в природе можно моделировать в лабораторных условиях при концентрировании устойчивой водной дисперсии. Приведенные результаты подтвердили единство структурных свойств шунгитов на базисном и первичном уровне и определяющую роль графеновых структурных элементов шунгитового наноуглерода в формировании углеродных кластеров и в их специфическом взаимодействии с водой.

Работа поддержана грантом ОНЗ РАН-5.

Литература

Алексеев Н.И., Арапов О.В., Бодягин Б.О., и др. Активация углеродной составляющей шунгита III и сорбционная активность материала по водороду // Журн. прикладн. химии. 2006. Т. 79. № 9. С. 1439-1443.

Голубев Е.А., Рожкова Н.Н., Филиппов В.Н. АСМ-исследование агрегатов углеродных наночастиц из водных коллоидных растворов шунгитов и фуллеренов // Поверхность. 2007. № 10. С. 47-52.

Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Тихонов и др. Влияние низкотемпературного газофазного окисления шунгитов на их структуру и каталитическую активность // Ж. Физ. Химии 2005. Т. 79. № 8. С. 1400-1405.

Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Лунин В.В., и др. Окислительное модифицирование шунгитов // Ж. физ. химии. 2004. Т. 78, № 7. С. 1232-1233.

Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Рожкова и др. Влияние условий формирования структуры на физико-химических свойства озонированных шунгитов // Ж. Физ. Химии. 2010. Т. 84. № 8. С. 1-6.

Ковалевский В.В. Структурное состояние шунгитового углерода // Ж. Неорг. Хим. 1994. Т. 39. № 1. С. 31-35.

Ковалевский В.В. Углеродистое вещество шунгитовых пород: структура, генезис, классификация. Автореферат. д.г.-м.н., Сыктывкар. 2007.

Органическое вещество шунгитонесущих пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / Под ред. М. М. Филиппова и А. И. Голубева. Петрозаводск: КарНЦ РАН. 1994. 207 с.

Пиотровский Л.Б. Фуллерены в биологии и медицине: проблемы и перспективы // Фундаментальные направления молекулярной медицины: Сб. статей. Спб.: Росток, 2005. С. 195-268.

Рожков С.П., Рожкова Н.Н., Волков В.И. Исследование особенностей гидратации фуллеренов и наноструктур шунгитового углерода методами магнитного резонанса // Матер. II Российского совещания «Органическая минералогия». Петрозаводск. 2005. С. 159-161.

Рожкова Н.Н., Андриевский Г.В. Фуллерены в шунгитовом углероде // Ред. П.А. Витязь и др. Сб. Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Мн.: ИТМО БАН., 2000. С. 63-68

Рожкова Н.Н., Голубев Е.А., Филиппов В.Н. Исследование пленок, полученных при отверждении водных нанокolloидов шунгитового углерода / Сыктывкар. 2001 С. 200-202.

Рожкова Н.Н., Голубев Е.А., Сиклитский В.И., Байдакова М.В. Структурная организация фуллереноподобного шунгитового углерода / Тезисы II междунар. Симпозиума «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах», 4-8 июня 2002, Минск, С. 87-88

Рожкова Н.Н., Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Лунин В.И. Шунгитовый углерод и его модифицирование // Рос. Хим. Ж. 2004. Т. XLVIII. № 5. С. 107-115.

Рожкова Н.Н., Голубев Е.А., Сиклицкий В.И., Байдакова М.В. Структурная организация шунгитового углерода // Ред. П.А. Витязь и др. Сб. Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Мн.: ИТМО БАН. 2005. С. 100-107.

Рожкова Н.Н., Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Езерский В.А., Лунин В.В. Влияние озона на структуру и физико-химические свойства ультрадисперсных формирований алмаза и шунгитового углерода / Сборник материалов. 29-ого Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». Москва. МГУ. 2007. С. 16-32.

Рожкова Н.Н., Грибанов А.В. К вопросу об основном структурном элементе шунгитового углерода // Минералогия, Петрология и минерогения Докембрийских комплексов Карелии. Материалы юбилейной научной сессии, посвященной 45-летию Института геологии КарНЦ РАН и 35-летию Карельского отделения РМО, 2007, Петрозаводск, С. 86-89

Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. В.А. Соколова. Петрозаводск: Карелия, 1984. 182с.

Avdeev M.V., Tropin T.V., Priezzhev V.B., et al. Structural studies of shungites and their aqueous dispersions by small-angle neutron scattering / The First International Nanocarbon Workshop July 30-31, 2005, Hayama, Japan, P. 20-21

Avdeev M.V., Tropin T.V., Aksenov V.L., et al. Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering // Carbon. 2006. V 44, N9. P. 54-61.

Iet al. Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia/ Canadian Mineralogist, 1997, V. 35, N. 6, P. 1363-1378.

