

УДК 546.262.3-31-022:553.9

## ШУНГИТ – ПРИРОДНЫЙ ИСТОЧНИК НАНОРАЗМЕРНОГО ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Е. Ф. Шека<sup>1</sup>, Н. Н. Рожкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Российский университет дружбы народов,  
кафедра теоретической физики и механики*

<sup>2</sup> *Институт геологии Карельского научного центра РАН*

Предлагается рассматривать шунгитовый углерод (шунгит) как природный аллотроп углерода многоуровневой фрактальной структуры, образующийся в результате последовательной агрегации наноллистов ~1 нм восстановленного оксида графена. Турбостратные стопки листов ~1,5 нм толщиной и ~2,5 нм шириной и глобулярная композиция стопок со средним линейным размером ~6 нм определяют вторичные и третичные уровни структуры. Агрегаты глобул размером десятки нанометров завершают структуру. Молекулярная теория оксида графена и эмпирические знания, полученные современной наукой о графене, легли в основу предлагаемого нового видения шунгита. Микроскопическое представление структурной организации шунгитового углерода нашло убедительное подтверждение при анализе эмпирических данных, полученных с использованием квантово-химического моделирования. Впервые продукт геологического процесса описывается на квантовом уровне.

**Ключевые слова:** наноуглерод; шунгит; восстановленный оксид графена; молекулярная теория графена.

### **E. F. Sheka, N. N. Rozhkova. SHUNGITE AS A NATURAL SOURCE OF REDUCED NANOSIZED GRAPHENE OXIDE**

The authors suggest considering shungite carbon (shungite) as a natural carbon allotrope with a multi-level fractal structure produced by consecutive aggregation of ~1 nm thick reduced graphene oxide nanosheets. Turbostratic stacks of ~1.5 nm thick and ~2.5 nm wide sheets and the globular composition of the stacks, ~6 nm in average linear size, are responsible for the secondary and tertiary levels of the structure. Aggregates of globules, measuring tens of nanometres, complete the structure. The molecular theory of graphene oxide and the empirical knowledge of graphene obtained by modern science have provided the basis for the new vision of shungite proposed by the authors. The microscopic concept of the structural arrangement of shungite carbon has been strongly supported by the analysis of the empirical data obtained by quantum-chemical modeling. It is for the first time that the product of a geological process is described on the quantum level.

**Keywords:** nanocarbon; shungite; reduced graphene oxide; molecular theory of graphene.

## Введение

Углерод является бесспорным фаворитом Природы, которая трудилась над ним миллиарды лет, создавая ряд естественных аллотропов. Среди них наиболее известны алмаз, графит, аморфный углерод (уголь и сажа) и лонсдейлит. За последние три десятилетия этот список существенно расширился за счет синтетических углеродов, таких как фуллерены, однослойные и многослойные углеродные нанотрубки, стеклоглерод, углерод на основе линейных цепочек ацетиленовых групп и углеродная сажа. Список должен быть дополнен наноалмазами и нанографитом, а также однослойным и многослойным графеном, графинами и графдиинами. Очевидно, что одно- и многослойный углерод, адсорбированный на различных поверхностях, следует также отнести к этому семейству.

Тем не менее приведенный выше список остается неполным, если шунгитовый углерод (шунгит) не добавлен к группе природных аллотропов. Как известно, этот природный углерод не может быть отнесен ни к алмазу, ни к графиту или аморфным углям. Результатом многочисленных исследований явилось понимание того, что шунгит, будучи чистым углеродом по атомному содержанию, представляет собой фрактальную структуру агломератов, состоящих из наноразмерных глобул [Рожкова, 2011], каждая из которых представляет собой сложный кластер  $\sim 1$  нм графеноподобных листов [Rozhkova et al., 2007]. В данной статье предлагается обобщенный взгляд на шунгит и предлагается микроскопическое видение его происхождения, дополненное представлением о его структуре как многоступенчатой фрактальной композиции наноразмерных фрагментов восстановленного оксида графена (ВОГ).

## Шунгит, каким мы его знаем

Шунгитовые породы широко известны и пользуются потребительским спросом благодаря своим уникальным физико-химическим [Рожкова и др., 2004; Rozhkova et al., 2010] и биомедицинским свойствам [Рожков и др., 2008]. Систематические исследования, направленные на установление причин такой уникальности, проводятся уже давно. Как обобщено в работе [Рожкова, 2011], шунгитовый углерод различных месторождений является плотно упакованной пористой структурой агломератов с большим разнообразием пор, размеры которых составляют от единиц до сотни нанометров. Такой большой разброс

размеров пор свидетельствует о многоуровневой структуре агломератов, что могло свидетельствовать об их фрактальной упаковке [Rozhkova et al., 2009]. Действительно, фрактальная структура шунгита была определена методами малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и малоуглового рентгеновского рассеяния [Avdeev et al., 2006], которые выявили два типа пор шунгита, а именно малые поры с линейными размерами 1–10 нм и крупные поры более 100 нм. Эти результаты позволили предположить, что структура агрегатов формируется глобулярными частицами размером  $\sim 6$  нм в среднем. Представление о глобулярной структуре шунгита не было новым, так как еще в рамках концепций 90-х годов глобулы рассматривались как фуллереноподобные структуры [Kovalevski et al., 1994]. Однако детальные исследования, в частности электронная микроскопия высокого разрешения, дифракция рентгеновских лучей и комбинационное рассеяние, показали, что глобулы представляют собой сложные композиции графеноподобных фрагментов размером  $\sim 1$  нм [Rozhkova et al., 2010; Рожкова, 2012]. Рентгеновская [Ковалевский, 1994] и нейтронная [Sheka et al., 2014a] дифракция показали графитоподобную упаковку этих фрагментов, характеризующуюся межплоскостными расстояниями 3.40 (3) [Rozhkova et al., 2010] и 3.50 (3) Å [Sheka et al., 2014a]. Размер области когерентного рассеяния вдоль оси, перпендикулярной плоскости этих фрагментов, составляет 2.1 (1) нм [Rozhkova et al., 2010] и 1.5 (4) нм [Sheka et al., 2014b]. На основании этих данных было заключено, что шунгитовые глобулы представляют собой агрегаты шести- и пятислойных графитоподобных стопок со средней шириной  $\sim 2,5$  нм [Sheka et al., 2014b].

Как отмечалось многократно [Шмидт, 2000], твердые фракталы обладают повышенной растворимостью по сравнению с плотными твердыми телами. В полном соответствии с этим шунгит довольно легко диспергируется в воде в отличие от твердых фуллеренов, нанографитов и других  $sp^2$  наноглеродов. Водные дисперсии наночастиц шунгита, максимальная концентрация которых не превышает  $\sim 0,1$  мг/мл, подробно описаны в работах [Рожкова и др., 2011; Рожкова, 2011]. Если испарение воды заблокировано, дисперсии довольно стабильны и сохраняют свойства в течение длительного периода времени (несколько лет). Полное испарение воды приводит к образованию конденсата из плотно упакованных коллоидных частиц. Структурные и физико-химические характеристики конденсата практически не

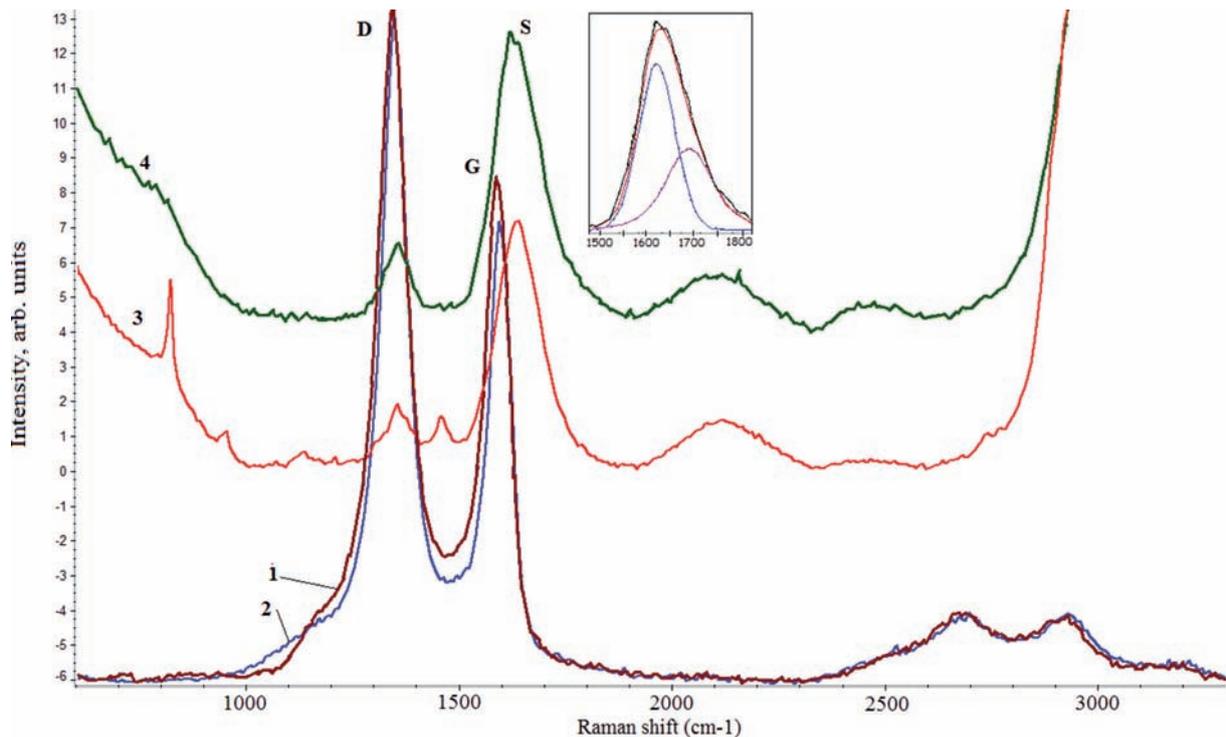


Рис. 1. Спектры КРС порошков исходного шунгита (1), коллоидного конденсата (2) и водных коллоидов шунгитового углерода с концентрацией 0,06 мг/мл (3) и 0,4 мг/мл (4).  $T = 293\text{ }^{\circ}\text{C}$ , лазерное возбуждение при 532 нм. Вставка – деконволюция пика G спектра 4

отличаются от таковых для исходного шунгита [Рожкова, 2012].

