

06

О техническом графене — восстановленном оксиде графена — и его природном аналоге — шунгите

© Е.Ф. Шека,¹ Е.А. Голубев²

¹ Российский университет дружбы народов,
117198 Москва, Россия

e-mail: sheka@icp.ac.ru

² Институт геологии Коми научного центра УрО РАН,
167982 Сыктывкар, Россия

e-mail: golubev@geo.komisc.ru

(Поступило в Редакцию 23 июля 2015 г.)

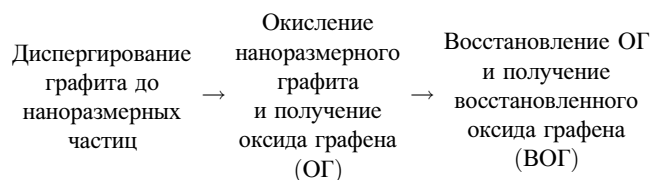
Предложено квантово-химическое объяснение широкой поливариантности структуры и химического состава основного технологического материала молекулярной графеники — восстановленного оксида графена (ВОГ). В рамках этого представления рассмотрены результаты экспериментального исследования природного аналога ВОГ-материала — шунгитового углерода с применением электронной микроскопии высокого разрешения и наноточечного энерго-дисперсионного спектрального анализа. На основе полученных результатов предложена атомно-микроскопическая модель структуры шунгитового углерода.

Введение

По определению К. Новоселова и др. [1] современная графеновая технология может быть разделена на два самостоятельных домена, а именно: „low performance“ (LP) и „high performance“ (HP). Первый домен включает в себя широкий спектр практических применений на основе наноразмерного графенового материала. Характерными продуктами этого домена являются модифицированные полимерные материалы, сенсоры и сенсорные экраны, сворачивающаяся электронная бумага, складываемые органические светодиоды (OLED) и др. Продукция второго домена основана на микро- и более размерных одно- или многослойных графеновых листах и представляет собой электронные устройства, такие как высокочастотные, логические и тонкопленочные полевые транзисторы. Это разделение графеновой технологии на два типа, состоявшееся de facto, является не просто данью упрощению оперирования со сложными технологиями, но в действительности есть следствие молекулярно-кристаллического дуализма природы графена и технической реализацией его уникальных химических и физических свойств [2] соответственно.

Успешная реализация любой технологии зависит в первую очередь от используемого материала. Объективными причинами отодвигания реализации графеновой HP-технологии [1,3] вплоть до 2030 г. являются серьезные проблемы, связанные с разработкой технологических приемов, направленных на массовое производство микро- и макроразмерных листов кристаллического графена, что дополнительно усугубляется чрезвычайно высокой стоимостью этого материала [4]. Реализация LP-технологии оказалась более успешной. Активными усилиями многочисленных коллективов химиков была решена проблема массового производства необходимого технологического материала — технического (молекулярного) графена. Этот материал представляет собой

конечный продукт сложного окислительно-восстановительного технологического цикла, принципиальная схема которого представлена ниже. Во всех случаях структурный анализ показывает ярко выраженную непланарность молекул оксида графена (ОГ) и практически полное восстановление планарности базальной плоскости углеродного каркаса молекул восстановленного оксида графена (ВОГ), в связи с чем во многих публикациях о ВОГ говорится как о графене.



В отличие от используемых до сих пор технологических материалов обычно жестко стандартизованных по химическому составу и структуре, в настоящее время стандартизация представленного выше технологического материала под названием графен не представляется возможной. Дело в том, что этот термин относится к очень широкому набору веществ, которые представляют собой различные оксигидридные полипроизводные нано- и микроразмерных молекул графена. Общим для этого класса веществ является планарность углеродного каркаса и расположение химических групп, терминирующих „оборванные связи“, или наиболее химически активные атомы углерода, по периметру этого каркаса [2,5]. Различие получаемых ВОГ обусловлено различным размером и формой углеродного каркаса и, как следствие, различным числом присоединенных групп, а также химическим составом этих групп в каждом отдельном случае. Эти обстоятельства приводят к тому, что структура и химический состав ВОГ могут меняться на каждой

