

УДК 678.643.425.033:620.193.8

**Строганов Виктор Федорович**

доктор химических наук, профессор

E-mail: [svf08@mail.ru](mailto:svf08@mail.ru)

**Сагадеев Евгений Владимирович**

доктор химических наук, профессор

E-mail: [sagadeev@list.ru](mailto:sagadeev@list.ru)

**Хузин Айрат Фаритович**

кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: [airat-khuzin2010@yandex.ru](mailto:airat-khuzin2010@yandex.ru)

**Потапова Людмила Ильинична**

кандидат химических наук, доцент

E-mail: [ludmilapo@mail.ru](mailto:ludmilapo@mail.ru)

**Вахитов Булат Рифкатович**

аспирант

E-mail: [vbrcorp@yandex.ru](mailto:vbrcorp@yandex.ru)

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

**Стоянов Олег Владиславович**

доктор технических наук, профессор

E-mail: [ov\\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru)

**Казанский национальный исследовательский технологический университет**

Адрес организации: 420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

**Сравнительный анализ влияния нанотрубок различной структуры и функциональности на биостойкость цементно-песчаных растворов**

**Аннотация**

*Постановка задачи.* Цель исследования - определение биостойкости наномодифицированных цементно-песчаных растворов.

*Результаты.* Основные результаты исследования состоят в проведении кинетических исследований по оценке биостойкости цементно-песчаных растворов модифицированных введением углеродных нанотрубок различной структуры и степени функциональности.

*Выводы.* Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что в результате проведенных исследований установлено, что степень функционализации нанотрубок не оказывает существенного влияния на увеличение прочностных характеристик цементно-песчаных растворов.

**Ключевые слова:** цементно-песчаный раствор, прочностные характеристики, углеродные нанотрубки, модельная среда.

**Введение**

Известно, что введение модифицирующих добавок в минеральные строительные материалы является одним из путей увеличения их технологических и эксплуатационных характеристик. Такими добавками, в частности, являются углеродные наноматериалы - фуллереноподобные структуры, представляющие собой молекулярные соединения, принадлежащие к классу аллотропных форм углерода, имеющие большой научный и практический интерес при создании новых видов строительных материалов с высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками. Среди наноматериалов особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ). УНТ представляют собой одно- или многослойные полые трубки из углерода, имеющие диаметр от одного до пятидесяти нанометров и длину до нескольких микрометров [1]. УНТ обладают уникальными свойствами, обусловленными упорядоченной структурой их нанофрагментов. В частности, УНТ абсолютно инертны по отношению к любым кислотам и щелочам и имеют высокие механические характеристики и большой модуль упругости [1]. Ввиду

того, что УНТ содержат в своем составе химические связи С-Х, они обеспечивают лучшее сцепление минерального вяжущего и заполнителя и, как следствие, могут рассматриваться как эффективное средство повышения физико-механических свойств минеральных строительных материалов. При равномерном распределении в строительных материалах УНТ могут активно воздействовать на динамику структурообразования и играть роль своеобразного армирующего связующего. УНТ могут являться центрами направленной кристаллизации при твердении цементного камня. Тем не менее, в литературе до сих пор не существует единого мнения об эффективности применения УНТ в качестве модификаторов минеральных строительных материалов [2-11]. Однако известно, что влияние УНТ на прочностные характеристики строительных материалов зависит от степени их функционализации [7-9]. В этой связи, в работе изучалось влияние на прочностные характеристики цементно-песчаных растворов (ЦПР) УНТ «Tuball», производства компании «OCSiAl» (рис. 1) и УНТ «Graphistrength», производства фирмы «Arkema» (рис. 2).