Тесная связь между исходным шунгитом, коллоидными частицами его водных дисперсий и конденсата отчетливо проявляется в комбинационном рассеянии света (КРС). На рисунке 1 показаны спектры КРС двух твердых тел и двух водных дисперсий. Как видно из рисунка, практически идентичные дублеты, состоящие из характерных G и D полос, представляют спектры обоих твердых тел, что говорит об их несомненном сходстве. Тем не менее обе полосы конденсата слегка смещены в сторону больших частот от 1341 до 1348  $\text{cm}^{-1}$  (D полоса) и от 1590 до 1596  $\text{cm}^{-1}$  (G полоса). Это позволяет предположить, что упаковка коллоидных частиц водных дисперсий шунгита на пути их превращения в конденсат не приводит к полному восстановлению фрактальной структуры исходного шунгита.

В современной науке о графене относительная интенсивность D и G полос  $I_D / I_G$  обычно рассматривается как мера совершенства регулярной структуры [Pimental et al., 2007]. Однако по отношению к такой неоднородной структуре, как шунгит, это отношение говорит не о степени пространственной регулярности гексагональной структуры, а об отношении интенсивностей валентных колебаний одиночных ( $sp^3$ ) и двойных ( $sp^2$ ) C-C-связей.

Следует ожидать, что колебательная частота плоского бензоидного кольца, отвечающая G полосе, должна быть близка к частоте 1599  $\text{cm}^{-1}$  бензольной молекулы. Будучи практически неактивным в КРС свободной молекулы, это колебание резко усиливается для совокупности конденсированных бензоидных колец, определяя, таким образом, появление интенсивной G полосы, которая в пределе соответствует возбуждению  $k \approx 0$  фононной моды графенового кристалла. Напротив, D полоса характерна для искаженных бензоидных колец на пути их превращения в циклогексаноиды. Соответствующие частоты валентных C-C колебаний в широком наборе молекул от бензола до циклогексана охватывают достаточно широкий интервал 1330–1390  $\text{cm}^{-1}$  в зависимости от того, как много атомов водорода добавляется к бензольному кольцу или сколько  $sp^2$  C-C-связей превращается в  $sp^3$  связи. D полосы обоих твердых образцов на рис. 1 лежат в пределах этого интервала, свидетельствуя тем самым, что значительная часть исходных колец искажены в направлении к циклогексаноидам. Аналогично валентному колебанию  $sp^2$  C-C-связей, валентные колебания циклогексана неактивны в КРС. Однако эта ситуация разительным образом меняется для набора конденсированных циклических колец (см. интенсивную  $k \approx 0$  фононную моду 1342  $\text{cm}^{-1}$  в экспериментальном

спектре комбинационного рассеяния графана [Elias et al., 2009]). Поэтому  $I_D / I_G$  отношение определяет степень  $sp^2 \rightarrow sp^3$  трансформации валентных связей, которая, как показывает эксперимент, практически одинакова в случае шунгита и его конденсата.

Валентные O-H колебания  $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$  доминируют в спектрах КРС водных дисперсий, вследствие чего запись их низкочастотных спектров, представленных на рисунке 1, проводится в условиях накопления. Спектры КРС обеих дисперсий несут явный отпечаток бензоидно-циклогексаноидного преобразования, представленного D-полосами  $1345 \text{ см}^{-1}$  (кривая 3) и  $1347 \text{ см}^{-1}$  (кривая 4). Следует отметить, что положения полос явно изменены по отношению к КРС спектру исходного шунгита, в то же время практически совпадая с положением D полосы коллоидного конденсата. Это совпадение свидетельствует о том, что степень бензоидно-циклогексаноидного преобразования в дисперсиях аналогична таковой в твердом конденсате, вследствие чего сдвиг и относительная интенсивность их G полос должны быть аналогичны тем, что наблюдаются для конденсата. Следовательно, соответствующие G полосы дисперсий, значительно ниже по интенсивности D полос, должны быть расположены на частоте  $1596 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ , которая лежит в области низкочастотных крыльев интенсивных S полос. Максимумы этих полос располагаются на частотах  $1636 \text{ см}^{-1}$  (кривая 3) и  $1635 \text{ см}^{-1}$  (кривая 4). При большей концентрации наночастиц в дисперсии пик G оказывается суперпозицией двух пиков:  $1615$  и  $1635 \text{ см}^{-1}$  (вставка в рис. 1). Первый пик –  $1615 \text{ см}^{-1}$  – можно соотнести с углеродной составляющей. Ранее пик на частоте  $1620 \text{ см}^{-1}$  был получен для свежих сколов шунгитовых пород [Холодкевич, Поборчий, 1994]. Разумно предположить, что S полосы обусловлены возбуждением деформационных «ножничных» колебаний молекул воды. Переход от частоты  $1585 \text{ см}^{-1}$  этих колебаний в свободных молекулах воды к наблюдаемым частотам в области  $1627\text{--}1635 \text{ см}^{-1}$  в дисперсиях, по-видимому, говорит о связанном состоянии воды. Действительно, появление в спектре КРС этого колебания со сдвинутой частотой, запрещенного для свободной воды по симметрии, наблюдалось в спектрах комбинационного рассеяния воды, удерживаемой в глинистых минералах [Атага, 1997].

Водные дисперсии обладают широким спектром различных свойств, которые, с одной стороны, указывают на их прямую связь с уникальными свойствами шунгита, а с другой, подобны свойствам, характерным для водных дисперсий

таких квантовых точек, как наночастицы золота и серебра, CdS и CdSe, а также синтетические графеновые квантовые точки [Li et al., 2013]. Аналогично дисперсиям упомянутых наночастиц дисперсии наночастиц шунгита показывают высокую активность по отношению к усилению нелинейных [Каманина и др., 2011; Kamanina et al., 2012; Belousova et al., 2015] и спектральных [Razbirin et al., 2014] оптических свойств. Аналогично синтетическим графеновым квантовым точкам дисперсии наночастиц шунгита демонстрируют большое сходство в появлении высокой неоднородности как морфологических, так и спектральных свойств. Особое внимание следует уделить их биомедицинскому воздействию [Рожков и др., 2008; Горюнов и др., 2012; Rozhkov et al., 2009]. Так, изучение влияния этих дисперсий на поведение сывороточного альбумина показало, что шунгитовые глобулы и белки образуют стабильные биоконъюгаты. Последние не изменяют вторичную структуру белка, но вызывают резкое снижение компактности третичной структуры белка, которая может способствовать различным биомедицинским приложениям.

## Шунгит в молекулярной химии графена

Графеноподобная основа структуры шунгита позволяет рассмотреть ее на микроскопическом уровне, используя достижения современной эмпирической и теоретической молекулярной науки о графене. Как оказалось, такой подход дает возможность не только объяснить все особенности физико-химических свойств шунгита, но и приоткрыть завесу над тайной его происхождения.

Представить шунгит в свете современной науки о графене означает ответить на следующие вопросы:

- (1) Каково происхождение основных графеновых элементов шунгита?
- (2) Почему линейный размер этих элементов ограничен  $\sim 1 \text{ нм}$ ?
- (3) Что стабилизирует этот размер и какова в этом роль воды и геологического времени?
- (4) О химическом составе основных графеновых элементов.
- (5) Почему и как эти элементы агрегируют?
- (6) Почему существует два набора пор в шунгитовом углероде?

Знания, накопленные в последние годы молекулярной наукой о графене, позволяют одновременно рассмотреть всю совокупность вопросов. Очевидно, что не все ответы на эти вопросы являются пока полностью исчерпывающими. Тем не менее они представляют

первую попытку увидеть проблему в целом, оставляя детали для последующих уточнений при дальнейших исследованиях. На сегодняшний день возможные ответы могут быть сформулированы следующим образом.

#### *О происхождении основных графеновых элементов шунгита*

Для ответа на первый вопрос мы должны обратиться к геологической истории шунгита. Хотя шунгит существует около 2 миллиардов лет, его происхождение все еще является предметом обсуждения [Buseck et al., 1997; Melezhik et al., 2009]. Имеющиеся гипотезы довольно противоречивы. Согласно биогенной концепции, шунгит образовался из органических отложений, богатых углеродом. Согласно другим мнениям, шунгит имеет вулканическое эндогенное или даже внеземное происхождение. В отличие от графита, который широко распространен в земной коре, месторождения шунгита пространственно ограничены, и бассейн Онежского озера Карелии является основной областью на Земле для добычи шунгита как горной породы.

Два отличительных обстоятельства характерны для геологии карельского региона, а именно: (1) шунгитовые отложения вокруг Онежского озера соседствуют с графитовыми в непосредственной близости от Ладожского озера и (2) онежский регион характеризуется обилием воды, как в открытых водоемах, так и минеральной. Первое обстоятельство является убедительным доказательством того, что карельский регион в целом благоприятен для формирования графеновых слоев, подтверждая тем самым общность истоков графита и шунгита. Второе обстоятельство заставляет обратить особое внимание на водную среду.