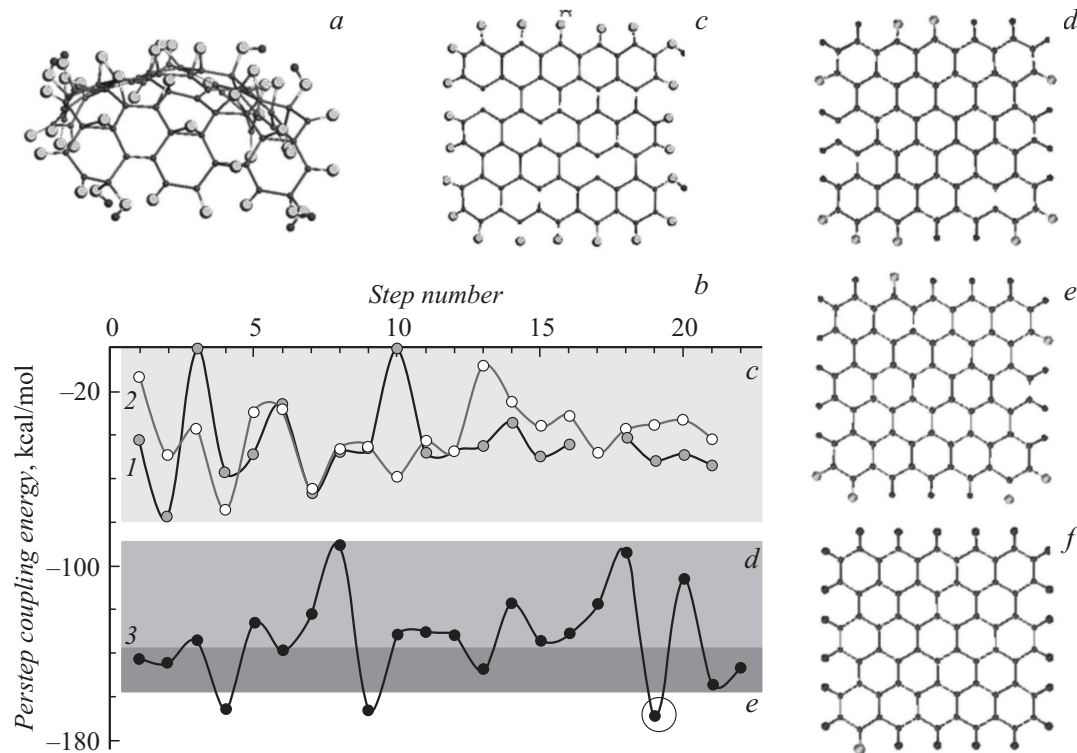


Рис. 1. *a* — равновесная структура ~ 1 nm (5, 5)GO-молекулы, соответствующая одностороннему окислению молекулы (5, 5)Gr [5]. *b* — пошаговая энергия связи $E_{\text{cpl}}^{\text{perstep}}$ при одностороннем окислении (5, 5)Gr-молекулы: O- и OH-присоединение к атомам базальной плоскости (кривые 1 и 2 соответственно) и совместное присоединение O и OH по периферии молекулы (кривая 3) [5]; затенения *c, d* и *e* отвечают разной степени восстановления, завершающегося на стадии *f*, соответствующей обрамленной точке. *c–f* — модели (5, 5)rGO-молекул, отвечающие восстановлению молекулы (5, 5)GO в пределах зон затенения *c–f* на рис. 2, *b* соответственно. Серыми, темно-серыми и светло-серыми шарами представлены атомы углерода, кислорода и водорода соответственно.

из трех стадий химического синтеза, представленных на схеме. Следствием этой зависимости является высокая степень поливариантности химического состава и структуры синтезируемых ВОГ, широко обсуждаемая в научной литературе [6]. Так, такой важный параметр этого материала, полученного в разных лабораториях мира, как концентрация остаточного кислорода, может меняться в 20 раз.

Причины поливариантности ВОГ

Причины, определяющие, в частности, изменчивость концентрации остаточного кислорода, можно понять, анализируя зависимость энергии связи пошагового присоединения (удаления) окислителей $E_{\text{cpl}}^{\text{perstep}}$ на стадии образования ОГ, представленную на рис. 1, *b* на примере молекулы (5, 5)GO (рис. 1, *a*). Эта молекула получена при вычислительном пошаговом синтезе ОГ на основе молекулы графена (5, 5)Gr (прямоугольный графеновый фрагмент, содержащий $n_a = 5$ и $n_z = 5$ бензеноидных колец вдоль кресельных и зигзажных краев длиной 1.3 и 1.2 nm соответственно) в присутствии набора окислителей, содержащих атомы кислорода, а также гидроксильные и карбоксильные группы [5]. Представленные на

рис. 1, *b* зависимости $E_{\text{cpl}}^{\text{perstep}}$ отвечают пошаговому присоединению (удалению) рассматриваемых оксидантов к атомам углерода, расположенных либо на базальной плоскости (кривые 1 и 2), либо на краях (кривая 3) графеновой молекулы. Как показал расчет, главными кислородсодержащими группами (КСГ) на базальной плоскости молекулы являются эпоксидные и частично гидроксильные группы. Краевые атомы терминированы карбонильными группами и небольшим количеством гидроксильных групп. Участие карбоксильных групп при окислении молекулы такого размера оказывается энергетически невыгодным, но при увеличении линейных размеров исходной молекулы условия для присоединения карбоксильных групп становятся более благоприятными, хотя при этом они все равно остаются в меньшинстве [5,7].

