

# SYNTHESIS AND STRUCTURAL PECULIARITIES OF THE EXPANDED GRAPHITE MODIFIED BY CARBON NANOSTRUCTURES

Sementsov Yu.I., Prikhodko G.P., Revo S.L.<sup>(1)</sup>, Melezhyk A.V.<sup>(2)</sup>, Pyatkovskiy M.L.<sup>(2)</sup>,  
Yanchenko V.V.<sup>(2)</sup>

Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine,  
17, Generala Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine

<sup>(1)</sup> Kyiv National University by Taras Shevchenko,  
2, Glushkova prospect, build.1, 03127, Ukraine.

<sup>(2)</sup> TMSpetsmash Ltd., 2A, Konstantinovskaya Str., Kyiv, 04071, Ukraine.

## Introduction

Carbon-carbonic composite materials (CCCM) are considered to be one of the most important materials due to the combination of low density with the unique thermal, mechanical, biomedical properties. It enables their use in advanced technology [1]. Expanded graphite (EG) is well known as the basis of oleophilic sorbents [2] with a significantly high capacity [3]. EG have elasto-plastic properties when pressed into the compact body. The composition of the EG with carbon fibers (CF) possesses increased strength properties (3 to 5 times) [4]. Application of nano-dimensional carbon structures opens new possibilities to create CCCM [5].

The aim of this work was to study the possibility of EG surface modification by nano-dimensional carbon structures (nanofibres, nanotubes, amorphous carbon) for development nanodimensional CCCM, sorbents, and catalysts.

## Materials and methods

Crystal structure, morphology and surface area of EG were studied by methods of XRD, raster electronic microscopy (with X-ray elemental microanalysis), transmission electronic microscopy and argon desorption. The gas-phase modifying of EG was conducted by pyrolysis of carbon containing substances (benzol, acetylene, methylene chloride) in argon or argon-hydrogen mixture. In the pilot study iron, nickel, copper, and cobalt compounds were deposited on EG as catalysts of nanodimensional carbon structures growth. Phase composition of the catalysts was controlled by XRD method.

## Results and discussion

The EG flake is shown at Fig 1. Fibrous-like formations 20-30 nm in diameter are easily seen. Apparently, such image appears when one or several graphite planes are corrugated or rolled up.

Obviously, the existence of such planes can be a reason of compact EG density restriction which does not exceed 2.0 g/cc (X-ray density of the graphite is 2.24g/cc) and results in elastic characteristics of such material up to maximum possible density.

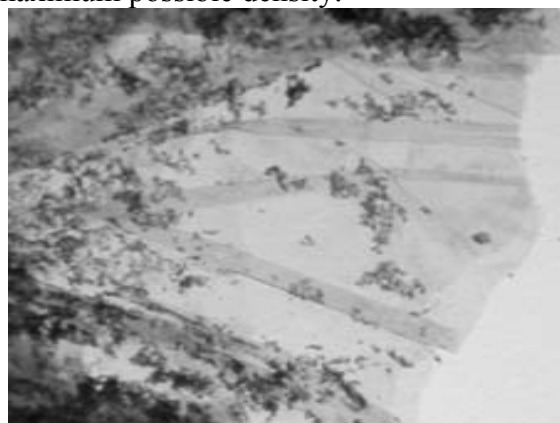


Fig.1. EG flake (x100000).

XRD patterns (Fig.2) show that pyrolytic carbon is deposited if methylene chloride is used as carbon-containing substance both without and with catalyst (iron, nickel and copper compounds) at 550-650°C. Moreover, the deposited carbon interlayer distance  $d_{002}$  is practically identical to the parameter of EG's lattice (EG  $d_{002}$  0,3368 nm, EG  $d_{002}$  + pyrolytic carbon = 0,3367 nm, TRG  $d_{002}$ +catalyst+pyrolytic carbon = 0,3361 nm). The broadening of XRD peaks, however, indicates the increase of microstresses and/or disordering of crystall structure. At the same time surface area of the material is decreased due to the pores obliteration.

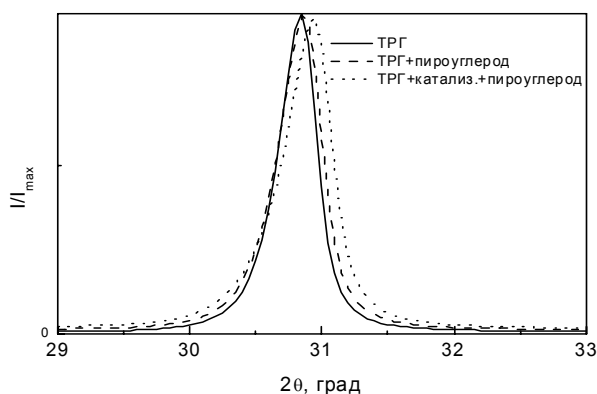


Fig.2. XRD peak (002) of EG samples and EG modified with pyrolytic carbon without and with catalyst.  $\text{CoK}_\alpha$  radiation.

