

21. Zotova A. S., Kandrashina E. A., Ivliev A. D. Evaluation Methods Basis of Strategy Development Effectiveness of the Enterprise. *The International Journal of Environmental and Science Education (IJESE)*. 2016, September 13. P. 6715–6725. Article Number: ije. 2016. 504.

УДК 549.02

Косарева Маргарита Александровна

кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии Уральского федерального университета им. Б. Н. Ельцина, Екатеринбург (РФ).
E-mail: eanik1311@mail.ru

Байкова Людмила Александровна

кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии Уральского федерального университета им. Б. Н. Ельцина, Екатеринбург (РФ).
E-mail: eanik1311@mail.ru

Никоненко Евгения Алексеевна

кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии Уральского федерального университета им. Б. Н. Ельцина, Екатеринбург (РФ).
E-mail: eanik1311@mail.ru

Габдуллин Альфред Нафитович

ассистент кафедры общей химии Уральского федерального университета им. Б. Н. Ельцина, Екатеринбург (РФ).
E-mail: gan1105@mail.ru

**НАНОТЕХНОЛОГИИ В ОБРАЗОВАНИИ:
АЛЛОТРОПНЫЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА
В СОСТАВЕ ШУНГИТА**

Аннотация. Цель работы – показать на основе результатов последних исследований в области нанохимии возможности обновления учебной программы дисциплины «Химия», предназначенной для подготовки инженеров химических специальностей высших учебных заведений. Статья адресована научным работникам и преподавателям, развивающим конкретные области науки, студентам и аспирантам, которые решили посвятить себя новой перспективной науке XXI века.

Методы и методология. Произведен анализ работ, касающихся метода комбинационного рассеяния (КР), знакомство с которым, равно как с методом ИК (инфракрасной) спектроскопии, при расшифровке полученных экспери-

ментальных данных необходимо магистрантам, занимающимся синтезом новых наноматериалов на основе углерода. В исследовании свойств и состава шунгита Зажогинского месторождения – уникального природного минерала, содержащего наночистоты и являющегося эффективным сорбентом, применяющимся для очистки питьевой воды, использовался физико-химический анализ (эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой, КР- и ИК-спектроскопия).

Результаты и научная новизна. При обработке шунгита толуолом было выделено желто-белое смолистое вещество, которое, согласно данным ИК-спектроскопии, является органическим веществом. На основании анализа данных КР-спектроскопии линию около 2700 см^{-1} предложено рассматривать как индикатор упорядоченности структуры. Разнообразие физико-химических и структурных свойств в соединении на основе шунгита позволяет говорить о химии фуллеренов и нанохимии как о новом перспективном направлении химии.

Практическая значимость. Описанные в работе сведения по КР-спектроскопии помогут магистрантам, молодым ученым и исследователям идентифицировать различные модификации углерода в синтезированных ими наноматериалах на основе углерода. Данные, полученные в ходе исследования, можно использовать для лабораторной работы «Определение наноконпонентов, составляющих шунгит, современными физико-химическими методами», включив ее в тему «Углерод» рабочей программы дисциплины «Химия». Материалы статьи могут также послужить отправной точкой для создания специального краткосрочного курса по изучению материалов группы углерода в системе повышения квалификации для работников предприятий, занимающихся переработкой шунгита.

Ключевые слова: нанотехнологии, нанохимия, шунгит, стеклоуглерод, КР-спектры, ИК-спектры, рабочая программа дисциплины «Химия».

DOI: 10.17853/1994-5639-2016-8-51-65

Статья поступила в редакцию 12.03.2016.

Принята в печать 11.08.2016.

Margarita A. Kosareva

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of General Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (RF).

E-mail: eanik1311@mail.ru

Ludmila A. Baikova

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of General Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (RF).

E-mail: eanik1311@mail.ru

Yevgeniya A. Nikonenko

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of General Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (RF).

E-mail: eanik1311@mail.ru

Alfred N. Gabdullin

Assistant, Department of General Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (RF).

E-mail: gan1105@mail.ru

NANOTECHNOLOGIES IN EDUCATION: ALLOTROPIC MODIFICATIONS OF CARBON AS A COMPONENT OF SHUNGITE

Abstract. *The aim of the investigation is to show the possibility of updating of the training program of the discipline «Chemistry» intended for training of engineers of chemical specialties of higher educational institutions on the basis of results of the last researches in the field of nanochemistry. The article is addressed to the scientists and teachers developing the specific fields of science, to students and graduate students who have decided to devote themselves to new perspective science of the 21st century.*

Methods. *The analysis of the works concerning the combinational scattering method (Raman spectroscopy) is made. Exposure to the combinational scattering method and the method of infrared spectroscopy is necessary for the undergraduates who are engaged in synthesis of new nanomaterials on the basis of carbon while deciding of the obtained experimental data. The physical and chemical analysis was used in the research to study the properties and structure of shungite of the Zazhoginsky field – the unique natural mineral containing nanoparticles and the effective sorbent applied to purification of drinking water (emission spectral analysis with inductively coupled plasma, Raman spectroscopy and Infrared spectroscopy).*