Восстановление ОГ означает удаление КСГ. Однако, как следует из рис. 1, *b*, КСГ молекулы ОГ энергетически неравноправны. Так, очевидно, что КСГ, расположенные в базальной плоскости молекулы (5, 5)GO (в пределах затенения *c*) удаляются в первую очередь. Образующаяся при этом молекула ВОГ (5, 5)rGO представлена на рис. 1, *c*. Подобные молекулы, по-видимому, образуются всегда на первой стадии процесса восстановления ОГ и могут представлять собой конечный продукт ВОГ при условии, что процедура восстановления является

Таблица 1. Химический состав и массовое содержание молекул (5, 5) rGO на разных стадиях восстановления GO [9]

Атомарный состав	Массовое содержание, wt%			Комментарии
	С	О	Н	
C ₆₆ O ₂₂ H ₂	69.13	30.70	0.17	рис. 1, <i>c</i>
C ₆₆ O ₉ H ₁₃	83.46	15.17	1.37	рис. 1, <i>d</i>
C ₆₆ O ₆ H ₁₆	87.61	10.62	1.77	рис. 1, <i>e</i>
C ₆₆ O ₁ H ₂₁	95.54	1.93	2.53	рис. 1, <i>f</i>

коротковременной или недостаточно эффективной. Соответствующий массовый состав молекулы приведен в табл. 1. Молекула представляет собой плоский углеродный каркас, вставленный в рамку из 20 атомов кислорода и двух гидроксильных групп — обрамленный оксид графена (ООГ).

Когда восстановление осуществляется в течение длительного времени или при использовании сильных восстановителей, становится возможным удаление КСГ, связанных с краевыми углеродными атомами молекулы, и такое двустадийное восстановление исходного ОГ было обнаружено экспериментально [8]. Однако вследствие волнистого характера $E_{\text{cpl}}^{\text{perstep}}$ зависимостей, характеризующихся большой амплитудой от -90 до -170 kcal/mol, вторая стадия восстановления может быть, в свою очередь, многоэтапной. Так, ограничение интервала изменения $E_{\text{cpl}}^{\text{perstep}}$ до 30 kcal/mol (удаление КСГ в пределах затенения *d*) приводит к сохранению только 9 атомов кислорода в структуре молекулы (5, 5)rGO (рис. 1, *d*) вместо 22 в молекуле, представленной на рис. 1, *c*. Как видно из табл. 1, такое восстановление приводит к двукратному сокращению содержания кислорода и обуславливает появление значительного количества водорода. Причины вступления водорода в реакцию и его источники обсуждаются в [10]. Дальнейшее восстановление постепенно уменьшает количество остаточного кислорода и увеличивает содержание водорода. В соответствии с этим первоначальный ВОГ в виде ООГ на рис. 1, *c* заменяется рядом обрамленных оксигидридов графена (ООГГ) с постепенно уменьшающимся числом кислородных атомов, достигая предельного ООГГ с одним атомом кислорода, представленного на рис. 1, *f*. Молекулярные структуры, приведенные на рис. 1, *c–f*, демонстрируют последовательное уменьшение содержания кислорода в молекулах до пятнадцатикратного.

Естественно, что размах поливариантности ОГ и ВОГ зависит как от условий химических технологий окисления и восстановления, так и от размеров исходных молекул графена и доступности их базальных и краевых атомов воздействию реагентов. Таким образом, впервые наука о материалах сталкивается с ситуацией, когда традиционные химические термины „оксид“ и „восстановленный оксид“ относятся не к веществам с определенным химическим составом и структурой, а к широкому классу химических продуктов, число которых

вряд ли поддается определению. В связи с этим технический графен кажется более удобным собирательным термином применительно к ВОГ как технологическому материалу, поскольку он подчеркивает две общие характеристики ВОГ — планарность их углеродного каркаса и наличие обрамления этого каркаса атомами кислорода и водорода. Вместе с тем поливариантность и достаточно высокая стоимость являются серьезными препятствиями на пути практического использования синтетического технического графена.

Шунгитовый углерод как природный аналог ВОГ

На этом фоне весьма перспективным материалом для технологических применений выглядит аллотроп природного углерода — шунгит, который недавно было предложено [9–11] рассматривать как природный аналог ВОГ. Было предположено, что в основе шунгитового углерода лежат наноразмерные ВОГ, которые, как и их синтетические аналоги, образуются в результате последовательности химических преобразований, представленных на схеме. Однако в отличие от лабораторного синтеза протекание процесса определяется другими исходными веществами и реагентами. Так, не микро-размерные частицы графита, а наноразмерные углеродные фрагменты — ламели — являлись исходным продуктом. В качестве окислителей ламелей в отличие от используемых при лабораторном синтезе сильных оксидантов, таких, например, как кислоты и их смеси (см. другие примеры в [6]), были задействованы простые КСГ, находящиеся в окружающем водном флюиде. Восстановление ламелей происходило в горячей воде в течение длительного времени геологического масштаба, а не в растворах сильных восстановителей.