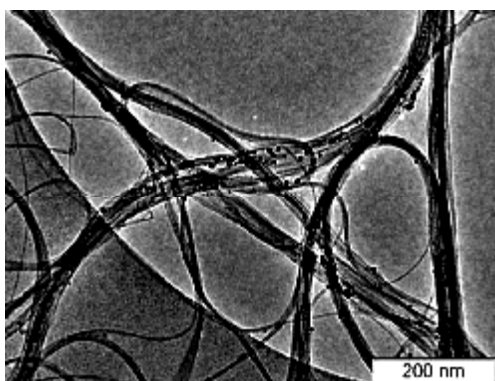


Рис. 1. УНТ «Tuball» под микроскопом (масштаб 200 нм)  
(<https://ocsial.com/ru/material-solutions/tuball>)

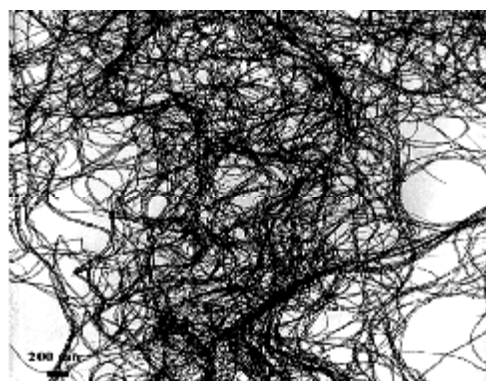


Рис. 2. УНТ «Graphistrength» под микроскопом ( $\cdot 5 \cdot 10^4$ )  
(<https://www.industrie-techno.com/nanotubes-de-carbone-le-marche-sera-plus-restreint-selon-arkema.23794>)

### Объекты и методы исследований

Исследуемые образцы ЦПР изготавливались размером 160×40×40 мм (балочки) на основе портландцементов М400 ЦЕМ II/A-II 32,5Н и М500 ЦЕМ I 42,5Н производства ООО «Ульяновскцемент», песка кварцевого фракции 0,5-0,25 мм, воды - бидистиллят, УНТ «Tuball» и «Graphistrength» - 0,005 % от массы цемента. Для более равномерного распределения УНТ обоих видов в структуре ЦПР использовался суперпластификатор «Remicrete SP 30 (FM)» фирмы «Schomburg» (1 % от массы цемента). Цемент и песок смешивали в соотношении 1:3. Водоцементное отношение (В/Ц) образцов ЦПР - 0,35.

ИК-спектральное исследование проводилось при стандартных условиях регистрации на спектрофотометре Perkin Elmer FT-IR Spectrometer model Spectrum 65 в области 4000-650  $\text{см}^{-1}$  с помощью приставки неполного внутреннего отражения (НПВО) Miracle ATR (кристалл ZnSe). Спектры сухих УНТ получали, плотно прижимая порошок к поверхности элемента, нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с кристаллом ZnSe.

### Обсуждение результатов

В продолжение ранее начатых исследований [12], нами моделировался процесс биоповреждения наномодифицированных ЦПР в слабоагрессивной среде лимонной кислоты с  $\text{pH} = 3$  (рекомендуемое в литературе значение для карбоновых кислот [13]) в течение восьми суток при температуре 40 °С. Изучение биостойкости образцов ЦПР проводилось в лабораторной кинетической установке, согласно [14].

Полученные результаты кинетических исследований для ЦПР с добавлением УНТ «Tuball» представлены на рис. 3-4.

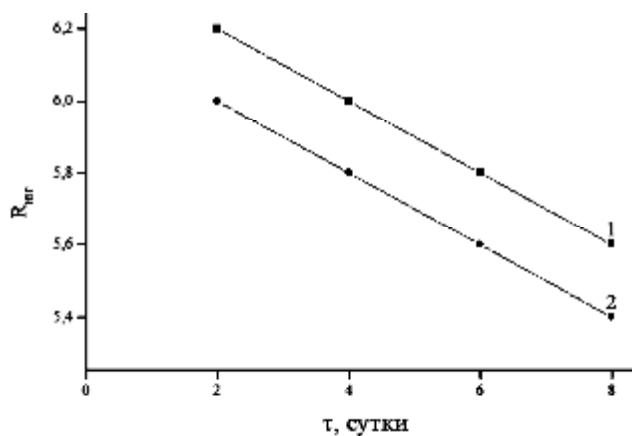


Рис. 3. Зависимость прочностных характеристик на изгиб образцов ЦПР с добавлением УНТ «Tuball» от времени экспозиции в модельной среде:  
 1 – ЦПР на основе портландцемента М500 ЦЕМ I 42,5 Н;  
 2 – ЦПР на основе портландцемента М400 ЦЕМ II/А-П 32,5 Н (иллюстрация авторов)