Results and scientific novelty. *When processing shungite with toluene, ochroleucous resinous substance was educed; this is an organic substance according to data of IR-spectroscopy. On the basis of the analysis of data of Raman-spectroscopy, the line about 2700 cm⁻¹ is offered to consider as the indicator of crystallinity. A variety of physical and chemical and structural properties in connection on the basis of shungite allows us to speak about chemistry of fullerenes and nanochemistry as the new perspective direction of chemistry.*

Practical significance. *Described data on Raman-spectroscopy will help undergraduates, young scientists and researchers to identify various modifications of carbon in the nanomaterials synthesized by them on the basis of carbon. The data received during the research can be used for laboratory work «Determination of shungit nanocomponents through modern physical and chemical methods», ha-*

ving included it in the subject «Carbon» of the program of discipline «Chemistry». The materials of the article can also serve as a starting point for creation of a special short-term course on studying of materials of group of carbon in the system of advanced training for employees of the entities who are engaged in shungite processing.

Keywords: nanotechnologies, nanochemistry, shungite, glassy carbon, Raman spectra, IR spectra, training program of the discipline «Chemistry».

DOI: 10.17853/1994-5639-2016-8-51-65

The article was submitted on 12.03.2016.

The article was accepted for publication on 11.08.2016.

В эпоху наноматериалов и нанотехнологий специалисту, занятому в промышленной сфере, нужно быть теоретически подготовленным к поиску новых направлений синтеза и получению новых наночастиц с уникальными заданными свойствами.

Нанохимия – область науки, связанная с получением и изучением физико-химических свойств частиц, имеющих размер несколько нанометров. Она введена в университетскую программу для студентов, обучающихся по направлению «Химия». Особое внимание в программе уделяется специфике получения и химическим превращениям атомов, кластеров и наночастиц, например углерода. Однако на настоящее время недостаточно исследованы природные материалы, в частности такие, как шунгит, содержащий наночастицы.

Сегодня установлено большое количество новых модификаций углерода с sp -, sp^2 -, sp^3 - типом гибридизации (например, фуллерены, графены), обладающих уникальными свойствами. Для идентификации различных аллотропных состояний углерода наиболее приемлемым является метод комбинационного рассеяния (КР). Знакомство с основами метода КР и расшифровкой полученных экспериментальных данных необходимо магистрантам, занимающимся синтезом новых наноматериалов на основе углерода.

Кроме того, одна из наиболее острых проблем в современном мире – очистка питьевой воды. Известно, что эффективным сорбентом является все тот же природный минерал – шунгит. Знания о свойствах подобных природных материалов требуются для повышения компетенции в области охраны природы и водных ресурсов как преподавателей химических специальностей университетов, так и будущих специалистов экологического направления.

Уникальные свойства шунгита обусловлены его структурой и сложным минеральным составом. Из-за необычных физико-химических свойств шунгиты применяют в металлургии, в частности при выплавке литейных чугунов. В больших количествах шунгиты используют в качестве активного наполнителя широкого класса композиционных материалов для придания им

новых качеств: повышенной износостойкости, электропроводности. На основе шунгита разработаны промышленные технологии радиоэкранирующих материалов, которые находят применение и в здравоохранении. В ряде химических производств он применяется как катализатор. Найденные в нем нанобъекты семейства фуллеренов [10, 12] позволяют в дальнейшем определить перспективные отрасли применения шунгитовых пород.

Месторождения шунгита имеются только в России и Казахстане. Объектом нашего исследования стал шунгит Зажогинского месторождения.

Шунгитовую породу дробили, измельчали и отбирали фракцию с размером зерен менее 0,1 мм. Элементный состав порошка шунгита определен эмиссионным спектральным анализом с индуктивно-связанной плазмой на приборе «Optima 4300 DV» фирмы «Perkin Elmer» США. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии предполагает перевод анализируемого образца в раствор, который затем распыляется в мелкодисперсный аэрозоль и вводится в аргоновую плазму, где атомируется при температуре 8000 К. Точность определения – до 0,5% от измеряемой величины; пределы обнаружения в растворах $10\text{--}10^{-4}$ мг/л для разных элементов.

Спектры КР были получены на современном сертифицированном приборе, рамановском микроскопе – спектрометре «U1000» («Renishaw», Англия), который позволяет определять вещественный состав и молекулярную структуру исследуемого объекта. В качестве возбуждающих источников света использовался лазер с длиной волны 532 нм. Микроскоп дает возможность регистрировать спектры КР для объектов размером менее 1 мкм и обладает абсолютной чувствительностью до 10^{-12} г.