Предложенный новый взгляд на шунгитовый углерод как на многоуровневую структуру, в основе которой лежит наноразмерный ВОГ, основывался на многочисленных исследованиях физико-химических свойств шунгита (см. [12] и ссылки там) и химии графена. В дальнейшем он получил подтверждение при установлении глубокого подобия свойств ВОГ шунгитов с таковыми для синтетических ВОГ на примере оптического поведения полученных при диспергировании шунгита квантовых точек графена [13] и спектров неупругого рассеяния нейтронов [9,14]. При этом оставалось крайне желательным прямое подтверждение такой структуры, сопровождаемое химическим анализом вещества. В настоящей работе приводятся первые результаты такого совместного исследования на наноструктурном уровне.

Структурные исследования шунгита имеют длинную историю (см. [15–17] и ссылки там), упирающуюся в большое многообразие наблюдаемых структур и усложненную часто недостаточным разрешением используемых методов. Помимо этого, можно уверенно предположить, что поливариантность, наблюдаемая в синтетических условиях, должна иметь место и в случае

природных веществ. Геологический масштаб времени дает основание полагать, что в отличие от лабораторного синтеза ВОГ всегда ограниченного по времени и потому позволяющего предположить наличие каких-то неосуществленных реакций, все возможные реакции при образовании шунгитового углерода уже произошли. Вследствие чего химический состав ВОГ шунгита должен был бы оставаться неизменным. Однако совершенно очевидно, что в рамках природной лаборатории, раскинувшейся на сотни квадратных километров, локальные условия протекания этих реакций, такие как, например, температура воды, количество и химический состав КСГ в ней, присутствие металлов, способных играть роль катализаторов, наличие кремний- и селенсодержащих минералов и многое другое, различны. В свете этого получают объяснение различие свойств и некоторые структурные отличия шунгитов разных месторождений, расположенных в окрестностях Шуньги, Максово, Зажогина, Чеболакши и Нигозера [15,17], причины которых остаются предметом дискуссий до настоящего времени.

Поливариантность свойств должна быть при этом характерна не только для шунгитов из различных месторождений, но и в пределах каждого из них, в результате чего получает свое объяснение и часто обнаруживаемое перекрытие свойств шунгитов разных месторождений. Шунгиту из Шуньги отводится роль основополагающего минералоида [15], исследования этого углерода, в том числе и указанные выше оптические и нейтронные. Самым близким к нему по ряду наиболее востребованных свойств (электропроводность, каталитическая активность, удельная поверхность и пористость) является шунгит Максово [16,17], который стал объектом исследования в настоящей работе.

Обращаясь к структурному сходству шунгитов Шуньги и Максово, рассмотрим с этой точки зрения изображения, полученные в настоящей работе методом высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) с использованием микроскопа FEI Tecnai Osiris и представленные на рис. 2. Как видно из рис. 2, *a–c*, на изображениях с высоким разрешением отчетливо видны полосы протяженностью от долей до нескольких нанометров. Эти полосы представляют собой проекции углеродных атомарных плоскостей, ориентированных почти параллельно пучку электронов, которые мы относим к базовым наноразмерным ВОГ. Из рисунка отчетливо видно, что эти базовые структурные фрагменты группируются в стопки. Расстояния между плоскостями фрагментов в стопках оценивались методом фурье-дифрактограмм с использованием программы обработки ВРЭМ-изображений Image J [18]. Фурье-преобразования фрагмента ВРЭМ-изображения позволяют получить дифракционную картину с этого участка и тем самым оценить параметры структурного порядка. Так, выделенному участку ВРЭМ-изображения на рис. 2, *d* соответствует приведенная там же фурье-дифрактограмма, содержащая пятна, соответствующие межплоскостному расстоянию разупорядоченного графитоподобного материала $d_{002} = 0.34$ nm. При распространении фурье-анализа на все изображение на рис. 2, *d* полученные