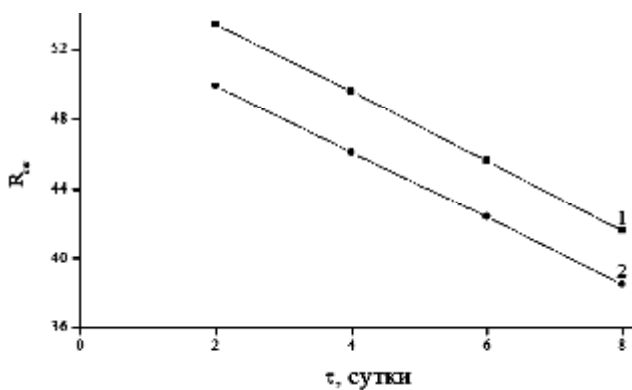


Рис. 4. Зависимость прочностных характеристик на сжатие образцов ЦПР с добавлением УНТ «Tuball» от времени экспозиции в модельной среде:  
 1 – ЦПР на основе портландцемента М500 ЦЕМ I 42,5 Н;  
 2 – ЦПР на основе портландцемента М400 ЦЕМ II/А-П 32,5 Н (иллюстрация авторов)

Полученные результаты кинетических исследований для ЦПР с добавлением УНТ «Graphistrength» представлены на рис. 5-6.

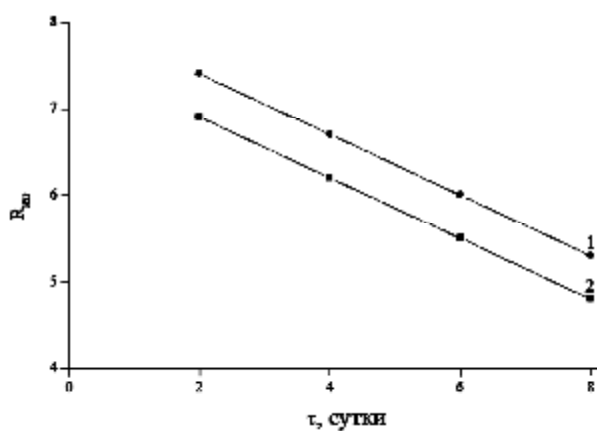


Рис. 5. Зависимость прочностных характеристик на изгиб образцов ЦПР с добавлением УНТ «Graphistrength» от времени экспозиции в модельной среде:  
 1 – ЦПР на основе портландцемента М500 ЦЕМ I 42,5 Н;  
 2 – ЦПР на основе портландцемента М400 ЦЕМ II/А-П 32,5 Н (иллюстрация авторов)