Элементный состав порошка шунгита, выявленный посредством эмиссионного спектрального анализа, представлен в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав шунгитовой породы

Анализ № пп	Определя- емый пара- метр	Результат анализа, % масс.	Анализ № пп	Определя- емый пара- метр	Результат анализа, % масс.
1	2	3	4	5	6
1	Ag	<0,0002	19	Mo	0,0011
2	Al	1,5400	20	Na	0,2193
3	As	0,0060	21	Ni	0,0176
4	B	0,0030	22	P	0,0567
5	Ba	0,0179	23	Pb	0,0209
6	Be	<0,00002	24	Re	<0,0005
7	Bi	<0,003	25	S	1,2980
8	Ca	0,1651	26	Sb	<0,006

1	2	3	4	5	6
9	Cd	0,0014	27	Se	<0,007
10	Co	0,0016	28	Si	5,9800
11	Cr	0,0142	29	Sn	<0,001
12	Cu	0,0285	30	Sr	0,0007
13	Fe	1,8060	31	Ti	0,0231
14	Hg	<0,003	32	V	0,0150
15	K	1,2310	33	W	0,0021
16	Li	0,0009	34	Zn	0,0319
17	Mg	0,6424	35	Zr	<0,00009
18	Mn	0,0111			

Примечание. Жирным шрифтом выделены наиболее существенные элементы шунгитовой породы.

Из табл. 1 следует, что в состав шунгита, кроме углерода, входит кремний (5,98%), железо (1,806%), алюминий (1,54%), калий (1,231%), сера (1,298%). Количество других элементов незначительно.

Шунгит имеет сложное строение, состоит из массы глобул, содержащих пакеты плавно изогнутых углеродных слоев, охватывающих нанопоры, в которых, возможно, содержится органическая составляющая. Для ее обнаружения был проведен эксперимент. Шунгит обрабатывали толуолом при длительном кипячении смеси. В результате был выделен черный порошок и смолистое вещество бело-желтого цвета. Для идентификации полученных соединений были сняты спектры КР, представленные на рис. 1.

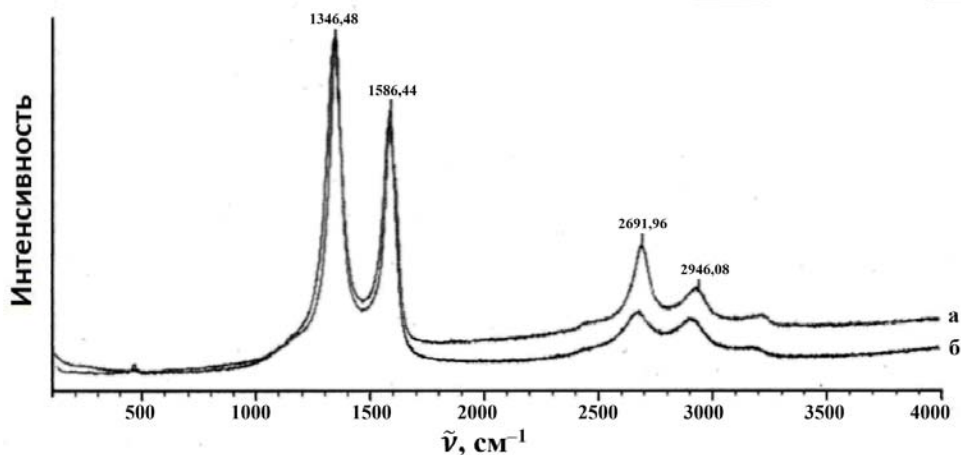


Рис. 1. Спектры КР шунгита (а) и выделенного толуолом из шунгита порошка (б)

В спектре наблюдаются 4 линии: 1346, 1586, 2692 и 2946 см^{-1} . Положение, контур и интенсивность этих линии свидетельствуют о структурной идентичности шунгитового углерода со стекловидным углеродом [16].

Так как стеклоуглерод был получен искусственным путем и его свойства изучены многими авторами [5, 8, 11, 15], то целесообразно было проанализировать имеющиеся сведения по спектрам КР. Стеклоуглерод – углеродный материал, характеризующийся прочными ковалентными связями между атомами углерода, что обеспечивает его высокие прочностные характеристики [3].

Кристаллические формы углерода можно различить на основе спектров комбинационного рассеяния (КР). В настоящее время спектры КР широко используют для идентификации углеводородов [1, 16–19]. В спектре КР стеклоуглерода основными являются линии с частотами ~ 1350 и 1560 см^{-1} , которые обозначаются как полосы D и G соответственно [2, 15]. В этих спектрах наиболее сложной для интерпретации является линия D. Согласно исследованию А. В. Баранова, А. Н. Бехтерева, Я. С. Бобович и В. И. Петрова, ряд закономерностей в спектрах КР графитов объясняется на основе учета резонансного характера линий КР [2]. При сравнении спектров КР графита и стеклоуглерода установлено, что положение линии D зависит от длины волны возбуждающего света. Этот факт объясняется различием силовых постоянных в глубине и на поверхности образца. Обнаруженное существенное отклонение от линии D привело к необходимости учета резонансных свойств этой линии, в то время как для линии G (1560 см^{-1}) признаки резонанса отсутствуют.