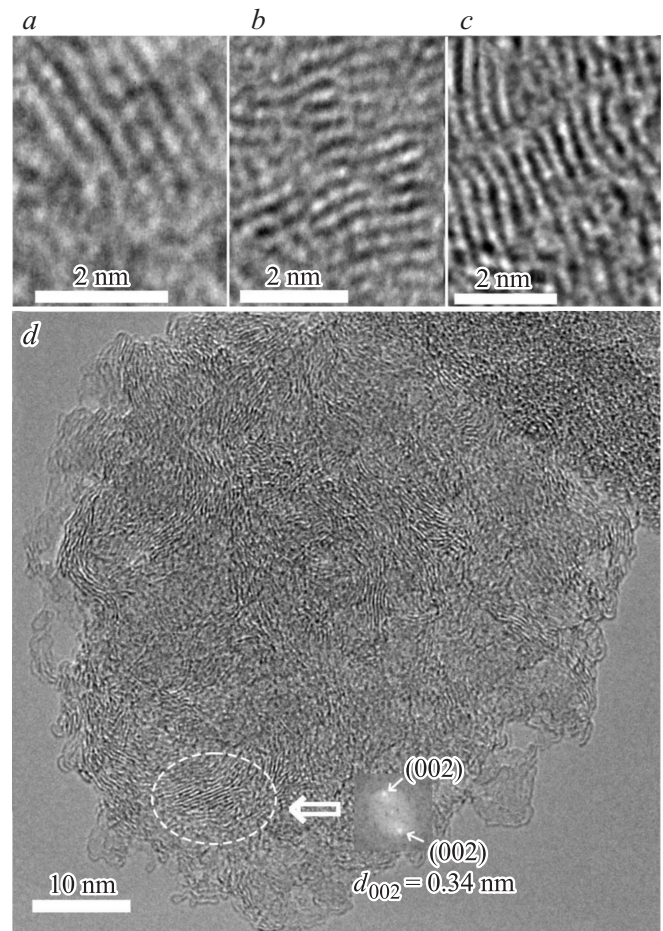


Рис. 2. ВРЭМ-изображения фрагментов атомарной структуры шунгита: стопки плоских (*a, b*) и изогнутых (*c*) графеновых слоев; общий вид шунгитовой частицы (*d*). На вставке — фурье-дифрактограмма выделенного участка.

межплоскостные расстояния оказались лежащими в пределах 0.34–0.38 nm.

На рис. 2, *a–c* хорошо видна группировка атомарных плоскостей в стопки из 4–7 слоев, которые в ранних работах интерпретировались как стопки из графеновых сеток [17]. Очевидно, что стопки разориентированы друг относительно друга в плоскости изображения. Вследствие варьирования ориентации стопок относительно направления электронного пучка часть их не может быть видна при данных условиях съемки, что препятствует оценке плотности распределения таких фрагментов, однако представляется, что именно эти стопки являются доминирующим структурным мотивом шунгитового углерода в диапазоне размеров 1–10 nm. Это наблюдение согласуется с дифракционными данными [9], согласно которым графитоподобные стопки состоят из 4–7 слоев наноразмерных лепестков ВОГ. Приведенные результаты не противоречат представлению о третьем уровне структуры шунгита, представленном глобулами размером ~ 7 nm, состоящими из стопок ВОГ. К сожалению, ВРЭМ не может однозначно выделить глобулярную