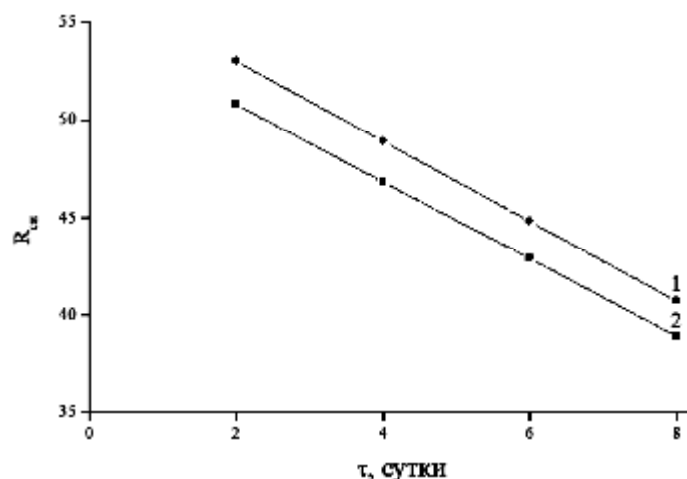


Рис. 6. Зависимость прочностных характеристик на сжатие образцов ЦПР с добавлением УНТ «Graphistrength» от времени экспозиции в модельной среде:  
 1 – ЦПР на основе портландцемента М500 ЦЕМ I 42,5 Н;  
 2 – ЦПР на основе портландцемента М400 ЦЕМ II/A-II 32,5 Н (иллюстрация авторов)

На основе анализа полученных кинетических результатов можно сделать вывод, что в процессе экспозиции образцов ЦПР с добавлением УНТ «Tuball» и «Graphistrength» в модельной среде наблюдается падение их прочностных характеристик на изгиб и сжатие. Все зависимости  $R_{изг} = f(t)$  и  $R_{сж} = f(t)$  имеют линейный характер. Коэффициент корреляции  $r$  кинетических зависимостей имеет значение не менее 0,999, а стандартное отклонение  $S_d$  равно 0,01 и менее.

Процесс взаимодействия наномодифицированных ЦПР со средой лимонной кислоты количественно представлен в табл. в виде результатов потери прочности образцов ЦПР после экспозиции в среде.

Таблица

**Результаты потери прочности ЦПР с добавлением УНТ «Tuball» и «Graphistrength» после экспозиции в модельной среде при температуре 40 °С в течение 8 суток**

Марка портландцемента для изготовления ЦПР	Потеря прочности, %	
	DR <sub>изг</sub>	DR <sub>сж</sub>
М400 ЦЕМ II/A-II 32,5 Н	74,2	62,5
М400 ЦЕМ II/A-II 32,5 Н с УНТ «Tuball»	22,9	34,1
М400 ЦЕМ II/A-II 32,5 Н с УНТ «Graphistrength»	31,4	33,4
М500 ЦЕМ I 42,5 Н	47,9	54,9
М500 ЦЕМ I 42,5 Н с УНТ «Tuball»	25,3	32,9
М500 ЦЕМ I 42,5 Н с УНТ «Graphistrength»	29,3	34,4

На основе анализа результатов, приведенных в табл., можно сделать вывод, что введение в состав ЦПР УНТ «Tuball» и «Graphistrength» приводит к определенному повышению биостойкости образцов. Однако в этом случае также возможно влияние суперпластификатора «Remicrete SP 30 (FM)» входящего в состав наномодифицированных ЦПР. Благодаря введению поликарбоксилатного суперпластификатора значение водоцементного отношения наномодифицированных ЦПР составило 0,35 (по сравнению с В/Ц равным 0,52 у ЦПР без добавления суперпластификатора), что привело к уменьшению пористости ЦПР и, возможно, увеличило биостойкость образцов.

Для интерпретации полученных кинетических результатов проведено ИК-спектральное исследование для установления химической структуры УНТ «Tuball» и «Graphistrength» с целью установления ее влияния на прочностные характеристики ЦПР.