- Dovbeshko G.I., Gnatyuk O.P., Nazarova A.A., et al.* Vibration Modes of Carbonaceous Materials: Raman and SEIRA Spectroscopy Data, Сборник научных работ “Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии”, том 2 выпуск 3, Издательский дом “Академперіодика”, Киев, 2004, С.993-1006.
- Gladchenko S.V., Rozhkova N.N., Tupolev A.G., Gribanov A.V.* Characterization of structural elements of nanocarbons by dipole moment in diluted solutions / 4-ая научно-техническая конференция «Полимерные композиты в триботехнике. Проблемы создания и применения. Опыт эксплуатации». С.-Петербург 12-15 мая 2007.
- Gladchenko S.V., Rozhkova N.N., Tupolev A.G., et al.* Characterization of Structural Elements of Nanocarbons by Dipole Moment in Diluted Solutions // 6-th International Symposium “Molecular Order and Mobility in Polymer Systems”, St.Petersburg, June 2-6, 2008. P-084.
- Hettich R. L., Buseck P. R.* Concerning fullerenes in shungite // Carbon. 1996.V5. P.685-687.
- Jehlička J., Rouzaud J-N.* Glass-like carbon: new type of natural carbonaceous matter from Precambrian rocks // Carbon. 1992.V30. P.1133-1134.
- Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z., Yermolin A.N.* Fullerene-Like Structures in Shungite and Their physical properties // Mol. Mat. 1994. V.4. P. 77-80
- Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M.* Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study // Carbon. 2001. V.39. №2. P.243-256.
- Kruger A., Kataoka F., Ozawa M., et al.* Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: identification and disintegration // Carbon 2005. V.43, 1722-1730.
- Melezhik V. A., Filippov M. M., Romashkin A. E.* A giant Palaeoproterozoic deposit of shungite in NW Russia // Ore geology reviews. 2004. V. 24. P. 135–154.
- O’Connell M.J., Bachilo S.M., Huffman C.B. et al.* Band gap fluorescence from individual Single-walled carbon Nanotubes / Science.2002.V 297.P.593-596.
- Osawa E.* Monodisperse single nanodiamond Particulates // Pure & Appl. Chem. 2008. V.80.P.1365 - 1379.
- Ratnikova, O.V., Melenevskaya, E.Yu., Amsharov, K.Yu., et al.* The new method for synthesis of Fullerenes based on radical reaction // Fullerenes, Nanotubes and carbon nanostructures. 2004.V12, N11,P. 155.
- Rozhkova N.N., Golubev E.A., Siklitsky V.I., Baidakova M.V.* Shungite carbon in terms of fractals determined by SAXS and microscopic methods / Abstr.of International conf. on New Carbon and polymeric materials. Ustron-Jaszowiec . 2001.P.42
- Rozhkova N.N.* Role of Fullerene-like Structures in the Reactivity of Shungite Carbon as Used in New Materials with Advanced Properties // Perspectives of Fullerene Nanotechnology / Ed. E. Osawa. Dordrecht: Kluwer Academic Pub, 2002. P.237-251.
- Rozhkova N.N., Golubev E.A., Siklitsky V.I., Baidakova M.V.* Shungite as aggregates of carbon nanoparticles/ Abstr.of International conf. on Carbon, Carbon’03. Oviedo, Spain, 2003, P.104, Extended abstracts: CD
- Rozhkova N. N.* Complex Study of Carbon Nanoparticles in Aqueous Dispersions / The First International Nanocarbon Workshop July 30-31, 2005, Hayama, Japan,p.23-25
- Rozhkova N.N., Rozhkova V.S., Emelianova G.I., et al.* Stabilization conditions of carbon nanoclusters in water // Karbo. 2007.V. LII. 4. P.207-211.
- Rozhkova N.N., Gribanov A.V., Khodorkovskii M.A.* Water mediated modification of structure and physical chemical properties of nanocarbons / Diamond Relat. Mater. 2007. V16. P.2104-2108.
- Rozhkova N.N., Gorlenko L.E., Emel’yanova G.I., et al.* The Effect of Ozone on the Structure and Physico-chemical Properties of Nano-diamond and Shungite Nanocarbon // 2-nd International IUPAC Conference on Green Chemistry, Moscow-St.Petersburg, September 14-19, 2008. P.209.
- Rozhkova N.N., Gorlenko L.E., Yemel’yanova G.I., et al.* The effect of ozone on the structure and physico-chemical properties of ultradisperse diamond and shungite nanocarbon elements // Pure & Appl. Chem. 2009. V.81, N11. P.2093-2105.
- Rozhkova N.N., Emel’yanova G.I., Gorlenko L.E., Jankowska A., Korobov M.V., Lunin V.V.* Structural and Physico-Chemical Characteristics of Shungite Nanocarbon as Revealed through Modification // Smart Nanocomposites. 2010. V. 1. Is. 1. P.71-90.
- Sheka E.F.* Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics. CRC Press; Taylor&Francis group: Boca Raton, 2011. 328 p.
- Sheka E.F., Popova N.A.* Graphane as polyhydride of graphene. Computational synthesis applied to two-side membrane // arXiv:1102.0922 [cond-mat.mes-hall], 2011.
- Siklitsky V.I., Rozhkova N.N., Baidakova M.V., Golubev E.A.* Fractal structure of shungite carbon studied by SAXS method / Abstracts of IWFAC’99, St.-Petersburg, 1999. P.331
- Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevskii V.V., Lorents D.C., Chevallier J.* Physical chemical model of fullerene-like shungite carbon // Mol. Mat.,1996.V.8, P.107-110.