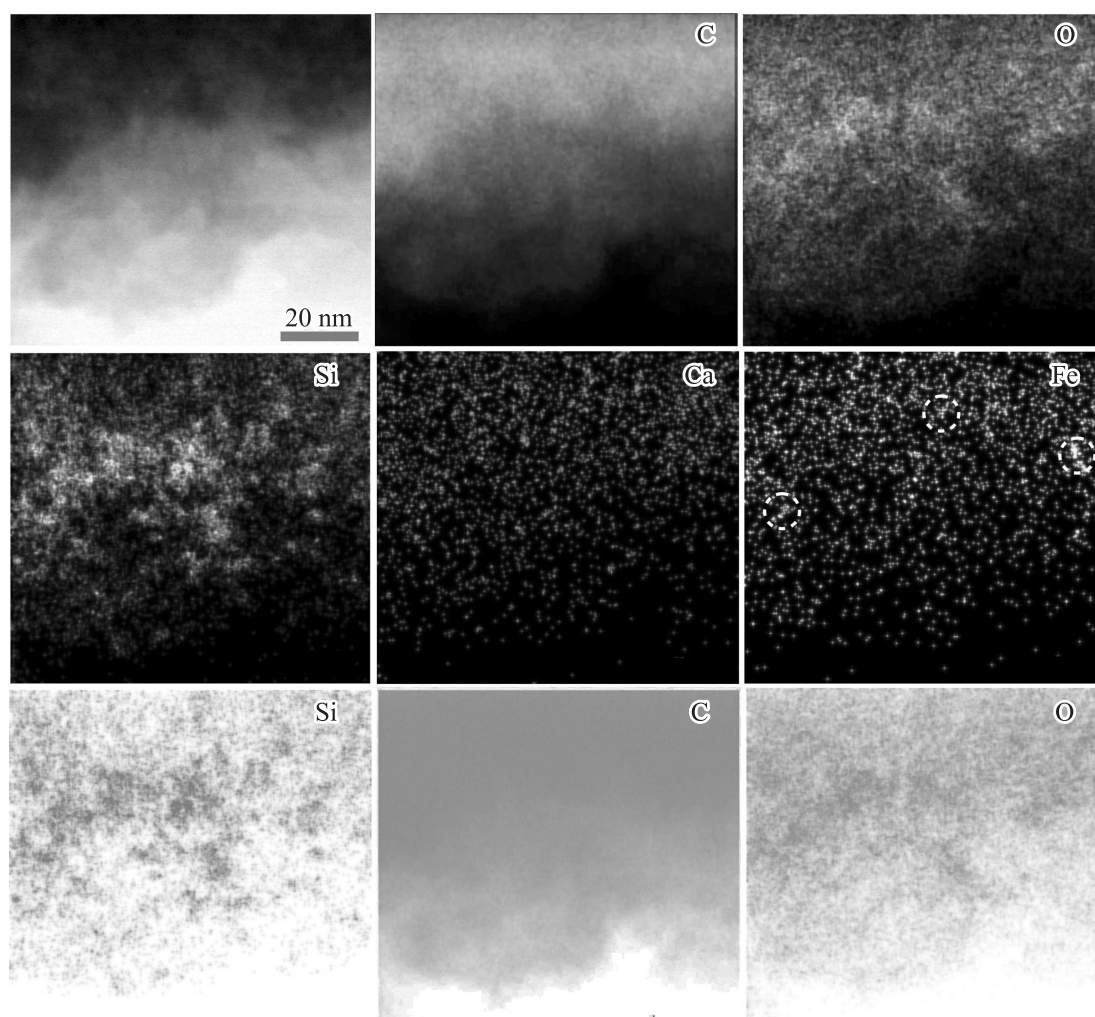


Рис. 3. Темнопольное ВРЭМ-изображение краевого фрагмента шунгитовой частицы (слева сверху) и его элементное картирование для атомов C, O, Si, Ca и Fe (см. текст). На карте железа кружками выделены примеры наноразмерных сгустков (кластеров). Инвертированные изображения (нижний ряд) получены в программе Adobe Photoshop CS3.

структуру на фоне сложным образом агрегированных структурных фрагментов шунгитового углерода, вследствие чего основным аргументом в пользу третьего уровня структуры в виде глобул по-прежнему остается наличие двух типов пор в шунгитовом углероде (см. [10] и ссылки там) и результаты обработки ВРЭМ-изображений по методике Каули [17]. Элементы структуры четвертого уровня [9–11] — наночастицы размерами ~ 30 нм и более, визуализируемые при зондово-микроскопических исследованиях [19], представляют собой агрегаты всех первичных структурных элементов.

Точечный EDS-анализ и особенности структуры шунгита

Предложенная модель структуры шунгита [9–11] основана на плоских фрагментах ВОГ. Как видно из рис. 2, *a–c*, такие фрагменты действительно характерны для реальной структуры и представлены в значительном

количестве. Однако на рисунках отчетливо наблюдаются и изогнутые фрагменты, часть из которых образуют плавно изогнутые ленты протяженностью до двух десятков нанометров (рис. 2, *d*). Обнаружение подобных структур обусловило в свое время появление модели многослойных фуллереноподобных частиц (глобул) с линейными размерами ~ 10 нм с порой внутри как основного структурного элемента шунгитового углерода [17]. До сих пор наличие и концентрация в шунгитах фуллеренов и фуллереноподобных фрагментов остается предметом дискуссий, оставляя открытым и вопрос о природе изогнутости графеновых сеток (фрагментов ВОГ). Поскольку для дугообразно изогнутых структурных фрагментов межплоскостное расстояние d_{002} , как правило, сохраняется в пределах 0.34–0.38 нм, химическая модификация лепестка ВОГ в пределах его базальной плоскости не может служить причиной его изогнутости. Как следует из структурных наблюдений, радиус закругления меняется от долей до единиц нанометров, вследствие чего вполне разумно связать изо-

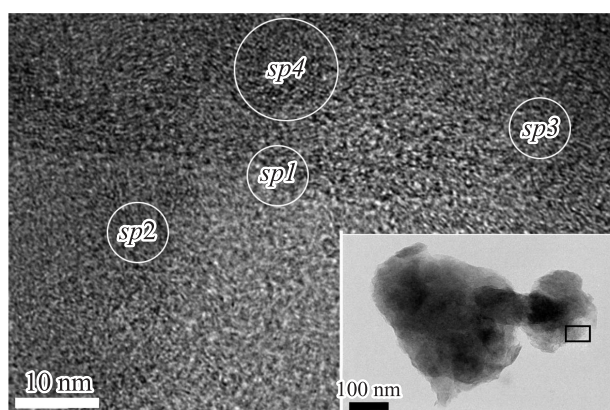


Рис. 4. Локализация EDS точечного элементного анализа шунгитового углерода Максово; Sp_i — области анализа. На вставке четырехугольником выделена область проведения анализа.

гнутость первичных фрагментов ВОГ с наличием в непосредственной близости от них различных минеральных включений, сопутствующих образованию шунгита [17,20], от микро-наноразмерных частиц кремнезема до наночастиц металлов. Так, черная полость в центре закругленной структуры на рис. 2, *c* может быть следом, оставленным такой металлической наночастицей после диффундирования из этой полости металла.