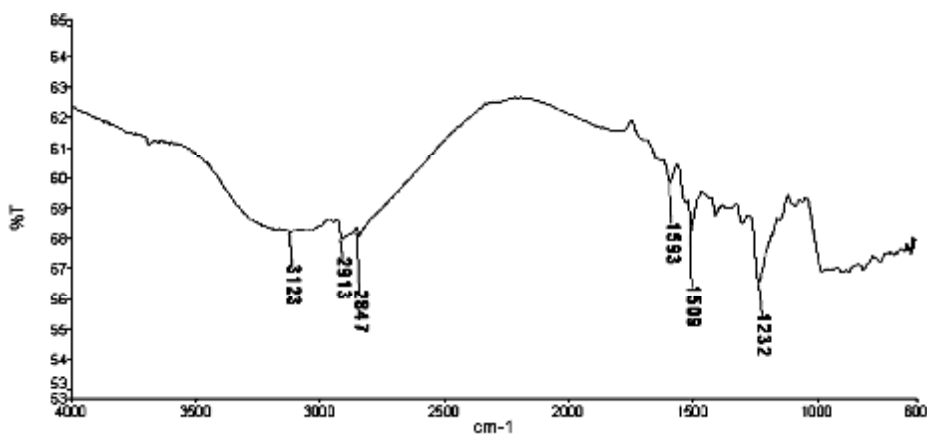


Рис. 7. ИК-спектр однослойных малофункционализованных УНТ «Tuball» (иллюстрация авторов)

На рис. 7 приведен ИК-спектр УНТ «Tuball», при анализе которого можно идентифицировать широкую полосу поглощения с пиками  $1540$  и  $1509\text{ см}^{-1}$  малой интенсивности, которая, согласно данным [15, 16] обусловлена движением углеродных атомов в плоскости графенового слоя, из которого свернута УНТ.

Как известно, при производстве УНТ механизм увеличения нанотрубок в длину полностью зависит от технологических особенностей процесса, используемого оборудования, исходного сырья, характеристик катализатора и др. [1]. При этом на поверхности УНТ в виде сорбентов или в виде присоединенных аддуктов могут присутствовать функциональные группы  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{OH}$  и др., которые вносят дополнительные изменения в электронный спектр нанотрубок. В этой связи, в ИК-спектре УНТ «Tuball» наблюдается линия поглощения средней интенсивности  $1237\text{ см}^{-1}$ . Аналогичная линия поглощения  $1250\text{ см}^{-1}$  наблюдалась ранее в [16], причем степень ее интенсивности возрастает при наличии в структуре УНТ фрагментов  $\text{C-O-C}$  (дефектов). Появление полосы поглощения  $1237\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре УНТ «Tuball» также, по видимому, обусловлено дефектами структуры УНТ.

В области  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  спектра присутствуют характеристические частоты поглощения, обусловленные валентными колебаниями  $\text{C-H}$  связей нанотрубок. Валентные колебания гидроксильных  $\text{OH}$ -групп представлены в виде широкой полосы в области  $3100\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  спектра. Линия поглощения  $1600\text{ см}^{-1}$  обусловлена деформационной модой изолированной молекулы воды.

Таким образом, на основании проведенного ИК-спектрального анализа, можно сделать вывод, что УНТ «Tuball» являются однослойными и малофункционализованными.

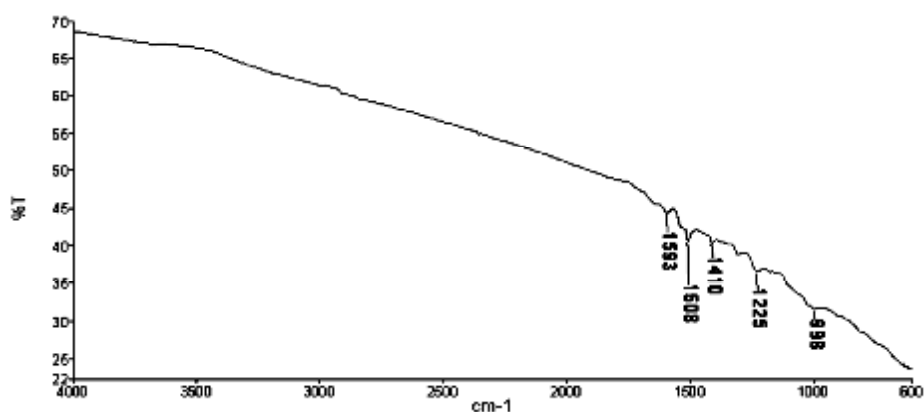


Рис. 8. ИК-спектр многослойных многофункционализованных УНТ «Graphistrength» (иллюстрация авторов)

На рис. 8. приведен ИК-спектр УНТ «Graphistrength». Из валентных колебаний УНТ различимы и появляются в ИК-спектре при частотах поглощения 1593, 1508 с плечом в области 1540, 1410, 1225, 998  $\text{см}^{-1}$ . В спектрах пропускания многослойных УНТ линию поглощения  $\sim 1591 \text{ см}^{-1}$  авторы [16] относили к моде УНТ, которая отвечает колебаниям атомов валентных связей между атомами углерода разных слоев нанотрубок.