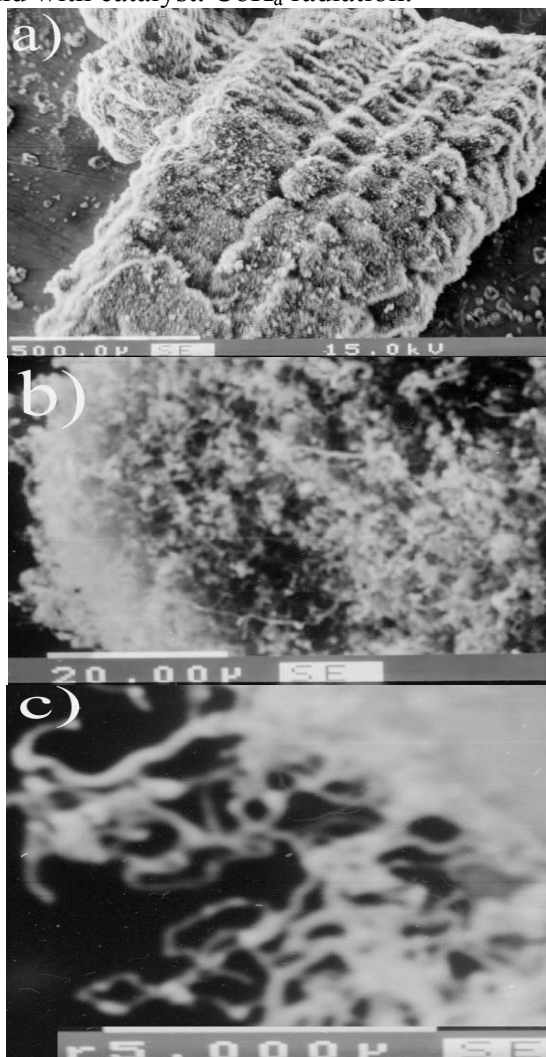


Fig.3. EG particle modified by nanofibers: a)- $\times 70$ ; b)- $\times 1000$ ; c)- $\times 5000$ .

Both amorphous carbon and fibrous formations were obtained using benzol and acetylene as carbon-containing substances. Content of amorphous carbon and fibrous formations degree of surface filling up depend on gas mixture composition, precipitation conditions and the nature of catalyst.

EG flakes obtained in the process of acetylene pyrolysis on iron-and-nickel catalyst at  $600\text{-}700^\circ\text{C}$  are shown in Fig. 3. The “fur” is composed of carbon fibers (CF)  $100\text{-}1000$  nm in diameter.

The samples with fibrous structure of the deposited carbon and surface area of  $100\text{-}200$   $\text{m}^2/\text{g}$  were obtained with use of EG activated with iron compounds and acetylene-hydrogen-argon gas mixture at  $600\text{-}700^\circ\text{C}$ .

Addition of hydrogen to the gas mixture decreases the precipitation of amorphous carbon in the benzole system at  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ . The treatment of the obtained samples of carbon materials with nitric acid leads to considerable increase of surface area due to removal of amorphous carbon.

### Conclusions

Thus, EG activated by eighth group metal compounds is a suitable support for growth of nanofibrous carbon materials. Due to small EG bulk density and large volume of pores, the mass of the deposited carbon could be many times larger than the mass of the support. Both hydrophilic and hydrophobic samples, containing surface polar groups, can be obtained depending on the conditions of further treatment.

### References

1. Dhakate S.R., Wathur R.B., Dhami T.L. Mechanical Properties of Unidirectional Carbon-carbon Composites as a Function of Fiber Volume Content. *Carbon Science* 2002;3(3):127-132.
2. Chung D.D.L. *Revue. Exfoliation Graphite, J Mater. Sci.* 1987;22(12):4190-4199.
3. Inagaki M., Kawahara A., Konno H. Sorption and recovery of heavy oils using carbonized fir fibers and recycling. *Carbon* 2002;40:105-111.
4. Pyatkovskiy M.L. Sementsov Yu.I., Tchernysh I.G. Synthesis and mechanical properties of materials of carbon-graphite type. *Chemical Industry of Ukraine* 1996;3:42-45. (Ukraine)
5. Jain P.K. Mahajan Y.R., Sundararajan G., Okotrub A.V., Yudanov N.F., Romanenko A.I. Development of Carbon Nanotubes and Polymer Composites Therefrom. *Carbon Science* 2002;3(3):142-145

# СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Семенцов Ю.И., Приходько Г.П., Рево С.Л.<sup>(1)\*</sup>, Мележик А.В.<sup>(2)</sup>,  
Пятковский М.Л.<sup>(2)</sup>, Янченко В.В.<sup>(2)</sup>

Институт химии поверхности НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

<sup>(1)</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
пр. Глушкова, 2, корп.1, 03127, Украина

<sup>(2)</sup> ООО "ТМ Спецмаш", ул. Константиновская, 2-А, Киев, 04071, Украина

## Введение

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) считаются одними из наиболее значимых материалов благодаря сочетанию низкого удельного веса с уникальными термическими, механическими, биомедицинскими свойствами, что позволяет их широко применять в науке и технике [1]. Дисперсный терморасширенный графит (ТРГ) давно известен как основа для создания УУКМ [2], олеофильный сорбент с чрезвычайно высокой емкостью [3]. Спрессованный в объемное тело ТРГ обладает уникальными упруго-пластичными свойствами, а в композиции с углеродными волокнами (УВ) увеличивает свои прочностные характеристики в 3...5 раз [4]. Новые возможности для создания УУКМ открывает использование наноразмерных углеродных структур [5].

Целью данной работы было исследование возможности модифицирования поверхности ТРГ наноразмерными углеродными структурами (нановолокнами, нанотрубками, аморфным углеродом) для дальнейшего использования таких материалов в качестве основы наноразмерных УУКМ, сорбентов, катализаторов.

## Материалы и методы исследования

Методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (с рентгеновским элементным микроанализом), просвечивающей электронной микроскопии и десорбции аргона исследовали кристаллическую структуру, морфологию и величину удельной поверхности ТРГ. Газофазное модифицирование проводили методом пиролиза углеродсодержащих веществ, в качестве которых использовали бензол, ацетилен, хлорметилен. Пиролиз проводили в среде аргона или аргоно-водородной смеси. В качестве катализаторов апробировали соединения железа, никеля, меди, кобальта, которые осаждали из газовой фазы в процессе получения ТРГ. Фазовый состав катализатора контролировали методом РФА.

## Результаты исследований и их обсуждение

На рис.1 представлена микрофотография чешуйки ТРГ. Хорошо видны вытянутые (цилиндрические) образования с поперечным размером 20-30 нм. По-видимому, такую картину могут давать одна или несколько графитовых плоскостей, свернутых в складку или трубку. Очевидно, что наличие таких полостей может быть причиной ограничения плотности компактного ТРГ не превышающей 2,0 г/см<sup>3</sup> (рентгеновская плотность графита составляет 2,24 г/см<sup>3</sup>) и обеспечивать упругие характеристики такого материала вплоть до максимально возможной плотности.



Рис.1. Чешуйка ТРГ (x100000).

Из вида дифрактограмм, представленных на рис.2 следует, что при использовании в качестве углерод содержащего вещества хлористого метилена, как без катализатора так и в его присутствии (соединений железа, никеля, меди) в температурном интервале 550-650 °С, осаждается пиролитический углерод. Причем, межслоевое расстояние  $d_{002}$  осадка практически повторяет параметр решетки ТРГ ( $d_{002\text{ТРГ}} = 0,3368$  нм,  $d_{002\text{ТРГ}+\text{пироуглерод}} = 0,3367$  нм,  $d_{002\text{ТРГ}+\text{катализатор}+\text{пироуглерод}} = 0,3361$  нм). Однако увеличение полуширины отраже-

\* Факс: 38 (044) 266 2367 E-mail: revo@phys.univ.kiev.ua

ний свидетельствует о росте микронапряжений и/или уменьшении размеров областей когерентного рассеяния осадка. При этом удельная поверхность материала уменьшается за счет зарастания пор.

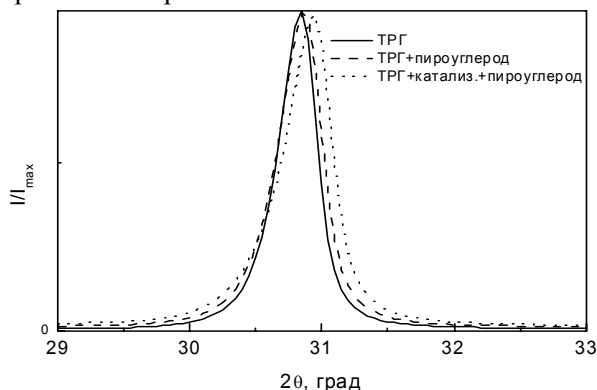


Рис.2. Дифракционное отражение (002) образцов ТРГ и ТРГ модифицированного пироуглеродом с и без катализатора. Излучение  $Co K_{\alpha}$ .