К настоящему времени основные положения геологии графита достаточно четко определены. Согласно современной концепции [Kwiecińska, Petersen, 2004], графит может быть либо (i) сингенетичным, формируясь в процессе метаморфической эволюции углеродного вещества, рассеянного в отложениях, либо (ii) эпигенетичным, беря свое начало в осадках твердого углерода, выпадающих из насыщенных углеродом С-О-Н жидкостей. На основе анализа огромного эмпирического материала предпочтение отдано первой точке зрения. Превращение углеродного вещества включает структурные и композиционные изменения основных структурных единиц графита в форме ароматических ламелей (графеновых листов) и происходит в природе в рамках

термического или регионального метаморфизма, что, кроме температурного воздействия, включает деформацию сдвига и энергию напряжения. Температура от 380 до ~450 °С и давление от  $2 \times 10^2$  МПа (2 кбар) и  $3 \times 10^2$  МПа (3 кбар) эффективно управляют графенизацией [Landis, 1971; Diessel, Offler, 1975].

Принимая сингенетическую графенизацию (в данном случае термин графенизация наиболее адекватен для точного описания происходящего процесса [Bianco et al., 2013]) как общий процесс, лежащий в основе образования как графита, так и шунгита в карельском регионе, мы можем предложить следующий ответ на первый вопрос.

Графенизация является длительным сложным процессом, который, совершаясь в течение геологического масштаба времени, несомненно, сопровождается различными химическими реакциями. Очевидно, что скорость и характер реакций зависят от окружающей среды. Вполне разумно предположить, что водная среда при 300–400 °С, в которой происходит метаморфическая эволюция углеродного вещества, является динамично изменяющейся смесью молекул воды, атомов водорода и кислорода, а также гидроксильных и карбоксильных радикалов. Взаимодействие углеродного вещества с этой смесью, подверженного структурным и композиционным изменениям в ходе увеличения ламелей графена и залечивания пор, сопровождает процесс графенизации. Гидратация, гидрирование, окисление, гидроксильное и карбоксильное окисление растущих графеновых ламелей являются наиболее ожидаемыми реакциями. В связи с этим очень важным становится то обстоятельство, что, согласно молекулярной теории графена [Sheka, Chernozatonskii, 2010; Sheka, 2011, 2012; Sheka, Popova, 2012, 2013], любая химическая реакция с участием лепестка-молекулы графена начинается на его краевых атомах в связи с особыми свойствами этих атомов. Так, рисунок 2 представляет типичную карту распределения атомной химической восприимчивости (ACS) по атомам нанографеновой молекулы (5,5) НГ (молекула представляет собой прямоугольный фрагмент графена, содержащий  $n_a = 5$  и  $n_z = 5$  бензоидных колец вдоль кресло- и зигзагообразных краев соответственно). Представленная ACS карта характерна для графенового фрагмента с «обнаженными» (нетерминированными) краевыми атомами любого размера и формы. Как видно из рисунка 2, химическая активность краевых атомов превышает активность атомов в базальной плоскости примерно в четыре раза. Следовательно,

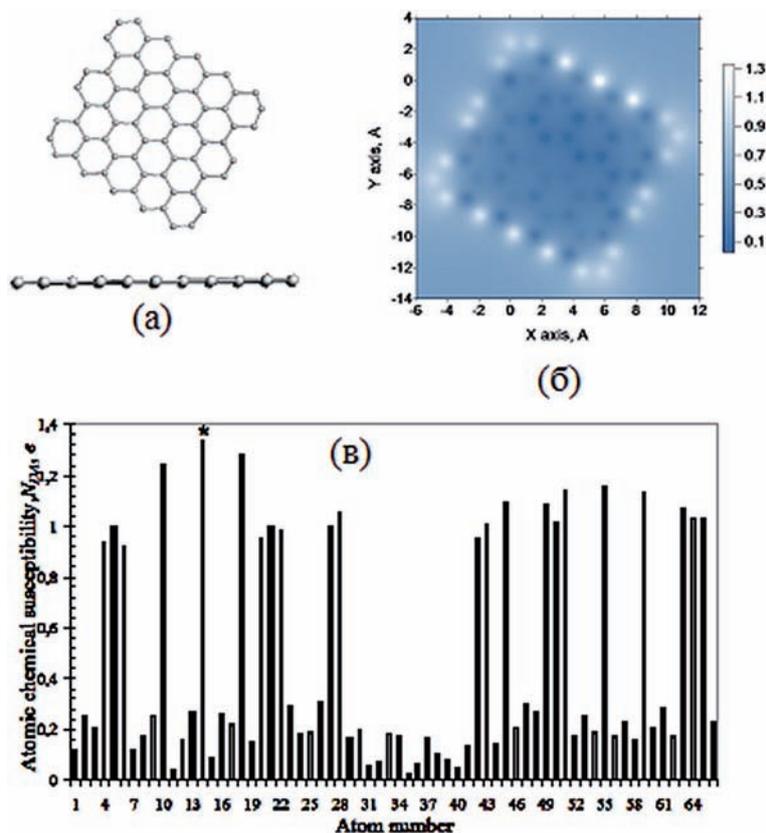


Рис. 2. Равновесная структура молекулы (5, 5) НГ; вид сверху и сбоку (а). Распределение атомарной химической восприимчивости (ACS) по атомам молекулы в реальном пространстве (б) и в соответствии с номерами атомов в выходном файле (в)

любая реакция присоединения начинается с участием именно этих атомов. Очевидно, что это присоединение останавливает рост ламелей в горизонтальном направлении, ограничивая тем самым латеральные размеры образованного графенового листа. Таким образом, терминирование краевых атомов химическими аддендами является главной причиной остановки роста ламели, ограничивая тем самым ее линейные размеры образующихся графеновых слоев.

Эмпирически это неоднократно наблюдалось в случае оксида графена (ОГ) [Dreyer et al., 2010; Hui, Yun, 2011; Kuila et al., 2012; Dimiev et al., 2013]. Таким образом, поскольку вышеуказанные реакции начинались одновременно с рождением ламелей (зарождением месторождения), их эффективность определяла, будут ли формирующиеся ламели графена увеличиваться в размере (реакции низкой эффективности), или, наоборот, размер ламелей будет ограничен (реакции высокой эффективности). Поскольку крупные месторождения графита широко распространены по всей Земле, следует признать, что водная среда органических богатых углеродом отложений в общем случае

не создавала надлежащих условий для эффективного ограничения роста листов графена в ходе графенизации. Тем не менее очевидно, что в некоторых местах Земли конкретные причины могут изменить ситуацию. По-видимому, это произошло в бассейне Онежского озера, что вызвало образование наноразмерных графеновых ламелей, составивших основу шунгита. Некоторые геологи указывали на соответствие в образовании шунгита с увеличением концентрации кислорода в атмосфере, которое состоялось 1,9–2,1 млрд лет назад [Голубев и др., 2010].

#### *Линейные размеры шунгитовых графенов*

Если химическое терминирование краевых атомов графеновых ламелей отвечает за ограничение их размера, то ответ на вопрос об ограничении их размеров до ~1 нм следует искать в соответствующих реакционных особенностях. Прежде всего нужно выбрать среди возможных реакций те, которые будут заведомо предпочтительнее в условиях долговременной графенизации. Относя гидроксילирование и карбоксилирование к реакциям окисления,

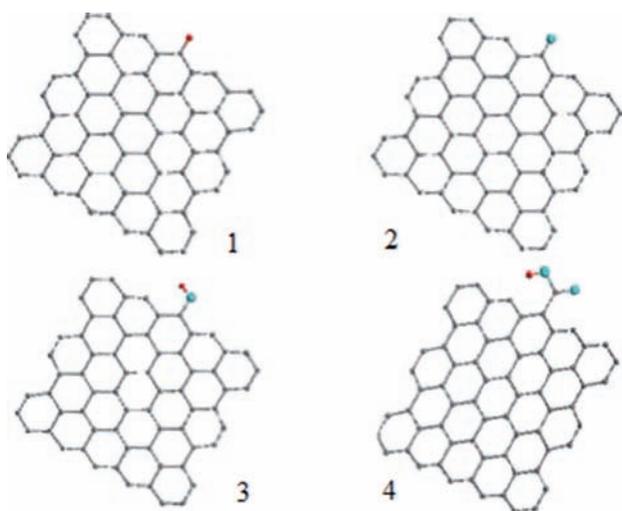


Рис. 3. Барьерные профили десорбции атомов водорода (1) и кислорода (2), а также гидроксила (3) и карбоксильной группы (4) с (5, 5) НГ молекул моногидрида и монооксида графена (2)–(4). Здесь и во всех последующих рисунках темно-серый, синий и красные шары отмечают атомы углерода, кислорода и водорода соответственно

мы должны сделать выбор из оставшихся трех, а именно гидратации, гидрирования и окисления. Все три реакции хорошо изучены для графена на молекулярном уровне эмпирически и теоретически.

Исходная графеновая ламель является гидрофобной, так что ее взаимодействие с молекулой воды слабо. Химическая связь молекулы воды с графеновыми листами может возникать в ряде случаев лишь на зигзагообразных краях, характеризуясь при этом малой энергией связи. В соответствии с этим вода не может рассматриваться в качестве серьезного химического реагента, ответственного за химическую модификацию исходных ламелей графена. Тем не менее вода играет чрезвычайно важную роль в постепенном преобразовании первичной структуры в конечную структуру шунгита, что будет обсуждаться в следующем разделе.