Широкая полоса с пиками плечо 1540 и 1506  $\text{см}^{-1}$ , присутствующая в ИК-спектре УНТ «Graphistrength», имеет сравнительно малую интенсивность, что, по-видимому, обусловлено сопряженной р-системой, то есть движению углеродных атомов в слое графена, лежащего в основе УНТ [17]. ИК-спектральная активность частоты колебаний  $\sim 1540 \text{ см}^{-1}$  авторами [18] связывается с динамическим моментом УНТ. В ИК-спектре УНТ «Graphistrength» также наблюдается частота валентных колебаний средней интенсивности  $\sim 1237 \text{ см}^{-1}$ . Аналогичная частота поглощения  $\sim 1250 \text{ см}^{-1}$  относилась ранее в [16] к дефектам, то есть нарушению симметрии в структуре УНТ, где уровень ее интенсивности возрастает при наличии фрагментов С–О–С в структуре нанотрубок. Проявление полосы  $\sim 1225 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре УНТ «Graphistrength» также обусловлено дефектностью УНТ [16]. Такую интерпретацию ИК-спектра УНТ также подтверждают результаты исследований методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния наногрфита, отмеченные ранее в работах [19, 20].

В ИК-спектре УНТ «Graphistrength» также присутствует малоинтенсивная полоса поглощения, характерная для адсорбированных на поверхности УНТ молекул воды ( $3400 \text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, сравнительно «бедный» ИК-спектр доказывает высокую симметрию молекулы и позволяет считать УНТ «Graphistrength» многослойными и многофункционализированными.

### Заключение

На основе анализа результатов изменения прочностных характеристик образцов ЦПР с добавлением УНТ «Tuball» и «Graphistrength» в среде лимонной кислоты, можно сделать вывод, что степень функционализации нанотрубок не оказывает существенного влияния на увеличение прочностных характеристик ЦПР. Ввиду многопрофильного действия УНТ как модификаторов материалов становится очевидным необходимость проведение более широкого спектра исследований по изучению влияния введения УНТ в минеральные строительные материалы.

### Список библиографических ссылок

1. Мищенко С. В., Ткачев А. Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
2. Лушникова А. А., Соковикова М. А., Пудов И. А., Яковлев Г. И., Первущин Г. Н., Корженко А. Формирование структуры и свойств бетонов, модифицированных дисперсными добавками // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2011. № 16. С. 30–33.
3. Collins F., Lambert J., Duan W. H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures // Cement and Concrete Composites. 2012. V. 34. № 2. P. 201- 207.
4. Raki L., Beaudoin J. J., Alizadeh R., Makar J. M., Sato T. Cement and concrete nanoscience and nanotechnology // Materials. 2010. V. 3. P. 918- 942.
5. Khroustalev B. M., Leonovich S. N., Eberhardsteiner J., Yakovlev G. I., Pervushin G. N. Influence of multilayer nanotubes on fracture toughness // Science & Technique (Наука и техника, Беларусь). 2012. № 4. P. 52–57.
6. Хузин А. Ф., Габидуллин М. Г., Рахимов Р. З., Габидуллина А. Н., Стоянов О. В. Модификация цементных композитов углеродными нанотрубками // Вестник КТУ. 2013. Т. 16. № 5. С. 115- 118.
7. Пименов А. И., Ибрагимов Р. А., Изотов С. В. Влияние углеродных нанотрубок и способа их введения на свойства цементных композиций // Известия вузов. Строительство. 2014. № 6. С. 26- 30.