В работе Вяткина Г. П., Байтингера Е. М., Песина Л. А. представлены физические параметры образцов стеклоуглерода, рассчитанные на основе экспериментальных данных ИК- (инфракрасных) и КР-спектров в рамках оптической модели, и дана современная интерпретация полос поглощения КР [5]. Предполагается, что в области $3050, 2850 \text{ см}^{-1}$ зарегистрированные полосы поглощения обусловлены поглощением атомами водорода, которые хемосорбированы на фрагментах ароматического и алифатического типов углеродных структур [4, 18]. Асимптотики в спектре в области 3220 и 2740 см^{-1} интерпретируют проявлением фононного спектра второго порядка. Указано, что интенсивность этих полос увеличивается синфазно с интенсивностью максимумов при 1340 и 1570 см^{-1} .

Многие исследователи [5, 8, 11, 14] отмечают, что структура стеклоуглерода обладает многочисленными микро- и макроструктурными искажениями, которые формируют электронный и фононный спектр конденсированного углерода. К наиболее распространенным дефектам относят дефекты по Шотке, связанные с разрывом углеродных связей и образова-

нием дефектных мест, что приводит к деформации углов и длин связей, перераспределению электрического заряда и образованию локализованных электронных состояний. Отмечается, что, наряду с вакансиями в процессе структурных превращений, дефекты образуются за счет примесей, внедренных в графеновые мотивы или межслоевое пространство. Проведенные спектроскопические исследования интеркалированных и имплантированных соединений показали важную роль данных дефектов в формировании электронного и фононного спектра несовершенных графитов [13, 14]. Считается, что в качестве основных примесей стеклоуглерода можно рассматривать незначительное количество водорода, кислорода, серы и азота (доли процентов), содержание которых уменьшается с увеличением температуры обработки [9, 11].

Однако, несмотря на высокие температуры получения разных форм углерода из органического сырья, его выход не достигает 100%. Наличие инородных органических молекул в исходном сырье (примесей) может являться одной из причин некоторых дефектов структуры.

Известно, что содержание примесей в стеклоуглероде выше, чем в графите [7]. С помощью метода КР удастся обнаружить и количественно определить вещества, содержание которых в смеси не меньше 0,5–1,0%

Таким образом, если принять, что в стеклоуглероде имеется органическая примесь, то возможен другой взгляд на интерпретацию некоторых полос спектра КР, в частности, на линию D.

Можно предположить, что в стеклоуглероде содержатся примеси как исходного сырья, так и промежуточных продуктов реакции. В них углерод находится в sp^3 - и sp^2 -гибридизации, поэтому линии поглощения примеси будут принадлежать к области линии D.

Отметим, что положение полос в спектрах КР стеклоуглерода, приведенных в разных литературных источниках, отличается в связи с разной длиной волны возбуждающего света, используемой в спектрометре. Например, в работе Ю. П. Кудрявцева, С. Е. Евсюкова, М. Б. Гусевой и других спектр КР карбина зарегистрирован на спектрофотометре с использованием разной длины волны возбуждающего света [6]. Результаты этого исследования представлены в виде графика (рис. 2). Рассмотрена линия G (1560 см^{-1}) для соединения sp^2 -гибридизации.

Приведенные на рис. 2 данные позволяют оценить положение интересующих нас полос при использовании другой волны возбуждающего света (в примере 532 нм). Естественно, что значение линии G индивидуально для каждой кристаллической формы углерода с определенным видом гибридизации.

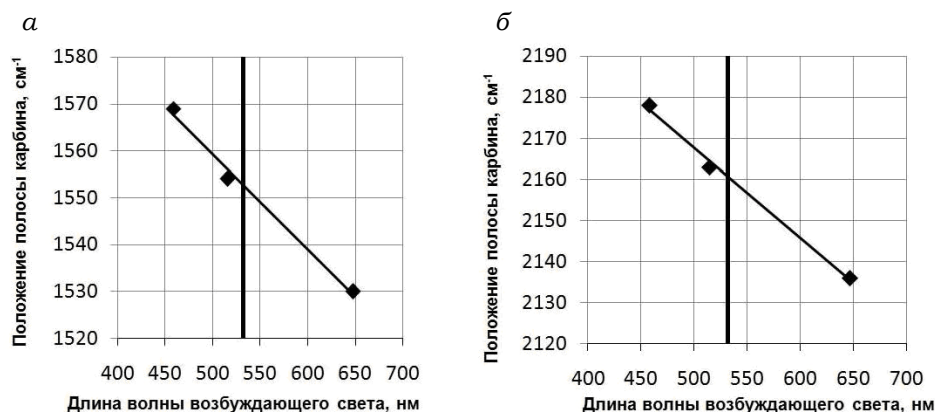


Рис. 2. Зависимость положения полос карбина в спектрах КР от длины волны возбуждающего света:
а – область 1520–1580 cm^{-1} ; б – область 2120–2190 cm^{-1}