Гидрирование графена активно исследуется как вычислительно, так и экспериментально. На молекулярном уровне, в зависимости от внешних условий, касающихся закрепления периметра графенового листа и доступности его базальной плоскости атомам водорода с одной или двух сторон, образуются разные гидриды графена [Sheka, Popova, 2012]. Эмпирически (см. [Chen et al., 2012] и ссылки в ней) гидрирование графена является трудной задачей, и процесс обычно включает такие серьезные требования к внешним условиям, как высокие температуры и высокое давление или использование специальных устройств, плазменного отжига, электронного облучения и так далее.

Возможно, что затрудненность реакции гидрирования обусловлена необходимостью преодоления энергетического барьера при каждом добавлении атома водорода к листу графена. Нами рассмотрена зависимость энергии связи различных присоединяемых атомов или атомных групп от их расстояния от выбранного атома углерода, расположенного на зигзагообразном крае молекулы (5, 5) НГ, которая представлена на рисунке 3. Действительно, в случае атома водорода зависимость выявляет барьер, высота которого составляет  $\sim 13$  ккал/моль.

В противоположность гидрированию окисление графена намного более благоприятно. К настоящему времени эта реакция тщательно изучена при различных условиях (см. обзоры [Dreyer et al., 2010; Hui, Yun, 2011; Kuila et al., 2012] и ссылки в них) и достигнутый уровень ее понимания очень высок. Последнее обстоятельство легло в основу технологии массового производства технического графена, представляющего собой ВОГ [Pan, Aksay, 2011]. В лабораторных условиях было установлено, что реакция окисления сопровождается как разрушением исходного графита, так и превращением макро-размерных графеновых листов в совокупность наноразмерных осколков [Hui, Yun, 2011; Singh et al., 2011]. Так, 900 секунд непрерывного окисления приводят к раздроблению микронного листа графена на кусочки размером в  $\sim 1$  нм [Hui, Yun, 2011]. Особое значение имеет то обстоятельство, что продление окисления не вызывает уменьшения размера, таким образом, стабилизируя конечные куски на уровне 1 нм. Это открытие позволяет предположить, что листы шунгита размером  $\sim 1$  нм были сформированы на протяжении геологически длительного окисления пластинок графена, полученных при графенизации углеродных отложений.

#### *Роль воды и геологического времени*

Многочисленные экспериментальные исследования [Zhu et al., 2010; Hui, Yun, 2011; Kuila et al., 2012; Dimiev et al., 2013] и недавнее подробное рассмотрение ОГ с точки зрения молекулярной теории [Sheka, Popova, 2013] позволили установить, что оксид графена является продуктом гетеро-окислительной реакции. Три окислителя, представляющие собой атомы кислорода O, гидроксилы OH и карбоксильные группы COOH, являются основными участниками реакции, различающимися соответствующим вкладом в образование конечного продукта.

На рисунке 4 представлены конечные продукты окисления молекулы (5, 5) НГ,

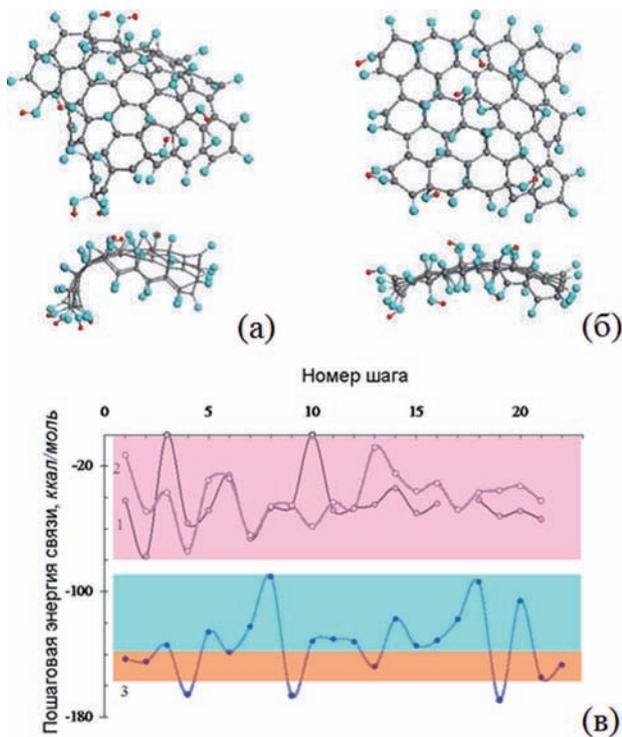


Рис. 4. Равновесные структуры (вид сверху и сбоку) полностью насыщенных кислородом молекул (5, 5) ОГ при доступности базальной плоскости исходного графена только сверху (а) или с двух сторон (б); молекулы ОГ I и ОГ II соответственно (в). Пошаговая энергия связи в зависимости от номера шага для семейства оксидов на пути образования молекулы ОГ I при последующих присоединениях атомов кислорода и гидроксильной группы к атомам углерода, лежащим либо в базальной плоскости (кривые 1 и 2), либо по краям листа (кривая 3) [Sheka, Popova, 2013]

полученные в рамках молекулярной теории графена. Молекулы ОГ I и ОГ II получены в результате пошагового присоединения указанных окислителей к молекуле графена при условии, что базальная плоскость исходной молекулы доступна окислителям либо только сверху (см. рис. 4, а) или с обеих сторон (см. рис. 4, б). Выбор предпочтительного окислителя на каждом шаге реакции был подчинен критерию наибольшей энергии связи [Sheka, Popova, 2013]. Кривые, приведенные на рисунке 4 (в), представляют пошаговые энергии связи, которые описывают последовательное изменение энергетике присоединения окислителей в процессе окисления молекулы ОГ I (аналогичные зависимости имеют место для молекулы ОГ II). Вопреки мнению, имеющему широкое распространение применительно к оксидам графена, карбоксильные группы не удовлетворяют критерию максимальной энергии связи как при их присоединении к краевым атомам углерода, так и при расположении в базальной плоскости и поэтому уступают двум другим

окислителям. Лишь значительное увеличение размера исходной молекулы графена, как показано в последнее время [Sheka, 2014], позволяет выявить присутствие этих групп на краях молекулы.

Благоприятствующие окислению гидротермальные условия, сопровождающие образование шунгита, могут рассматриваться как серьезный аргумент в пользу гипотезы о происхождении шунгита по сценарию ОГ. Однако при анализе массового содержания кислорода мы сталкиваемся с серьезным противоречием. Так, вместо ожидаемого состава  $\sim C_2O$ , при котором вклад кислорода составляет десятки процентов, в действительности мы имеем дело с очень небольшим содержанием кислорода в шунгите [Филиппов, 2002]. Действительно, последние данные по микроанализу образцов шунгита на сетке электронного микроскопа высокого разрешения определяют содержание кислорода на уровне 1,8–2,7 вес. % (данные М. В. Тринихина). Это противоречие заставляет думать о полном или частичном восстановлении первично образованного ОГ в процессе его геологического становления.

Как следует из кривых, представленных на рисунке 4 (в), ОГ характеризуется двумя областями химической связи окислителей с молекулой графена: в то время как химическая связь окислителей с краевыми атомами молекулы является сильной, углеродные атомы молекулы в базальной плоскости связываются с ним значительно слабее. Это обстоятельство имеет ключевое значение, определяющее восстановление ОГ. Очевидно, что восстановление ОГ начинается с уходом кислородсодержащих групп из базальной плоскости молекулы. Удаление аналогичных групп, расположенных по периметру молекулы, требует приложения намного больших усилий. Таким образом, восстановление ОГ позволяет объяснить снижение содержания кислорода до нескольких процентов.

Обычно восстановление синтетического ОГ в лабораторных условиях происходит при использовании сильных восстановителей, полностью отсутствующих в водной среде шунгита. Однако, как это было показано недавно [Liao et al., 2011], восстановление ОГ может иметь место и в воде, что требует только намного большего времени для завершения процесса. Очевидно, что геологическое время образования шунгита вполне достаточно для восстановления исходных ОГ в воде. Таким образом, вода играет определяющую роль в формировании базового элемента структуры шунгита.

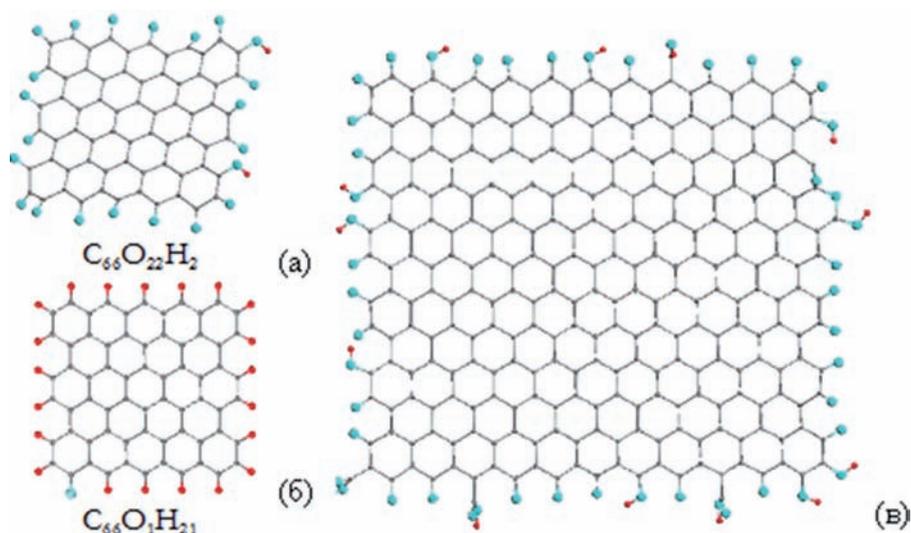


Рис. 5. Молекулы восстановленного оксида графена (5, 5) ВОГ химического состава  $C_{66}O_{22}H_2$  [Sheka, Popova, 2013] (а) и  $C_{66}O_1H_{21}$  [Sheka et al., 2014a] (б) и (11, 11) ВОГ [Sheka, 2014a] (в)

#### О химическом составе основных графеновых элементов

На рисунке 5 представлены равновесные структуры молекул восстановленного оксида графена (ВОГ), а именно двух молекул (5, 5) ВОГ разного химического состава и молекулы (11, 11) ВОГ, с поперечными размерами  $1,3 \times 1,4$  нм<sup>2</sup> и  $10 \times 10$  нм<sup>2</sup> соответственно. Молекула (5, 5) ВОГ химического состава  $C_{66}O_{22}H_2$  на рис. 5 (а) была получена при оптимизации остаточной структуры молекулы (5, 5) ОГ (см. рис. 4, а, б) после удаления всех эпоксидных и гидроксильных групп с ее базальной плоскости. Молекула (11, 11) ВОГ отвечает такой же степени восстановления и была численно синтезирована [Sheka, 2014] в ходе пошагового окисления, подробно описанного в работе [Sheka, Popova, 2013].