8. Королев Е. В. Нанотехнологии в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // Строительные материалы. 2014. № 11. С. 47- 79.
9. Хузин А. Ф. Цементные композиты с добавками многослойных углеродных нанотрубок. Казань : КГАСУ, 2014. 20 с.
10. Халикова Р. А. Модифицированные гибридные органо-неорганические связующие для базальтопластиковой арматуры. Казань : КГАСУ, 2015. 17 с.
11. Хозин В. Г., Абдрахманова Л. А., Низамов Р. К. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 25- 33.
12. Строганов В. Ф., Сагадеев Е. В. Биоповреждение строительных материалов // Строительные материалы. 2015. № 5. С. 5–9.
13. Строганов В. Ф., Сагадеев Е. В. Введение в биоповреждение строительных материалов. Казань : КГАСУ, 2014. 200 с.
14. Лабораторная установка для испытания образцов строительных материалов на биостойкость в модельных средах : патент № 170410 Рос. Федерация. № 2016123279 ; заявл. 10.06.2016 ; опубл. 24.04.2017. Бюл. № 12. 1 с.
15. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены. М. : Логос, 2006. 376 с.
16. Bazhenov A. V., Fursova T. N., Grazhulene S. S., Red'kin A. N., Telegin G. F. Sorption of metal ions on multi-walled carbon nanotubes // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2010. V. 18. № 4-6. P. 564- 568.
17. Zhu S., Zhang H., Bai R. Microwave-accelerated dissolution of MWNT in aniline // Materials Letters. 2007. V. 61. № 1. P. 16- 18.
18. Bantignies J.-L., Sauvajol J.-L., Rahmani A., Flahaut E. Infrared-active phonons in carbon nanotubes // Physical Review B. 2006. V. 74. № 19. P. 195425.
19. Бехтерев А. Н., Золотарев В. М. Исследование колебательных состояний нанокристаллического углерода методом спектроскопии диффузного отражения // Оптика и спектроскопия. 2007. Т. 102. № 6. С. 967- 973.
20. Nemanich R. J., Solin S. A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite // Physical Review B. 1979. V. 20. № 2. P. 392- 401.

**Stroganov Viktor Fedorovich**

doctor of chemical sciences, professor

E-mail: [svf08@mail.ru](mailto:svf08@mail.ru)

**Sagadeev Evgeniy Vladimirovich**

doctor of chemical sciences, professor

E-mail: [sagadeev@list.ru](mailto:sagadeev@list.ru)

**Khuzin Airat Faritovich**

candidate of technical sciences, senior lecturer

E-mail: [airat-khuzin2010@yandex.ru](mailto:airat-khuzin2010@yandex.ru)

**Potapova Ludmila Ilinichna**

candidate of chemical science, associate professor

E-mail: [ludmilapo@mail.ru](mailto:ludmilapo@mail.ru)

**Vahitov Bulat Rifkatovich**

post-graduate student

E-mail: [vbrcorp@yandex.ru](mailto:vbrcorp@yandex.ru)

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

**Stoianov Oleg Vladislavovich**

doctor of technical sciences, professor

E-mail: [ov\\_stoianov@mail.ru](mailto:ov_stoianov@mail.ru)

**Kazan National Research Technological University**

The organization address: 420015, Russia, Kazan, Karl Marks st., 68

## Comparative analysis of the effect of nanotubes of different structure and functionality on the biostability of cement-sand mortars

### Abstract

*Problem statement.* The purpose of the study is to determine the biostability of nano-modified cement-sand mortars.

*Results.* The main results of the study consist in conducting kinetic studies to assess the biostability of cement-sand mortars modified by the introduction of carbon nanotubes of various structures and degrees of functionality.

*Conclusions.* The significance of the results obtained for the construction industry is that, as a result of the research, it has been established that the degree of functionalization of the nanotubes does not have a significant effect on the increase in the strength characteristics of the cement-sand mortars.