Вместе с тем ВРЭМ представляет уникальную возможность исследования с высоким разрешением как атомарной структуры (рис. 2), так и элементного состава вещества. Последнее осуществляется совмещением сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) с точечным энергодисперсионным спектральным (EDS) анализом. В настоящей работе элементное картирование осуществлялось с использованием микроскопа FEI Tecnai Osiris в сканирующе-просвечивающем режиме с широкоугловым детектором темного поля (HAADF STEM) с точечным EDS-детектором. Вследствие зависимости контраста изображения от атомного номера элемента возможно получение картированных изображений в свете выбранного элемента. На рис. 3 первые два ряда представляют пример такого картирования элементного состава образца шунгита в свете элементов C, O, Si, Ca и Fe. Третий ряд на рисунке представляет собой инвертированные картины Si-, C-, и O-изображений. Как видно из рисунка, только углерод равномерно распределен по всей массе образца, в то время как все остальные элементы представлены в диспергированном виде. Так, кремний образует сгустки частиц со средним размером в несколько нанометров. Карта кислорода в основной своей части воспроизводит карту кремния, указывая на наличие кремнезема в составе шунгита. Однако эта карта наложена на менее интенсивную, равномерно распределенную в пределах карты углерода, что свидетельствует о присутствии кислорода в составе углеродной матрицы. Карты кальция и железа не совпадают ни с одной из перечисленных выше карт, существенно разнятся и выявляют

Таблица 2. Элементный состав, определенный в шунгитовом углероде Максово с нанометровой локальностью, wt%

Элемент	Области точечного анализа (рис. 4)			
	$Sp1$	$Sp2$	$Sp3$	$Sp4$
C	96.5	95.2	92.5	95.7
O	2.4	3.3	4.2	3.2
Si	0.5	0.8	0.6	0.5
S	0.2	0.2	0.2	0.2
Ca	0.2	0.3	1.8	0.2
Fe	0.2	0.2	0.5	0.2

кластерную сегрегацию этих металлов. Размеры таких кластеров составляют единицы нанометров, а иногда и менее нанометра. Помимо железа в ходе нашего исследования в углеродной матрице наблюдались нанокластерные примеси серы и магния. Так как в целом углерод шунгитов содержит широкий спектр элементов-примесей [17], высока вероятность того, что в подобной нанокластерной форме в них могут присутствовать и такие металлы, как никель, медь, серебро, золото и ряд других, не обнаруженных в ходе проведения нашего анализа вследствие его наноразмерной локальности. Первичные фрагменты ВОГ, обволакивая наночастицы металлов, изгибаются, что было недавно экспериментально показано для листа графена, наложенного на россыпь наночастиц золота [21].

Используя элементные карты с разрешением в единицы нанометров, нам удалось уточнить углерод/кислородный состав шунгита в условиях сложного распределения элементов-примесей в нем. Как следует из рис. 3, при проведении такого анализа нужно выбирать области с наименьшим перекрытием карт отдельных элементов. На рис. 4 показана панорама расположения таких участков в пределах области, отмеченной прямоугольником на вставке. Информация об элементном составе собиралась с участков, площадь которых составляла $\sim 18 \text{ nm}^2$. Полученные данные приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, углерод и кислород являются основными компонентами и составляют в среднем 95.5 ± 0.6 и $3.3 \pm 0.4 \text{ wt}\%$. В этих участках содержание кремния составляло в среднем $0.5 \text{ wt}\%$, так что вызванные им погрешности в составе кислорода невелики. Содержание водорода в шунгитовом веществе определялось методом газовой хроматографии на элементном анализаторе EA1110 в конфигурации CHN—O. Оно составило $0.7 \pm 0.2 \text{ wt}\%$. Этот результат не противоречит имеющимся в литературе данным [17], согласно которым содержание водорода в шунгите варьируется в пределах $0.5\text{--}1.5 \text{ wt}\%$.

От шунгитового углерода к техническому графену

Если исходить из того, что линейные размеры базового элемента шунгита составляют $1.5\text{--}2.0 \text{ nm}$ [9] и