Как видно из рисунка 5 (в), кислородсодержащее обрамление исходной молекулы (11, 11) ВОГ в дополнение к карбонильным и гидроксильным группам пополняется четырьмя карбоксилатами, что упоминалось ранее.

Восстановление  $sp^2$  конфигурации атомов углерода в базальной плоскости молекулы (5, 5) ВОГ приводит к заметному уплощению молекулы. Ее планарность остается нарушенной лишь в области краевых атомов, расположенных в углах. Основываясь на эмпирической оценке размера основного структурного элемента шунгита  $\sim 1$  нм, молекулу (5, 5) ВОГ, или наноллист ВОГ, можно предложить в качестве разумной модели основного структурного элемента шунгита. Тем не менее содержание кислорода в этом случае все еще остается высоким и составляет

$\sim 20$  %, что намного превышает эмпирические данные. Обнаруженное несоответствие может означать, что в действительности часть атомов кислорода в обрамлении наноллистов ВОГ заменена другими атомами (например, водородом). Большая амплитуда колебаний значений пошаговой энергии связи в области обрамления (см. кривую 3 на рисунке 4, в) может быть одной из возможных причин. Действительно, атомы, которые соответствуют верхней части графика, могут быть удалены в процессе восстановления дополнительно к атомам с базальной плоскости. Подробно процесс постепенного ужесточения восстановления ОГ описан в работе [Sheka et al., 2014б]. Молекула (5, 5) ВОГ химического состава  $C_{66}O_1H_{21}$ , отвечающая микроаналитическому атомно-весовому составу шунгита, приведена на рис. 5 (б). Как видно из рисунка, представленные на нем две молекулы (5, 5) ВОГ по химическому составу совершенно различны. Это говорит о том, что термин ВОГ не однозначен и под ним скрывается очень широкий класс полипроизводных молекул графена, различающихся как по химическому составу, так и по размеру и форме углеродного каркаса. Планарность углеродного каркаса и расположение терминирующих химических агентов по его периметру являются единственными общими свойствами практически бесчисленного числа возможных ВОГ.

#### Агрегация основных структурных элементов шунгитового углерода

Предполагая, что наноллисты ВОГ, генерируемые в водной среде, представляют первый

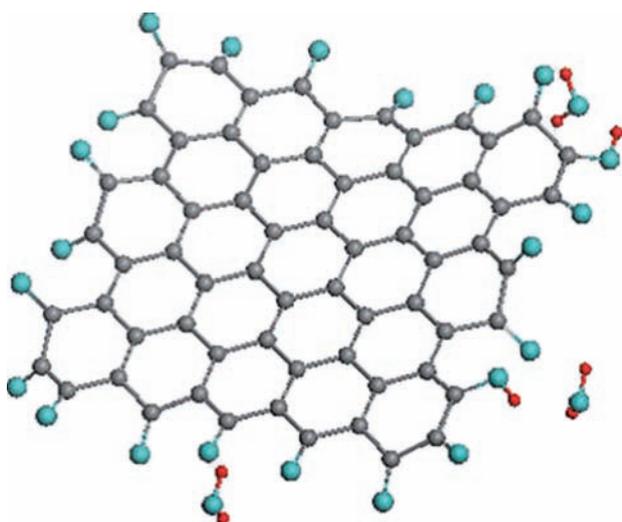


Рис. 6. Равновесная структура комплекса, который включает молекулу (5, 5) ВОГ и три молекулы воды. Начальное положение молекул воды соответствует их размещению в пределах центральной части базальной плоскости на расстоянии  $1.8\text{\AA}$  над нею. Общая энергия связи составляет  $-27,15$  ккал/моль [Natkaniec et al., 2013]

этап образования шунгита, проследим их путь от отдельных молекул до плотно упакованного шунгитового углерода. Очевидно, что этот путь проходит через последовательные стадии агрегации. Эмпирически доказано, что агрегация характерна и для синтетических ОГ, и для листов ВОГ. Так, данные, полученные с помощью инфракрасного поглощения [Acik et al., 2010] и неупругого рассеяния нейтронов (НРН) [Buchsteiner et al., 2006; Natkaniec et al., 2013], показали, что синтетический ОГ образует турбоэстратные структуры, удерживающие воду. Аналогичные особенности структуры были предложены недавно для синтетического ВОГ [Natkaniec et al., 2013] и шунгита [Sheka et al., 2014a]. При этом нейтронная дифракция показала [Natkaniec et al., 2013; Sheka et al., 2014b], что характерное межплоскостное расстояние графита  $d_{002}$  составляет в среднем  $\sim 6,9\text{\AA}$  в случае ОГ и  $\sim 3,5\text{\AA}$  для ВОГ как синтетического, так и природного происхождения вследствие восстановления планарности листов ВОГ в процессе химического восстановления ОГ.

Проведенные квантово-химические вычисления показали [Natkaniec et al., 2013], что молекулы воды удобно располагаются между соседними слоями стопочной структуры ОГ, в то время как в случае ВОГ молекулы воды могут быть удержаны лишь краевыми атомами вне базальной плоскости (рис. 6). В рамках стопочной структуры ВОГ молекулы воды могут располагаться только в порах, образованных стопками. Проведенное исследование НРН

[Sheka et al., 2014a] подтвердило удержание воды в порах шунгита. Одновременно была доказана роль нанофрагмента ВОГ как основного структурного элемента шунгита, что позволило представить элементы следующих этапов структуры шунгита на атомном уровне.

Характерные дифракционные  $d_{002}$  пики шунгита сильно расширены по сравнению с такими же в графите, что позволяет оценить толщину ВОГ-стопок в  $\sim 1,5$  нм [Sheka et al., 2014b]. Это соответствует пяти и шести слоям в стопке. Стопки образуют вторичную структуру шунгита. В свою очередь стопки объединяются в глобулы, которые представляют третий уровень структуры шунгита [Рожкова, 2011]. Проекция на плоскость одной из возможных моделей таких глобул представлена на рисунке 7. В качестве базового элемента взята молекула (5, 5) ВОГ на рис. 5 (б). При этом внутренняя поверхность пор внутри глобулы покрыта главным образом атомами водорода, как следует из структуры молекулы (5, 5) ВОГ, и вода в порах удерживается единичными атомами кислорода.

Именно эта удерживаемая вода, общим весовым содержанием в 4 %, легла в основу зарегистрированных спектров неупругого рассеяния нейтронов [Sheka et al., 2014b]. Взаимодействие между глобулами приводит к образованию более крупных агрегатов с поперечными размерами 20–100 нм, агломерация которых завершает формирование фрактальной структуры шунгита.

#### Поры в шунгитовом углероде

В пористых фрактальных структурах размер пор, как правило, плотно связан с линейными размерами структурных элементов, участвующих в формировании пор [Gouyet, 1996]. Более того, чем больше разнообразие размеров этих элементов, тем шире распределение пор по размерам. Вследствие этого различие размеров структурных элементов многоуровневого шунгитового фрактала заведомо предопределяет наличие пор разного размера. Так, как видно из рис. 7, неравномерное распределение стопок ВОГ в пространстве вызывает формирование различных внутриглобулярных пор, линейные размеры которых сопоставимы с размерами стопок. Действительно, один из линейных размеров пор определяется линейными размерами нанолитов ВОГ, в то время как два других размера определяются толщиной стопок ВОГ. Поскольку все эти размеры сосредоточены в интервале 1,5–2,5 нм, размеры пор, образованных стопками, должны быть такого же порядка. При рассуждении подобным