**Keywords:** cement-sand mortar, strength characteristics, carbon nanotubes, model medium.

### References

1. Mishchenko S. V., Tkachev A. G. Carbon nanomaterials. Production, properties, application. M. : Mashinostroyeniye, 2008. 320 p.
2. Lushnikova A. A., Sokovikova M. A., Pudov I. A., Yakovlev G. I., Pervushin G. N., Korzhenko A. Formation of structure and properties of concrete modified with dispersed admixtures // Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arkhitektura. 2011. № 16. P. 30–33.
3. Collins F., Lambert J., Duan W. H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures // Cement and Concrete Composites. 2012. V. 34. № 2. P. 201- 207.
4. Raki L., Beaudoin J. J., Alizadeh R., Makar J. M., Sato T. Cement and concrete nanoscience and nanotechnology // Materials. 2010. V. 3. P. 918- 942.
5. Khroustalev B. M., Leonovich S. N., Eberhardsteiner J., Yakovlev G. I., Pervushin G. N. Influence of multilayer nanotubes on fracture toughness // Science & Technique (Belarus). 2012. № 4. P. 52–57.
6. Khuzin A.F., Gabidullin M. G., Rakhimov R. Z., Gabidullina A. N., Stoyanov O.V. Modification of cement composites with carbon nanotubes // Vestnik KTU. 2013. T. 16. № 5. P. 115- 118.
7. Pimenov A. I., Ibragimov R. A., Izotov V. S. Influence carbon nanotubes and methods of administration on properties of cement compositions // Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo. 2014. № 6. P. 26- 30.
8. Korolev E. V. Nanotechnology in material science. Analysis of achievements and current state. Ways of development // Stroitel'nye materialy. 2014. № 11. P. 47- 79.
9. Khuzin A. F. Cement composites with the addition of multi-layer carbon nanotubes. Kazan : KGASU, 2014. 20 p.
10. Halikova R. A. The modified hybrid organic-inorganic binders for basalt-plastic armature. Kazan : KGASU, 2015. 17 p.
11. Khozin V. G., Abdrakhmanova L. A., Nizamov R. K. Common concentration pattern of effects of construction materials nanomodification // Stroitel'nye materialy. 2015. № 2. P. 25- 33.
12. Stroganov V. F., Sagadeev E. V. Biodeterioration of construction materials // Stroitel'nye materialy. 2015. № 5. P. 5–9.
13. Stroganov V. F., Sagadeev E. V. Introduction to the biodeterioration of construction materials: monograph. Kazan : KGASU, 2014. 200 p.
14. The laboratory setup for testing samples of construction materials on the biostability in modeling mediums: patent № 170410 of the Rus. Federation. № 2016123279; decl. 10.06.2016 ; publ. 24.04.2017. Bull. in № 12. 1 p.



15. Rakov E. G. Nanotubes and Fullerenes. M. : Logos, 2006. 376 p.
16. Bazhenov A. V., Fursova T. N., Grazhulene S. S., Red'kin A. N., Telegin G. F. Sorption of metal ions on multi-walled carbon nanotubes // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2010. V. 18. № 4- 6. P. 564- 568.
17. Zhu S., Zhang H., Bai R. Microwave-accelerated dissolution of MWNT in aniline // Materials Letters. 2007. V. 61. № 1. P. 16- 18.
18. Bantignies J.-L., Sauvajol J.-L., Rahmani A., Flahaut E. Infrared-active phonons in carbon nanotubes // Physical Review B. 2006. V. 74. № 19. P. 195425.
19. Bekhterev A. N., Zolotarev V. M. Study of the vibrational states of nanocrystalline carbon by diffuse reflection spectroscopy // Optika i spektroskopiya. 2007. V. 102. № 6. P. 890- 896.
20. Nemanich R. J., Solin S. A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite // Physical Review B. 1979. V. 20. № 2. P. 392- 401.