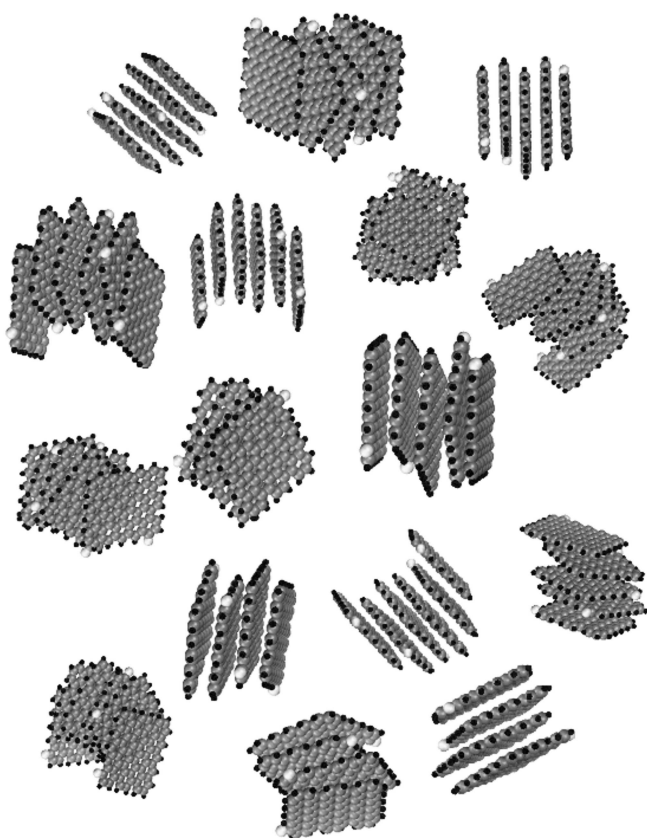


Рис. 5. Плоская проекция модели глобулярного агрегата шунгитового углерода, состоящая из четырех-, пяти- и шестислойных стопок (5, 5) rGO-фрагментов с химическим составом, описываемым формулой $C_{66}O_1H_{21}$, произвольно ориентированных в пространстве. Линейные размеры агрегата по вертикали и горизонтали составляют ~ 7 nm. Расстояние между слоями в стопках $d_{002} \sim 0.35$ nm, ширина и толщина стопок составляют ~ 1.4 nm и ~ 1.7 nm соответственно. Серыми, черными и белыми шарами представлены атомы углерода, водорода и кислорода.

рассмотреть в качестве его возможной модели одну из (5, 5) rGO-молекул подобного размера, представленных на рис. 1, c–f, то C:O:H составу в количестве 95.5 ± 0.6 , 3.3 ± 0.4 и 0.7 ± 0.2 wt% соответственно наилучшим образом соответствует ООГГ, представленный на рис. 1, f. Взяв эту молекулу за основу, можно предложить модель структуры шунгитового углерода с первого по третий уровень, завершающийся образованием глобул. На рис. 5 представлена одна из возможных моделей такой глобулы. Она образована совокупностью стопок, состоящих из четырех, пяти и шести базовых молекул и разделенных наноразмерными порами. Естественно, вследствие поливариантности шунгита предложенная модель не отражает всего многообразия его структурных особенностей. Однако она находится в согласии как с дифракционными данными [9] и представлениями о пористой структуре шунгита [15], так и с его ВРЭМ-изображениями, обсужденными выше и, что са-

мое главное, выделяет наноразмерную молекулу ООГГ в качестве основного структурного элемента. Именно эта молекула естественного ВОГ — естественного наноструктурного технического графена — ответственна за свойства последнего, что позволяет прогнозировать на молекулярном уровне результаты использования шунгитового углерода в различных приложениях.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Рожковой за плодотворные дискуссии. Работа поддержана грантом РФФИ № 15-05-04369. Определение содержания водорода выполнено в экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

Список литературы

- [1] *Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K.* // Nature. 2012. Vol. 490. P. 192.
- [2] *Sheka E.F.* // Int. J. Quantum Chem. 2014. Vol. 114. P. 1079.
- [3] *Ferari A.C., Bonaccorso F., Fal'ko V. et al.* // Nanoscale. 2015. Vol. 7. P. 4598.
- [4] *Peplow M.* // Nature. 2013. Vol. 503. P. 327.
- [5] *Sheka E.F., Popova N.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15. P. 13 304.
- [6] *Chua C.K., Pumera M.* // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 291.
- [7] *Sheka E.F.* // arXiv:1412.8306 [cond-mat.mtrl-sci] (2014).
- [8] *Xu Z., Bando Y., Liu L., Wang X., Bai X., Golberg D.* // ACS Nano. 2011. Vol. 5. P. 4401.
- [9] *Sheka E.F., Rozhkova N.N., Holderna-Natkaniec K.* // I. Natkaniec. Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2014. Vol. 5. P. 659.
- [10] *Sheka E.F., Rozhkova N.N.* // Int. Journ Smart Nano Mat. 2014. Vol. 5. P. 1.
- [11] *Шека Е.Ф., Натканец И., Рожкова Н.Н., Холдерна-Натканец К.* // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. С. 754.
- [12] *Рожкова Н.Н.* // Наноуглерод шунгитов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011.
- [13] *Разбирин Б.С., Рожкова Н.Н., Шека Е.Ф., Нельсон Д.К., Старухин А.Н.* // ЖЭТФ. 2014. Vol. 145. P. 838.
- [14] *Sheka E.F., Natkaniec I., Melnikov V.P., Družbicki K.* // Nanosystems: Phys. Chem. Math. (submitted).
- [15] *Busek P.R., Galdobina I.P., Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Valley J.W., Zaidenberg A.Z.* // Can. Mineralog. 1997. Vol. 35. P. 1363.
- [16] *Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Рожкова Н.Н., Румянцева М.Н., Лукин В.В.* // ЖФХ. 2010. Т. 84. С. 1.
- [17] *Ковалевский В.В.* // Автореф. дис. докт. геол.-мин. наук. Петрозаводск, 2007. 350 с.
- [18] <http://rsb.info.nih.gov/ij>.
- [19] *Голубев Е.А.* // ФТТ. 2013. Vol. 55. С. 995.
- [20] *van Zuilen M.A., Fliegel D., Wirth R., Leland A., Qu. Y., Schreiber A., Romashkin Y., Philippot P.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. Vol. 83. P. 252.
- [21] *Osváth Z., Deák A., Kertész K., Molnár Gy., Vértessy G., Zámbo D., Hwang C., Biró L.P.* // Nanoscale. 2015. Vol. 7. P. 5503.