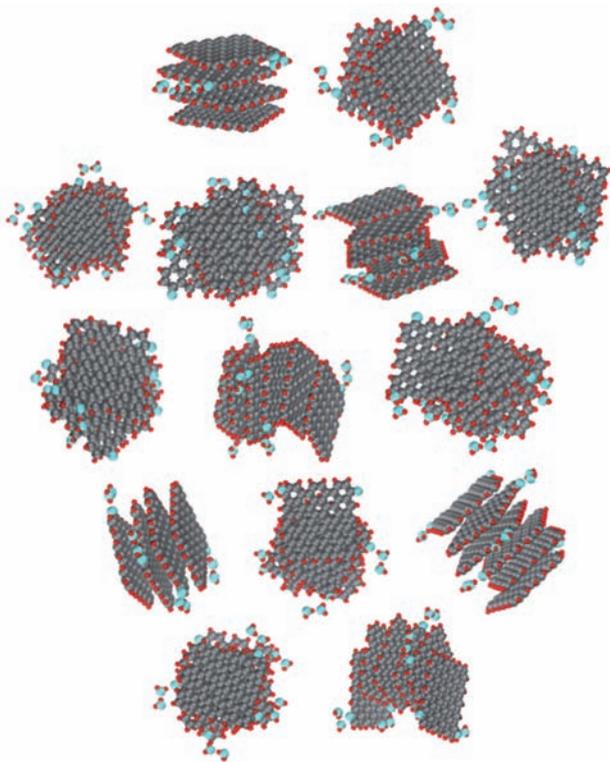


Рис. 7. Проекция на плоскость одной из возможных моделей глобулы шунгита, образованной четырех-, пяти- и шестислойными стопками наноллистов (5, 5) ВОГ химического состава  $C_{66}O_1H_{21}$  в окружении молекул воды, отвечающих 4 % весового состава. Стопки произвольно расположены и ориентированы в пространстве. Вертикальные и горизонтальные размеры глобулы  $\sim 7$  нм. Среднее межплоскостное расстояние  $d_{002}$  в стопках и их средние продольные и поперечные размеры составляют  $\sim 0,35$ ;  $\sim 1,4$  и  $\sim 1,7$  нм соответственно [Sheka et al., 2014a]

образом становится очевидным, что глобулы со средним размером  $\sim 5-7$  нм могут образовывать поры аналогичного размера, в то время как агрегаты глобул берут на себя ответственность за образование пор размером в несколько десятков нанометров и более. Такое представление о пористой структуре шунгита хорошо согласуется с результатами МУРН, которые свидетельствуют о наличии в шунгите двух наборов пор в диапазоне 2–10 нм и выше 100 нм [Avdeev et al., 2006]. Взятые вместе многоуровневые структурные элементы и различная пористость делают фрактальную структуру шунгита полностью самосогласованной.

### Заключительные замечания

Основная идея, обсуждаемая в настоящей статье, состоит в том, что молекулярная химия на этапе начальной графенизации закладывает основу отличия в образовании графита и шунгита в естественных условиях в течение

геологического времени. Предложенная концепция указывает путь проверки этого предположения, состоящий в выявлении химических реакций, которые отвечают за происхождение углерода шунгитовых месторождений, и в моделировании конечных продуктов этих реакций. Установленные на основе теории генезиса графита [Kwiecińska, Petersen, 2004], участники реакций включают в свой состав, с одной стороны, такие молекулярные объекты, как имитирующие фрагменты поликонденсированных бензоидных колец (углеродный субстрат или «обнаженные» графеновые ламели), а также молекулярные (вода, карбоксил, гидроксил) и атомарные (водород, кислород) химические реагенты, с другой. Как следует из молекулярной теории графена [Sheka, 2012] и из общих основ химии нанообъектов [Hoffmann, 2013], «обнаженные» графеновые ламели из-за оборванных ковалентных связей их краевых атомов кинетически неустойчивы. Как и в случае других нанообъектов, они будут пытаться «лечить себя», вследствие чего резко возрастает стабилизирующая роль внешних молекул. В полном соответствии с этим заключением, продолжает Р. Хоффман [Hoffmann, 2013], «очень сильная стабилизация будет подавлять рост (нанообъекта); в то время как слабая стабилизация не помешает (его) возрастанию до твердого тела». Различие в степени стабилизации первично «обнаженных» графеновых ламелей была второй основной идеей предложенного рассмотрения. Так, высокоэффективная стабилизация ламели приводит к образованию шунгита, тогда как слабая – обеспечивает образование графитовых месторождений. Стабилизирующие реакции контролируются реагентами, входящими и выходящими из состава исходных графеновых ламелей, в то время как термодинамические (энергии Гиббса) и кинетические (энергии активации) факторы определяют динамику процесса. Мы полагаем, что углерод шунгитовых месторождений сформировался в результате баланса ряда многореагентных процессов, каждый из которых регулируется своей термодинамикой и кинетикой. Наличие других атомных элементов, таких как кремний и металлы, несомненно, влияет на образование месторождений шунгита неоднородны по содержанию углерода, величина которого изменяется от 3 до 98 % [Рожкова, 2011]. Кремний является основным партнером смешанных отложений. Однако, говоря о шунгите как аллотропе углерода, мы имеем в виду шунгитовую породу месторождения Шуньга с наиболее высоким содержанием углерода [Филиппов, 2002].

Два следующих концептуально важных понятия, рассмотренные в настоящей статье, касаются окислительно-восстановительных реакций, которые регулируют химическую модификацию исходных графеновых ламелей. На основе широкого опыта, накопленного химией графена в лабораторных условиях, и расширенного вычислительного эксперимента [Sheka, Porova, 2013] показано, что окислительно-восстановительные реакции намного предпочтительнее реакций гидратирования и гидрирования графена. Реакции окисления и восстановления действуют одновременно, но с разной целью: окисление стабилизирует рост исходных графеновых ламелей, определяя их нанометровый размер, в то время как восстановление освобождает окисленные графеновые нанолиты от кислородсодержащих групп, расположенных как на базальной плоскости, так и по периметру листов. Это заключение находится в полном согласии с эмпирическими данными по шунгиту, относящимися к (1) ~1 нм нанолитам восстановленного оксида графена в качестве основного структурного элемента макроскопической структуры шунгита и (2) низкому остаточному содержанию кислорода в большинстве описанных образцов углерода шунгитов.

Шунгит образовался в воде, и хотя молекулы воды не действуют в качестве активных химических реагентов на стадии окисления, они играют очень важную роль в восстановлении [Liao et al., 2011], а также в образовании твердой шунгитовой породы. Во-первых, медленное восстановление оксида графена в воде, несомненно, способствовало накоплению нанолитов ВОГ в течение длительной геологической истории шунгита. Не следует также исключать возможную химическую модификацию нанолитов ВОГ (например, *post*-гидрирование) в процессе их длительного пребывания в горячей воде. Во-вторых, молекулы воды, заполняющие поры шунгита, способствовали укреплению фрактального каркаса углерода шунгита. Эти процессы, взятые вместе, привели к созданию уникальной природной кладовой важного сырья шестого технологического уклада – наноразмерного восстановленного оксида графена.

*Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований РАН, Науки о Земле, раздел 5, и грантов РФФИ 13-03-00422 и 14-08-91376.*

*Авторы выражают благодарность Н. Поповой за помощь в расчетах барьеров реакций.*

## Литература

Голубев А. И., Ромашкин А. Е., Рычанчик Д. В. Связь углеродонакопления с основным вулканизмом в палеопротерозое Карелии (ятулийско-людиковийский переход) // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2010. Вып. 13. С. 73–79.

Горюнов А. С., Борисова А. Г., Колодей В. А., Рожков С. П. Спектроскопия комбинационного рассеяния биоконъюгатов сывороточного альбумина и шунгитового наноуглерода // Труды КарНЦ РАН. Сер. Экспериментальная биология. 2012. № 2. С. 154–158.

Ивановский А. Л. Графеновые и графеноподобные материалы // Успехи химии. 2012. Т. 81, вып. 7. С. 571–605.

Каманина Н. В., Серов С. В., Шурпо Н. А., Рожкова Н. Н. Светоиндуцированное изменение показателя преломления в наноструктурированных полиимидных системах с шунгитами // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 20. С. 16–22.

Ковалевский В. В. Структурное состояние шунгитового углерода // Ж. неорг. хим. 1994. Т. 39, № 1. С. 31–35.

Рожков С. П., Рожкова Н. Н., Суханова Г. А. и др. Взаимодействие углеродных наночастиц с белковыми молекулами по данным ДСК // Наночастицы в конденсированных средах: сб. научных статей / Ред. П. А. Витязь. Минск: БГУ, 2008. С. 134–139.

Рожкова Н. Н., Емельянова Г. И., Горленко Л. Е., Лунин В. В. Шунгит и его модифицирование // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 2004. Т. XLVIII, № 5. С. 107–115.

Рожкова Н. Н., Емельянова Г. И., Горленко Л. Е. и др. От устойчивой водной дисперсии наночастиц углерода к кластерам метастабильного углерода шунгитов // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37, № 6. С. 853–859.

Рожкова Н. Н. Наноуглерод шунгитов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 100 с.

Рожкова Н. Н. Агрегация и стабилизация наночастиц углерода шунгитов // Экологическая химия. 2012. № 4. С. 240–251.

Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002. 280 с.

Холодкевич С. В., Поборчий В. В. Спектры КРС и природа повышенной стабильности естественного стеклоуглерода и шунгитов // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20, вып. 3. С. 22–25.

Шмидт Ф. К. Фракталы в физической химии гетерогенных систем и процессов. Иркутск: Иркутский университет, 2000. 147 с.

Acik M., Mattevi C., Gong C. et al. The role of intercalated water in multilayered graphene oxide // ACS Nano. 2010. Vol. 4. P. 5861–5868.

Amara A. B. H. X-ray diffraction, infrared and TGA/DTG analysis of hydrated nacrite // Clay Minerals. 1997. Vol. 32. P. 463–470.

Avdeev M. V., Tropin T. V., Aksenov V. L. et al. Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 954–961.