Анализ экспериментального материала дает возможность определить линии, которые возникают в спектре за счет примесей. Например, при наличии примесей алканов и алкенов появятся полосы в спектрах ИК и КР в области 1300–1470 cm^{-1} , т. е. в области линии D.

Стеклоуглерод обычно получают из синтетических смол, целлюлозы, соединений, содержащих связи C=C и C–C или только C–C. Рассмотрим стеклоуглерод, полученный пиролизом фурфурола-фенолформальдегидной смолы с последующей термообработкой в вакууме при температуре от 1500 °C (марка СУ-1500) до 3000 °C (марка СУ-3000) [2]. КР-спектры зафиксированы при длине волны возбуждающего света 488 нм. В КР-спектре стеклоуглерода появляется линия около 1350 cm^{-1} . Так как для синтеза стеклоуглерода марок СУ-1500 и СУ-3000 использовалось одно и то же сырье, спектры снимались при одинаковой длине волны возбуждающего света, то естественно, что линия D должна иметь приблизительно одинаковые значения: 1355 cm^{-1} (СУ-1500), 1357 cm^{-1} (СУ-2000), 1358 cm^{-1} (СУ-2700) и 1369 cm^{-1} (СУ-3000) (рис. 3). А. В. Баранов, А. Н. Бехтерев, Я. С. Бобович и В. И. Петров появление этой полосы связывают с «эффектом кристалличности», изменением размеров нанокристаллов [2]. Наибольший размер кристаллитов у образца марки СУ-3000, поэтому обертоном линии D (2700 cm^{-1}) наиболее интенсивен.

Однако возможен и другой подход к интерпретации линии в области 1350 cm^{-1} . По нашему мнению, появление линии D в спектре стеклоуглерода обусловлено загрязнением последнего примесью сырья. При обработке смолы с повышением температуры от 1500 °C до 3000 °C уменьшается количество примеси. Этот факт отражается в спектре КР уменьшением интенсивности линии D (рис. 3).

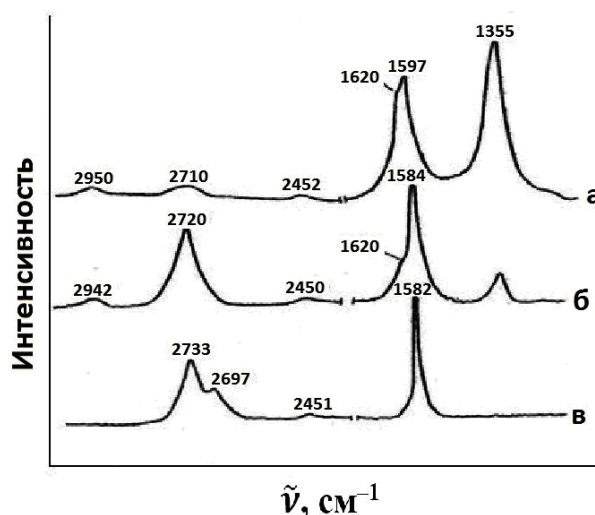


Рис. 3. Участки спектров КР образцов СУ-1500 (а), СУ-3000 (б) и МГ (квазимонокристаллический графит) (в) при излучении 488 нм (частоты линий указаны в см^{-1}) [2]

При исчезновении линии примеси 1350 см^{-1} (рис. 3, в) исчезает и обертона в области 2710 см^{-1} . Таким образом, из данных, размещенных на рис. 3, следует, что уменьшение примесей приводит к понижению интенсивности линии D и росту интенсивности линии 2710 см^{-1} . С нашей точки зрения, линия 2710 см^{-1} показывает степень упорядоченности структуры. В работе М. К. Казанкаповой, С. А. Ефремова, С. В. Нечипуренко, М. К. Наурызбаева для стеклоуглерода определено известное соотношение Кенига (отношение 1D/1G) равное 1,16, что соответствует графеновой плоскости 5 нм и характеризует степень графитизации углерода [13]. Для стеклоуглерода значение отношения 1D/1G найдено в интервале 2,8–5,0 нм [17]. Однако из рис. 3 следует, что не каждая марка стеклоуглерода соответствует соотношению Кенига. В данном случае оно находится в диапазоне как больше 1, так и меньше 1.

