

# AGGREGATION OF NANOPARTICLES IN SHUNGITE CARBON

**Rozhkova N.N.<sup>\*</sup>, Dovbeshko G.I.<sup>1</sup>, Remskar M.<sup>2</sup>**

Institute of Geology, Karelian Research Center RAS, Pushkinskaya str. 11, 185610 Petrozavodsk, Russia.

<sup>1</sup>Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, pr.Nauki 46, Kiev 03039, Ukraine

<sup>2</sup>Institute "Josef Stefan", Janova 39, Lyubljana 1000, Slovenija.

## Introduction

The primary formations of shungite carbon (ShC) are considered to be closely aggregated nested giant fullerenes or multi-shell fullerenes. Such nanoparticles were established in ShC after fine grinding and heat treatment. Colloid extraction technique was applied to detect trace amounts of C<sub>60</sub>. Despite poorly crystalline nature, ShC is attracting much attention as efficient hydrogenation catalysis at low temperatures and versatile filler for polymer matrices as well as adsorbent for water purification. Fullerene-like structures were supposed to play the main role in reactivity of ShC [1]. The question is how to release these nanoparticles and then to preserve them back? Films from aqueous shungite colloid were prepared recently. They were characterized by catalytic reactivity similar to fullerenes [2].

The first hint came from the recent results on variations in morphology of ShC studied by AFM and X-ray(electron) diffraction methods [3]. The morphology had to reflect the ways of aggregation of aqueous carbonaceous colloids. Thus aggregation of nanoparticles as well as de-aggregation would be of scientific and practical interest.

To study aggregation of fullerenes and ShC nanoparticles in aqueous dispersions using HRTEM and SEIRA methods is the subject of the present contribution.

## Experimental

The object of this study was shungite type I from Shunga deposit (98 wt.% of carbon). It was characterized thoroughly from both structural and physical chemical points earlier. Samples were handled manually and powdered up to the average size of particles being less than 40 μm.

Fullerene powder was produced by "Intellect Co". St.-Petersburg. It contains C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> = 83/16 and about 1wt.% of higher fullerenes. Aqueous colloids were prepared following the method suggested by G.V.Andrievsky [4]. Concentration

of nanoparticles in both colloids was 0.01-0.06 mg/ml.

Morphology of aggregates of nanoparticles and their dimensions were studied by SEM and HREM techniques on drying colloidal drops and films. Aggregate dimensional properties from image analysis were obtained following ASTM for carbon black namely, primary aggregate dimensions from electron microscope image analysis.

FTIR (SEIRA) – surface enhanced infrared absorption spectra were obtained for the drying colloidal drops and films. Recently this method was shown to be very informative for study of vibrational modes of fullerenes C<sub>60</sub> in aqueous solution as well as the interaction between fullerenes [5].

## Results and discussion

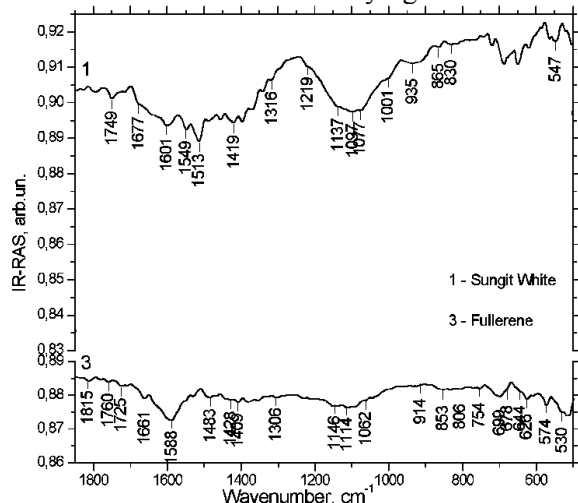
The films produced from aqueous colloid of ShC that were mentioned to be reactive did not show any specific vibration bands in the SEIRA spectra. On the contrary, drying drops of comparative colloids gave rise to a number of peaks in the spectra (Fig.1). The broad bands that could be assigned to C<sub>60</sub> (1428, 530), C<sub>70</sub> (1428, 678, 644), C<sub>74</sub> (644, 574, 530), C<sub>84</sub> (914, 754) are identified in fullerenes colloid. Wide bands were detected for ShC colloid also. Some of them could be corresponded to C<sub>70</sub> (1419, 1137), C<sub>74</sub> и C<sub>60</sub> (530).