- Belousova I. M., Videnichev D. A., Kislyakov I. M. et al.* Comparative studies of optical limiting in fullerene and shungite nanocarbon aqueous dispersions // *Optical Materials Express*. 2015. Vol. 5, no. 1. P. 169–175.
- Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T. et al.* All in the graphene family – a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials // *Carbon*. 2013. Vol. 65. P. 1–6.
- Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J.* Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 22328–22338.
- Buseck P. R., Galdobina L. P., Kovalevski V. V. et al.* Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia // *Canadian Mineralogist*. 1997. Vol. 35, no. 6. P. 1363–78.
- Chen W., Zhu Z., Li S. et al.* Efficient preparation of highly hydrogenated graphene and its application as a high-performance anode material for lithium ion batteries // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4. P. 2124–2129.
- Diessel C. F. K., Offler R.* Change in physical properties of coalified and graphitized phytoclasts with grade of metamorphism // *Neues. Jahrb. Mineral Monatsh*. 1975. Vol. 1. P. 11–26.
- Dimiev A. M., Alemany L. B., Tour J. M.* Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7. P. 576–584.
- Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S.* The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev*. 2010. Vol. 39. P. 228–240.
- Elias D. C., Nair R. R., Mohiuddin T. M. G. et al.* Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphene // *Science*. 2009. Vol. 323. P. 610–613.
- Gouyet J.-F.* *Physics and Fractal Structures*. Paris; New York: Masson Springer, 1996.
- Hoffmann R.* Small but strong lessons from chemistry for nanoscience // *Ang. Chem. Int. Ed*. 2013. Vol. 52. P. 93–103.
- Hui W., Yun H. H.* Effect of oxygen content on structures of graphite oxides // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2011. Vol. 50. P. 6132–6137.
- Kamanina N. V., Serov S. V., Shurpo N. A. et al.* Polyimide-fullerene nanostructured materials for nonlinear optics and solar energy applications // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 2012. Vol. 23. P. 1538–1542.
- Kovalevski V. V., Rozhkova N. N., Zaidenberg A. Z., Yermolin A. N.* Fullerene-like structures in shungite and their physical properties // *Mol. Mat*. 1994. Vol. 4. P. 77–80.
- Kuila T., Bose S., Mishra A. K. et al.* Chemical functionalization of graphene and its applications // *Prog. Mat. Sci*. 2012. Vol. 57. P. 1061–1105.
- Kwiecińska B., Petersen H. I.* Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification – ICCP system // *Int. J. Coal. Geol*. 2004. Vol. 57. P. 99–116.
- Landis C. A.* Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks // *Contrib. Mineral Petrol*. 1971. Vol. 30. P. 34–45.
- Li L., Wu G., Yang G. et al.* Focusing on luminescent grapheme quantum dots: current status and future perspectives // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 4015–4039.
- Liao K.-H., Mittal A., Bose S. et al.* Aqueous only route toward graphene from graphite oxide // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5. P. 1253–1258.
- Melezhik V. A., Fallick A. E., Filippov M. M. et al.* Petroleum surface oil seeps from a Paleoproterozoic petrified giant oilfield // *Terra Nova*. 2009. Vol. 21. P. 119–126.
- Natkaniec I., Sheka E. F., Druzbicki K. et al.* IINS and DFT studies of vibrational spectra of water retained in graphene oxide // *Abstracts of DMM-II*. University of Glasgow. 2013. P. 31.
- Pan S., Aksay I. A.* Factors controlling the size of graphene oxide sheets produced via the graphite oxide route // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5. P. 4073–4083.
- Pimental M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. et al.* Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2007. Vol. 9. P. 1276–1290.
- Razbirin B. S., Rozhkova N. N., Sheka E. F. et al.* Fractals of graphene quantum dots in photoluminescence of shungite // *ЖЭТФ*. 2014. Vol. 145. P. 838–850.
- Rozhkov S. P., Sukhanova G. A., Borisova A. G. et al.* Effects of carbon nanoparticles on protein thermostability revealed by DSC and ESR spin-labelling methods // *Ann. World Conf. Carbon Biarritz, France, 2009*. P. 201.
- Rozhkova N. N., Griбанov A. V., Khodorkovskii M. A.* Water mediated modification of structure and physical chemical properties of nanocarbons // *Diamond Relat. Mater*. 2007. Vol. 16. 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 ultradisperse diamond and shungite nanocarbon elements // *Pure Appl. Chem*. 2009. Vol. 81. P. 2093–2105.
- Rozhkova N. N., Emel'yanova G. I., Gorlenko L. E. et al.* Structural and physico-chemical characteristics of shungite nanocarbon as revealed through modification // *Smart Nanocomposites*. 2010. Vol. 1. P. 71–90.
- Sheka E. F., Chernozatonskii L. A.* Chemical reactivity and magnetism of graphene // *Int. J. Quant. Chem*. 2010. Vol. 110. P. 1938–1946.
- Sheka E. F.* *Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics*. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, 2011. 313 p.
- Sheka E. F.* Computational strategy for graphene: Insight from odd electrons correlation // *Int. J. Quant. Chem*. 2012. Vol. 112. P. 3076–3090.
- Sheka E. F., Popova N. A.* Odd-electron molecular theory of the graphene hydrogenation // *J. Mol. Mod*. 2012. Vol. 18. P. 3751–3768.
- Sheka E. F., Popova N. A.* Molecular theory of graphene oxide // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2013. Vol. 15. P. 13304–13322.
- Sheka E. F.* Molecular theory of graphene chemical modification. arXiv:1406.1703v1 [cond-mat. mtrlsci] 2014.
- Sheka E. F., Rozhkova N. N.* Shungite as the natural pantry of nanoscale reduced graphene oxide // *Int. Journ. Smart Nano Mat*. 2014. Vol. 5. P. 1–16
- Sheka E. F., Rozhkova N. N., Natkaniec I., Holderna-Natkaniec K.* Inelastic neutron scattering study of reduced graphene oxide of natural origin // *Письма ЖЭТФ*. 2014a. Vol. 99. P. 754–759.
- Sheka E. F., Rozhkova N. N., Holderna-Natkaniec K., Natkaniec I.* Nanoscale reduced-graphene-oxide origin

of shungite in light of neutron scattering // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 20146. Vol. 5, no. 5. P. 659–676.

Singh V., Jounq D., Zhai L. et al. Graphene based materials: Past, present and future // *Prog. Mat. Sci.* 2011. Vol. 56. P. 1178–1271.

## References

Filippov M. M. Shungitonosnyye porodnyye Onegzhskoi struktury [Shungite-bearing rocks of the Onega structure]. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2002. 280 p.

Golubev A. I., Romashkin A. E., Rychanchik D. V. Svyaz' uglerodonakopleniya s osnovnym vulkanizmom v paleoproterozoe Karelii (yatuliisko-lyudikovskii perekhod) [Relation of carbon accumulation to Palaeoproterozoic basic volcanism in Karelia (Jatulian-Ludicovian transition)]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii* [Geology and useful minerals of Karelia]. 2010. Iss. 13. P. 73–79.

Goryunov A. S., Borisova A. G., Kolodei V. A., Rozhkov S. P. Spektroskopiya kombinatsionnogo rasseyaniya biokon'yugatov syvorotochnogo al'bmina i shungitovogo nanougleroda [Raman spectroscopy of bioconjugates of bovine serum albumin and shungite nanocarbon]. *Trudy KarNTs RAN* [Transactions of KarRC of RAS]. 2012. No. 2. P. 154–158.

Ivanovskii A. L. Grafenovye i grafenopodobnye materialy [Graphene and graphene-like materials]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews]. 2012. Vol. 81, iss. 7. P. 571–605.

Kamanina N. V., Serov S. V., Shurpo N. A., Rozhkova N. N. Svetoinducirovannoe izmenenie pokazatelya prelomleniya v nanostrukturirovannykh poliimidnykh sistemakh s shungitami [Photoinduced changes in refractive index of nanostructured shungite-containing polyimide systems]. *Pis'ma v ZhTF* [Technical Physics Letters]. 2011. Vol. 37, iss. 20. P. 16–22.

Kholodkevich S. V., Poborchii V. V. Spektry KRS i prirodnyye povyshennoi stabil'nosti estestvennogo steklogugleroda i shungitov [Raman spectra and enhanced stability of natural glassy carbon of shungites]. *Pis'ma v ZhTF* [Technical Physics Letters]. 1994. Vol. 20, iss. 3. P. 22–25.

Kovalevskii V. V. Strukturnoe sostoyanie shungitovogo ugleroda [Structural state of carbon in shungite]. *Zh. neorg. khim.* [Russ. J. Inorg. Chem.]. 1994. Vol. 39, no. 1. P. 31–35.

Rozhkov C. P., Rozhkova N. N., Sukhanova G. A., Borisova A. G., Goryunov A. S. Vzaimodeistvie uglerodnykh nanochastits s belkovymi molekulami po dannym DSK [DSC data on interaction of carbon nanoparticles with protein molecules]. *Nanochastitsy v kondensirovannykh sredakh: sb. nauchnykh statei* [Nanoparticles in condensed media. Collect. sci. papers]. Ed. P. A. Vityaz'. Minsk: BGU, 2008. P. 134–139.

Rozhkova N. N., Emel'yanova G. I., Gorlenko L. E., Lunin V. V. Shungit i ego modifitsirovanie [Shungite and its modification]. *ZhVKhO im. D. I. Mendeleeva* [Mendeleev Chem. J.]. 2004. Vol. XLVIII, no. 5. P. 107–115.

Rozhkova N. N., Emel'yanova G. I., Gorlenko L. E., Gribanov A. V., Lunin V. V. Ot ustoychivoi vodnoi dispersii nanochastits ugleroda k klasteram metastabil'nogo ugleroda shungitov [From stable

Zhu Y., Murali S., Cai W. et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 3906–3924.