Рассмотрим спектр КР черного порошка, полученного нами из шунгита после обработки его толуолом (рис. 1, б). Наблюдаемая интенсивная полоса валентных колебаний с волновым числом 1586 см^{-1} отражает состояние гибридизации атома углерода sp^2 и относится к колебаниям чистой двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в этиленовых углеводородах, а также колебаниям связи атомов углерода ароматического кольца. Интенсивность этой полосы используют для отличия ароматической молекулы от олефиновой, так как олефиновые угле-

водороды в этой области спектра не имеют интенсивных полос. В графитах обычно эту полосу называют «графитовая» полоса.

В спектре видно, что интенсивность полосы D (1346 см^{-1}) превышает интенсивность линии G (1586 см^{-1}), что свидетельствует о присутствии в структуре шунгита и выделенного из него стеклоуглерода углеродных атомов в состоянии, близком к sp^3 -гибридизации [4]. Для линии 1346 см^{-1} имеется обертон 2692 см^{-1} . В интервале частот $2600 - 3000\text{ см}^{-1}$ зафиксированы 2 линии при 2692 и 2946 см^{-1} . Однако интенсивность линии 2692 см^{-1} в спектре шунгита намного выше, чем в спектре стеклоуглерода. Это указывает на большую упорядоченность структуры шунгита по сравнению со стеклоуглеродом, в котором укладка бензольных колец более хаотична, что согласуется с мнением А. Н. Бехтерева и В. М. Золотарева [4].

После выпаривания толуола получена неоднородная по составу желто-белая смолистая масса. Для ее идентификации были сняты ИК-спектры (рис. 4). В ИК спектре этого вещества проявились полосы поглощения с максимумами при 2940 , 2900 , 1460 , 1370 см^{-1} , характеризующие валентные и деформационные колебания связей C–H. Следует отметить, что полоса с максимумом при 2940 см^{-1} может также появиться за счет колебаний C–C связей в кластерных циклических углеродсодержащих соединениях.

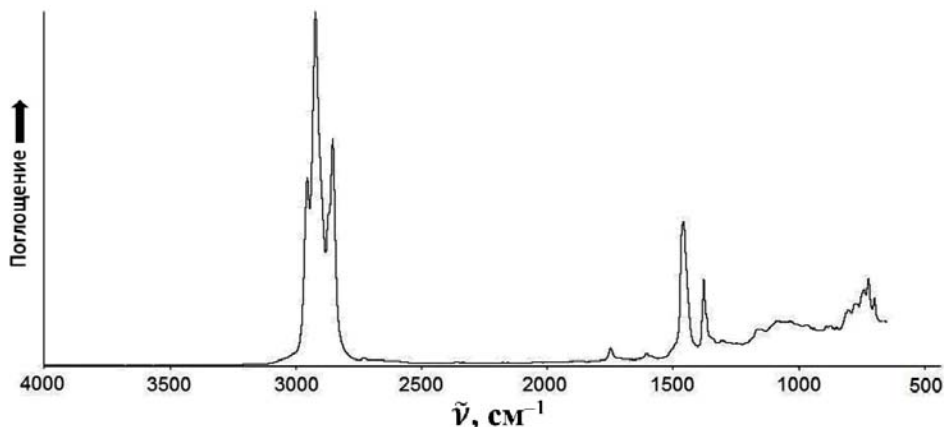


Рис. 4. ИК-спектр вещества, выделенного из шунгита при обработке толуолом

Пик поглощения малой интенсивности при 1750 см^{-1} , вероятно, является комбинацией полос сопряженных полиеновых C=C связей и тройной связи, т. е. эта полоса отвечает за колебания связей атомов углерода, находящихся в гибридации sp^2 и sp . Полоса 1610 см^{-1} принадлежит колебаниям C–C связей в ароматических соединениях. В интервале частот

900–600 см^{-1} наблюдается расщепление полосы на пять максимумов (800, 780, 740, 710, 690 см^{-1}), которые можно отнести к деформационным колебаниям С–Н связей органических соединений. Органическое вещество, выделенное из шунгита, по-видимому, находится в виде отдельной фазы между графитовыми слоями.

Выводы

Таким образом, ряд особенностей и закономерностей в спектрах шунгита, по нашему мнению, может быть объяснен «эффектом органической примеси». Экспериментальные данные подтверждают наше предположение. Мы предлагаем рассматривать полосу D как полосу, характеризующую также и примесь, а линию около 2700 см^{-1} – как индикатор упорядоченности структуры.

Приведенные в работе сведения по КР-спектроскопии позволят магистрантам, молодым ученым и исследователям идентифицировать различные модификации углерода в синтезированных ими наноматериалах на основе углерода.

Предпринятое нами исследование показало, что шунгит – это многокомпонентная система, имеющая пустоты и поры, которые могут быть заполнены органическими веществами. Сложность структуры данного минерала требует дальнейшего изучения.