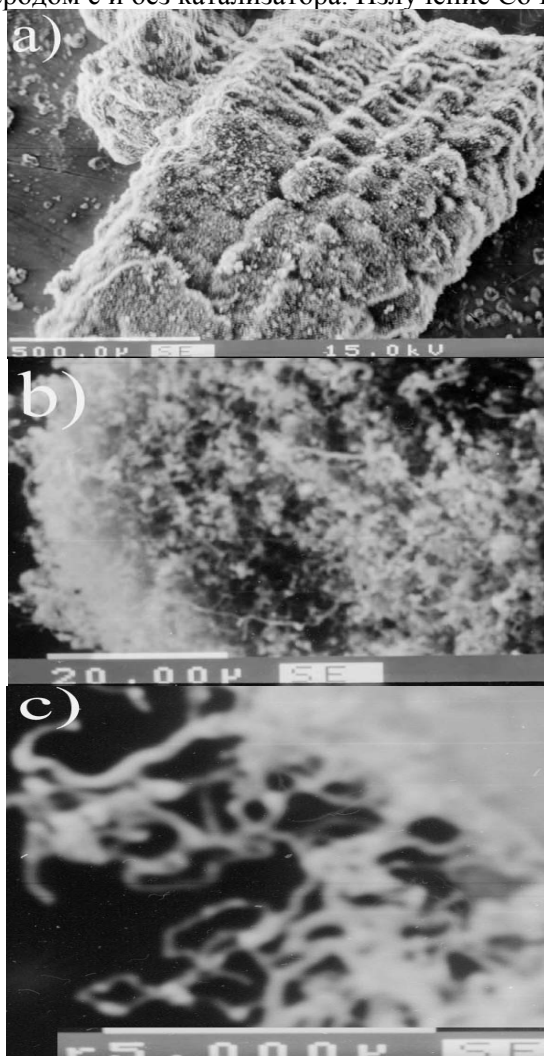


Рис.3. Частица ТРГ модифицированная углеродными нановолокнами (а -  $\times 70$ , б -  $\times 1000$ , с -  $\times 5000$ ).

При использовании в качестве углеродсодержащих веществ бензола и ацетилена образуется как аморфный углерод, так и волокнистые

образования, соотношения между которыми и степень заполнения поверхности зависят от состава газовой смеси, режима осаждения и вида катализатора. На рис.3 представлен вид частиц ТРГ, полученных при пиролизе ацетилена на железоникелевом катализаторе при температуре 600-700 °С. "Шуба" представляет собой углеродные волокна с диаметром от 100 до 1000 нм.

Образцы с волокнистой структурой осажденного углерода и удельной поверхностью 100-200 м<sup>2</sup>/г были получены при активации ТРГ соединениями железа и использовании газовой смеси ацетилен-водород-аргон при температуре 600-700 °С.

В системе с бензолом, в температурном интервале 800-900°С, добавка в газовую смесь водорода уменьшает осаждение аморфного углерода. Обработка полученных образцов углеродных материалов азотной кислотой приводит к значительному увеличению удельной поверхности за счет удаления аморфного углерода.

### Выводы

Таким образом, терморасширенный графит как кластерносорбированная наноразмерная углеродная система, активированный соединениями металлов восьмой группы является удобной подложкой для выращивания нановолокнистых углеродных материалов с целью создания наноразмерных УУКМ. Благодаря малой кажущейся плотности ТРГ и большому объему пор масса наращенного углерода может многократно превышать массу подложки. В зависимости от режима последующей обработки могут быть получены как гидрофильные, так и гидрофобные образцы, содержащие поверхностные полярные группы.

### Литература

1. Dhakate S.R., Wathur R.B., Dhami T.L. Mechanical Properties of Unidirectional Carbon-carbon Composites as a Function of Fiber Volume Content. Carbon Science 2002;3(3):127-132.
2. Chung D.D.L. Review. Exfoliation Graphite, J Mater. Sci. 1987;22(12):4190-4199.
3. Inagaki M., Kawahara A., Konno H. Sorption and recovery of heavy oils using carbonized fir fibers and recycling. Carbon 2002;40:105-111.
4. Пятковский М.Л., Семенов Ю.И., Черниш И.Г. Одержання та дослідження властивостей композиційних матеріалів типу вуглець-графіт. Хім.пром.України 1996;3:42-45.
5. Jain P.K., Mahajan Y.R., Sundararajan G., Okotrub A.V., Yudanov N.F., Romanenko A.I. Development of Carbon Nanotubes and Polymer Composites Therefrom. Carbon Science 2002;3(3):142-145.