Поступила в редакцию 27.10.2015

aqueous dispersion of carbon nanoparticles to the clusters of metastable shungite carbon]. *Fizika i khimiya stekla* [Glass Physics and Chemistry]. 2011. Vol. 37, no. 6. P. 853–859.

Rozhkova N. N. Nanouglerod shungitov [The nanocarbon of shungites]. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2011. 100 p.

Rozhkova N. N. Agregatsiya i stabilizatsiya nanochastits ugleroda shungitov [Aggregation and stabilization of shungite carbon nanoparticles]. *Ekologicheskaya khimiya* [Ecological Chemistry]. 2012. No. 4. P. 240–251.

Shmidt F. K. Fraktaly v fizicheskoi khimii geterogennykh sistem i protsessov [Fractals in the physical chemistry of heterogeneous systems and processes]. Irkutsk: Irkutskii universitet, 2000. 147 p.

Acik M., Mattevi C., Gong C., Lee G., Cho K., Chhowalla M., Chabal Y. J. The role of intercalated water in multilayered graphene oxide. *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. P. 5861–5868.

Amara A. B. H. X-ray diffraction, infrared and TGA/DTG analysis of hydrated nacrite. *Clay Minerals*. 1997. Vol. 32. P. 463–470.

Avdeev M. V., Tropin T. V., Aksenov V. L., Rosta L., Garamus V. M., Rozhkova N. N. Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering. *Carbon*. 2006. Vol. 44. P. 954–961.

Belousova I. M., Videnichev D. A., Kislyakov I. M., Krisko T. K., Rozhkova N. N., Rozhkov S. S. Comparative studies of optical limiting in fullerene and shungite nanocarbon aqueous dispersions. *Optical Materials Express*. 2015. Vol. 5, no. 1. P. 169–175.

Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T., Yu G., Hurt R. H., Koratkar N. All in the graphene family – a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*. 2013. Vol. 65. P. 1–6.

Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 22328–22338.

Buseck P. R., Galdobina L. P., Kovalevskii V. V., Rozhkova N. N., Valley J. W., Zaidenberg A. Z. Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia. *Canadian Mineralogist*. 1997. Vol. 35, no. 6. P. 1363–78.

Chen W., Zhu Z., Li S., Chen C., Yan L. Efficient preparation of highly hydrogenated graphene and its application as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *Nanoscale*. 2012. Vol. 4. P. 2124–2129.

Diessel C. F. K., Offler R. Change in physical properties of coalified and graphitized phytoclasts with grade of metamorphism. *Neues. Jahrb. Mineral Monatsh H*. 1975. Vol. 1. P. 11–26.

Dimiev A. M., Alemany L. B., Tour J. M. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano*. 2013. Vol. 7. P. 576–584.

- Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 228–240.
- Elias D. C., Nair R. R., Mohiuddin T. M. G., Morozov S. V., Blake P., Halsall M. P., Ferrari A. C., Boukhvalov D. W., Katsnelson M. I., Geim A. K., Novoselov K. S. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for grapheme. *Science.* 2009. Vol. 323. P. 610–613.
- Gouyet J.-F. *Physics and Fractal Structures.* Paris; New York: Masson Springer, 1996.
- Hoffmann R. Small but strong lessons from chemistry for nanoscience. *Ang. Chem. Int. Ed.* 2013. Vol. 52. P. 93–103.
- Hui W., Yun H. H. Effect of oxygen content on structures of graphite oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. Vol. 50. P. 6132–6137.
- Kamanina N. V., Serov S. V., Shurpo N. A., Likhomanova S. V., Timonin D. N., Kuzhakov P. V., Rozhkova N. N., Kityk I. V., Plucinski K. J., Uskokovic D. P. Polyimide-fullerene nanostructured materials for nonlinear optics and solar energy applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2012. Vol. 23. P. 1538–1542.
- Kovalevski V. V., Rozhkova N. N., Zaidenberg A. Z., Yermolin A. N. Fullerene-like structures in shungite and their physical properties. *Mol. Mat.* 1994. Vol. 4. P. 77–80.
- Kuila T., Bose S., Mishra A. K., Khanra P., Kim N. H., Lee J. H. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Prog. Mat. Sci.* 2012. Vol. 57. P. 1061–1105.
- Kwiecińska B., Petersen H. I. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification – ICCP system. *Int. J. Coal. Geol.* 2004. Vol. 57. P. 99–116.
- Landis C. A. Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contrib. Mineral Petrol.* 1971. Vol. 30. P. 34–45.
- Li L., Wu G., Yang G., Peng J., Zhao J., Zhu J.-J. Focusing on luminescent grapheme quantum dots: current status and future perspectives. *Nanoscale.* 2013. Vol. 5. P. 4015–4039.
- Liao K.-H., Mittal A., Bose S., Leighton C., Mkhoyan K. A., Macosko C. W. Aqueous only route toward graphene from graphite oxide. *ACS Nano.* 2011. Vol. 5. P. 1253–1258.
- Melezhib V. A., Fallick A. E., Filippov M. M., Lepland A., Rychanchik D. V., Deines Y. E., Medvedev P. V., Romashkin A. E., Strauss H. Petroleum surface oil seeps from a Paleoproterozoic petrified giant oilfield. *Terra Nova.* 2009. Vol. 21. P. 119–126.
- Natkaniec I., Sheka E. F., Druzbicki K., Holderna-Natkaniec K., Gubin S. P., Buslaeva E. Yu., Tkachev S. V. IINS and DFT studies of vibrational spectra of water retained in graphene oxide. Abstracts of DMM-II. University of Glasgow. 2013. P. 31.
- Pan S., Aksay I. A. Factors controlling the size of graphene oxide sheets produced via the graphite oxide route. *ACS Nano.* 2011. Vol. 5. P. 4073–4083.
- Pimental M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. A., Jorio A., Sato R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 1276–1290.
- Razbirin B. S., Rozhkova N. N., Sheka E. F., Nelson D. K., Starukhin A. N. Fractals of graphene quantum dots in photoluminescence of shungite. *ZhETF.* 2014. Vol. 145. P. 838–850.
- Rozhkov S. P., Sukhanova G. A., Borisova A. G., Rozhkova N. N., Goryunov A. S. Effects of carbon nanoparticles on protein thermostability revealed by DSC and ESR spin-labelling methods. *Ann. World Conf. Carbon Biarritz, France, 2009.* P. 201.
- Rozhkova N. N., Gribanov A. V., Khodorkovskii M. A. Water mediated modification of structure and physical chemical properties of nanocarbons. *Diamond Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. P. 2104–2108.
- Rozhkova N. N., Gorlenko L. E., Emel'yanova G. I., Korobov M. V., Lunin V. V., Osawa E. The effect of ozone on the structure and physico-chemical properties of ultradisperse diamond and shungite nanocarbon elements. *Pure Appl. Chem.* 2009. Vol. 81. 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. Vol. 1. P. 71–90.
- Sheka E. F., Chernozatonskii L. A. Chemical reactivity and magnetism of grapheme. *Int. J. Quant. Chem.* 2010. Vol. 110. P. 1938–1946.
- Sheka E. F. Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, 2011. 313 p.
- Sheka E. F. Computational strategy for graphene: Insight from odd electrons correlation. *Int. J. Quant. Chem.* 2012. Vol. 112. P. 3076–3090.
- Sheka E. F., Popova N. A. Odd-electron molecular theory of the graphene hydrogenation. *J. Mol. Mod.* 2012. Vol. 18. P. 3751–3768.
- Sheka E. F., Popova N. A. Molecular theory of graphene oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15. P. 13304–13322.
- Sheka E. F. Molecular theory of graphene chemical modification. arXiv:1406.1703v1 [cond-mat. mtrl-sc] 2014.
- Sheka E. F., Rozhkova N. N. Shungite as the natural pantry of nanoscale reduced graphene oxide. *Int. Journ. Smart Nano Mat.* 2014. Vol. 5. P. 1–16
- Sheka E. F., Rozhkova N. N., Natkaniec I., Holderna-Natkaniec K. Inelastic neutron scattering study of reduced graphene oxide of natural origin. *ZhETF.* 2014a. Vol. 99. P. 754–759.
- Sheka E. F., Rozhkova N. N., Holderna-Natkaniec K., Natkaniec I. Nanoscale reduced-graphene-oxide origin of shungite in light of neutron scattering. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2014b. Vol. 5, no. 5. P. 659–676.
- Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S. I., Seal S. Graphene based materials: Past, present and future. *Prog. Mat. Sci.* 2011. Vol. 56. P. 1178–1271.
- Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., Ruoff R. S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 3906–3924.

Received October 27, 2015

## **СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:**

### **Шека Елена Федоровна**

д. ф.-м. н., проф.  
Российский университет дружбы народов  
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, Россия, 117198  
эл. почта: sheka@icp.ac.ru  
тел.: +79032959217

### **Рожкова Наталья Николаевна**

зав. лабораторией физико-химических исследований  
нанюглеродных материалов, д. х. н.  
Институт геологии Карельского научного центра РАН  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185910  
эл. почта: rozhkova@krc.karelia.ru  
тел.: (8142) 780189

## **CONTRIBUTORS:**

### **Sheka, Elena**

Peoples' Friendship University of Russia  
6 Miklukho-Maklaya St., 117198 Moscow, Russia  
e-mail: sheka@icp.ac.ru  
tel.: +79032959217

### **Rozhkova, Natalia**

Institute of Geology, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk,  
Karelia, Russia  
e-mail: rozhkova@krc.karelia.ru  
tel.: (8142) 780189