Разнообразие физико-химических и структурных свойств в соединении на основе шунгита позволяет говорить о химии фуллеренов и нанохимии как о новом перспективном направлении химии.

Предлагаем включить в рабочую программу дисциплины «Химия» по теме «Углерод» лабораторную работу «Определение наноконпонентов, составляющих шунгит, современными физико-химическими методами» на основе материалов статьи.

Рекомендуем предприятиям по переработке шунгита организовать курсы по изучению материалов группы углерода.

Статья предназначена для научных работников и преподавателей, развивающих конкретные области науки, студентов и аспирантов, которые решили посвятить себя новой перспективной науке XXI века.

*Статья рекомендована к публикации
д-ром хим. наук, профес. Ин-та химии УрО РАН Г. В. Базуевым*

Литература

1. Багров И. В., Киселев И. М., Кисляков И. М., Стародубцев В. М. и др. Сравнительные исследования генерации синглетного кислорода фуллеренами, однослойными и многослойными углеродными нанотрубками в виде твердофазных пленочных покрытий // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118, № 3. С. 440–448.

2. Баранов А. В., Бехтерев А. Н., Бобович Я. С., Петров В. И. Интерпретация некоторых особенностей в спектрах комбинационного рассеяния графита и стеклоуглерода // *Оптика и спектроскопия*. 1987. Т. 62, № 5. С. 1036–1042.
3. Беленков Е. А., Али-Паша В. А. Структура 3Д-графита // *Кристаллография*. 2011. Т. 56, № 1. С. 107–112.
4. Бехтерев А. Н., Золотарев В. М. Оптические свойства и структура графитоподобных кристаллических и аморфных модификаций углерода // *Оптико-механическая промышленность*. 1986. № 12. С. 41–53.
5. Вяткин Г. П., Байтингер Е. М., Песин Л. А. Определение характера гибридизации валентных состояний углерода спектроскопическими методами. Челябинск: ЧПУ, 1996. 104 с.
6. Кудрявцев Ю. П., Евсюков С. Е., Гусева М. Б. и др. Карбин – третья аллотропная форма углерода // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 1993. № 3. С. 450–463.
7. Мармер Э. Н. Углеродистые материалы. Москва: Металлургия, 1972. 135 с.
8. Сладков А. М. Карбин – третья аллотропная форма углерода. Москва: Наука, 2003. 151 с.
9. Соседов В. П. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: справочник. Москва: Металлургия, 1975. 335 с.
10. Холодкевич С. В., Бехренев А. В., Донченко В. Н. и др. Выделение природных фуллеренов из шунгитов Карелии // *Доклады Академии наук*. 1993. Т. 330, № 3. С. 340–341.
11. Чиканова В. Д., Фиалков А. С. Стеклоуглерод: получение, свойства, применение // *Успехи химии*. 1971. Т. 40, № 5. С. 777–805.
12. Buseck P. R., Tsipurski S. J., Hettch R. Fullerenes from the geological environment // *Science*. 1992. Vol. 257. P. 215–217.
13. Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes // *Physics Reports*. 2005. Vol. 409. P. 47–99.
14. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured diamond-like carbon and nanodiamond // *Philosophical Transactions of the royal society. Lond. A*. 2004. Vol. 362. P. 2477–2512.
15. Haimann R. B., Evsyukov S. E., Kavan L. Carbyne and Carbynoid Structures. *Dobracht*. 1999.
16. Kazankapova M. K., Efremov S. A., Nechipurenko S. V., Nauryzbaev M. K. The study of physiko-chemical characteristics of shungite rocks from Kazakhstan and Russia with high-resolution physiko-chemical methods // *KazNU Bulletin. Chemical series*. 2013. № 4 (72). P. 43–48.
17. Krishnamoorthy Rajavel, Rajkumar Gomathi, Sellamuthu Manian, and Ramasamy Thangavelu Rajendra Kumar. In Vitro Bacterial Cytotoxicity of CNTs: Reactive Oxygen Species Mediate Cell Damage Edges over Direct Physical Puncturing // *Landmuir*. 2014. V. 30 (2). P. 592–601.
18. Piscanec S., Mauri F., Ferrari A. C., Lazzeri M., Robertson O. Ab initio resonant Raman spectra of diamond-like carbon // *Diamond Relat. Mater.* 2005. Vol. 14. P. 1078–1083.

19. Sivery A., Barras A., Boukherroub R., et al. Production rate and reactivity of singlet oxygen $^1O_2(^1\Delta_g)$ directly photoactivated at 1270 nm in lipid nanocapsulated dispersed in water // *Journal of Physical Chemistry. C*. 2014. V. 118. № 5. P. 2885–2887.