Separate nanoparticles could be hardly found in the images of ShC and fullerene colloids (Fig. 2,3). Nevertheless, globular nodules (ca. 10 nm) interconnected with the main "body" (120-160 nm in size) of aggregate could be seen in the left side. Dimensions of the elements constructing the "body" are about 10-20 nm.

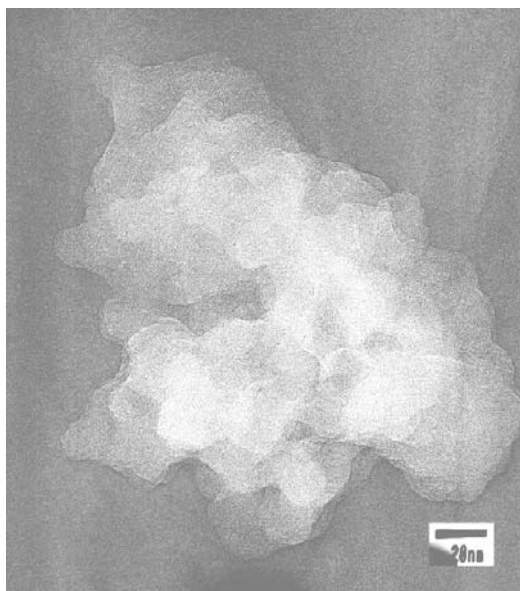
Aggregates of ShC nanoparticles exhibit wider range of distribution pattern from 100 nm up to 2 μm. They are characterised by higher density of the nodules and presence of hazy nets in between them. Some of the nanoparticles were unstable

\* Fax: 78142760602, E-mail: rozhkova@krc.karelia.ru

under electron beam. Nets appeared and aggregates dimensions increased while drying of the colloid.



**Fig. 1** SEIRA spectra of the drying rosette of colloidal solutions: 1- ShC, 3 – Fullerenes



**Fig. 2** HRTEM image of aggregation of fullerenes in the drying rosette of aqueous colloid (Scale 20 nm)

### Conclusions

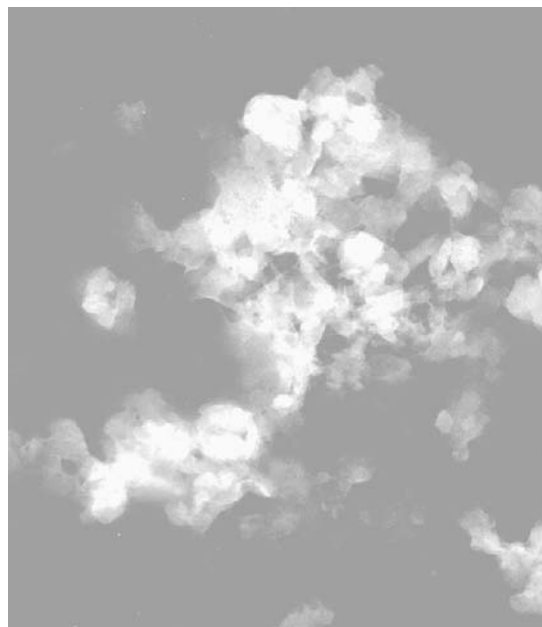
In aqueous colloids shungite nanoparticles form aggregates of larger dimensions and heterogeneous in density in comparison with fullerenes.

Dried colloids (films) were invisible in SIERA when interaction between nanoparticles increased.

Nanoparticles in shungite aqueous colloid are more active or metastable in comparison with fullerenes.