References

1. Bagrov I. V., Kiselev I. M., Kislyakov I. M., Starodubtsev V. M. Comparative studies of singlet oxygen generation by fullerenes, single layer and multilayer carbon nanotubes in the form of a solid film coatings. *Optika i spektroskopija*. [Optics and Spectroscopy]. 2015. V. 118, № 3. P. 440–448. (In Russian)
2. Baranov A. V., Bekhterev, A. N., Ya. s. Bobovich, V. I. Petrov. Interpretation of some singularities in Raman spectra of graphite and glassy carbon. *Optika i spektroskopija*. [Optics and Spectroscopy]. 1987. V. 62, № 5. P. 1036–1042. (In Russian)
3. Belenkov E. A., Ali Pasha V. A. The Structure of 3D graphite. *Kristallografija*. [Crystallography]. 2011. V. 56. № 1. P. 107–112. (In Russian)
4. Bekhterev A. N., Zolotarev, V. M. Optical properties and structure of graphite-like crystalline and amorphous modifications of carbon. *Optiko-mehanicheskaja promyshlennost'*. [Optical-Mechanical Industry]. 1986. № 12. P. 41–53. (In Russian)
5. Vyatkin G. P., Baitinger E. M., Pesin, L. A. Opredelenie haraktera gibridizacii valentnyh sostojanij ugleroda spektroskopicheskimi metodami. [Determination of the nature of hybridization of the valence states of carbon by spectroscopic methods]. Chel-yabinsk: Juzhno-Ural'skij gosudarstvennyj gumanitarno-pedagogicheskij universitet. [South Ural State Humanitarian Pedagogical University]. 1996. 104 p. (In Russian)
6. Kudryavtsev Y. P. and Evsyukov, S. E., Guseva M. B. Karbin – tret'ja allotropnaja forma ugleroda. [Carbine is the third allotropic form of carbon]. *Izvestija Akademii nauk. Serija himicheskaja*. [Bulletin of Academy of Sciences. Chemical Series]. 1993. № 3. P. 450–463. (In Russian)
7. Marmer E. N. Uglegrafitovye materialy. [Carbon-graphite materials]. Moscow: Publishing House Metallurgija. [Metallurgy]. 1972. 135 p. (In Russian)
8. Sladkov A. M. Karbin – tret'ja allotropnaja forma ugleroda. [Carbine is the third allotropic form of carbon]. Moscow: Publishing House Nauka. [Science]. 2003. 151 p. (In Russian)
9. Sosedov V. P. Svojstva konstruktivnyh materialov na osnove ugleroda. [Properties of structural materials based on carbon]. Moscow: Publishing House Metallurgija. [Metallurgy]. 1975. 335 p. (In Russian)
10. Kholodkevich S. V., Bekrenev A. V., Donchenko V. N. The inducing of natural fullerenes from shungit of Karelia. *Doklady Akademii nauk*. [Proceedings of Academy of Sciences]. 1993. V. 330. № 3. P. 340–341. (In Russian)
11. Chikunova V. D., Orris A. C. The glassy carbon: synthesis, properties, application. *Uspehi himii*. [Successes of Chemistry]. 1971. V. 40, № 5. P. 777–805. (In Russian)
12. Buseck P. R., Tsipurski S. J., Hettch R. Fullerenes from the geological environment. *Science*. 1992. Vol. 257. P. 215–217. (Translated from English)
13. Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*. 2005. Vol. 409. P. 47–99. (Translated from English)

14. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured diamond-like carbon and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the royal society. Lond. A*. 2004. Vol. 362. P. 2477–2512. (Translated from English)
15. Haimann R. B., Evsyukov S. E., Kavan L. Carbyne and Carbynoid Structures. Dobracht. 1999. (Translated from English)
16. Kazankapova M. K., Efremov S. A., Nechipurenko S. V., Nauryzbaev M. K. The study of physiko-chemical characteristics of shungite rocks from Kazakhstan and Russia with high-resolution physiko-chemical methods. *KazNU Bulletin. Chemical series*. 2013. № 4 (72). P. 43–48. (Translated from English)
17. Krishnamoorthy Rajavel, Rajkumar Gomathi, Sellamuthu Manian, and Ramasamy Thangavelu Rajendra Kumar. In Vitro Bacterial Cytotoxicity of CNTs: Reactive Oxygen Species Mediate Cell Damage Edges over Direct Physical Puncturing. *Landmuir*. 2014. V. 30 (2). P. 592–601. (Translated from English)
18. Piscanec S., Mauri F., Ferrari A. C., Lazzeri M., Robertson O. Ab initio resonant Raman spectra of diamond-like carbon. *Diamond Relat. Mater.* 2005. Vol. 14. P. 1078–1083. (Translated from English)
19. Sivery A., Barras A., Boukherroub R., et al. Production rate and reactivity of singlet oxygen $^1O_2(^1\Delta_g)$ directly photoactivated at 1270 nm in lipid nanocapsulated dispersed in water. *Journal of Physical Chemistry. C*. 2014. V. 118, № 5. P. 2885–2887. (Translated from English)