### Acknowledgements

N.N.R. is grateful to RFBI for financial support grant N03-03-32473



**Fig. 3** HRTEM image of the drying rosette ShC colloid (x 30600)

### References

1. Zaidenberg AZ, Rozhkova NN, Kovalevski VV, Lorents DC, Chevallier J. Physical chemical model of fullerene-like shungite carbon. *Mol Mat* 1996;8:107-110.
2. Rozhkova NN. Role of Fullerene-like Structures in the Reactivity of Shungite Carbon as Used in New Materials with Advanced Properties. In Osawa E., editor. *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Dordrecht: Kluwer Academic Pub, 2002. p. 237-251.
3. Golubev YeA. Local supermolecular shungite carbon structure. *Proceedings of Intern. Symposium on Carbonaceous Formations in Geological History*. Petrozavodsk. 2000; p.106-110 (in Russian)
4. Andrievsky GV., Kosevich MV., Vovk OM., Shelkovsky VS., Vashenko LA., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995; (12): 1281-1282.
5. Andrievsky GV, Klochkov VK, Bordyuh A.B., Dovbeshko GI. Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C60 fullerene with help of FTIR reflectance and UV-Vis spectroscopy. *Chem.Phys.Let.* 2002; 364: 8-17.

# АГРЕГАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ УГЛЕРОДА ШУНГИТА

**Рожкова Н.Н.<sup>\*</sup>, Довбешко Г.И.<sup>1</sup>, Ремскар М.<sup>2</sup>**

Институт Геологии Карельского НЦ РАН, ул. Пушкинская 11, 185610 Петрозаводск, Россия.

<sup>1</sup>Институт Физики НАН Украины, пр.Науки 46, Киев 03039, Украина

<sup>2</sup>Институт "Йозефа Стефана", Янова 39, Любляна 1000, Словения.

## Введение

Структурные образования шунгитового углерода (ШУ) рассматриваются как плотные агрегаты гигантских фуллеренов или многослойные фуллерены. Такие наночастицы были обнаружены в ШУ после диспергирования и термообработки. Следовые количества  $C_{60}$  были определены с применением метода коллоидной экстракции. Однако, ШУ интересен не только как необычный некристаллический углерод, но и как высокоэффективный низкотемпературный катализатор процессов гидрогенизации, многофункциональный наполнитель полимеров, а также адсорбент для процессов водоочистки. Высокая активность ШУ в ряде реакций связывается именно с его фуллереноподобными структурами. [1]. Открытым остается вопрос, о высвобождении наночастиц ШУ и их последующей консервации.

Пленки, полученные из водного коллоида ШУ, показали каталитическую активность близкую к активности фуллеренов [2].

Первые шаги к решению поставленных вопросов были сделаны при анализе различий в морфологии ШУ, выявленных методами АСМ и рентгеновской (электронной) дифракции [3]. Поскольку морфология должна отражать условия агрегации водных углеродных коллоидов, то изучение процессов агрегации наночастиц и их стабилизации представляют как научный, так и практический интерес.

Поэтому целью данной работы было изучение агрегации фуллеренов и наночастиц ШУ в водных дисперсиях с применением методов ПЭМВ и Фурье инфракрасной спектроскопии.

## Объекты и методы

Основным объектом исследований был шунгит I месторождение Шуньга (98 вес.% С). Этот шунгит был ранее детально охарактеризован структурно и по физико-химическим параметрам. Образцы отбирались

вручную и измельчались до среднего размера частиц менее 40 мкм.

Синтетические фуллерены (с соотношением  $C_{60}/C_{70} = 83/16$  и содержанием высших фуллеренов около 1 вес.%), были любезно предоставлены НТА "Интеллект" (Санкт-Петербург). Водный коллоид был получен по методу, предложенному Г.В. Андриевским [4]. Концентрация наночастиц в обоих коллоидах составляла 0.01-0.06 мг/мл.

Морфология агрегатов наночастиц и их размеры были определены с помощью РЭМ и ПЭМВ на розетках высыхания коллоида и его пленках. Первичные размеры агрегатов были получены при анализе электронно-микроскопических изображений согласно ASTM для технического углерода.

Фурье ИК (SEIRA) – спектроскопия усиленного металлической поверхностью поглощения была применена к розеткам высыхания и пленкам. Недавно данный метод был эффективно использован для анализа взаимодействия между частицами фуллерена  $C_{60}$  в водных растворах [5].

## Результаты и обсуждение

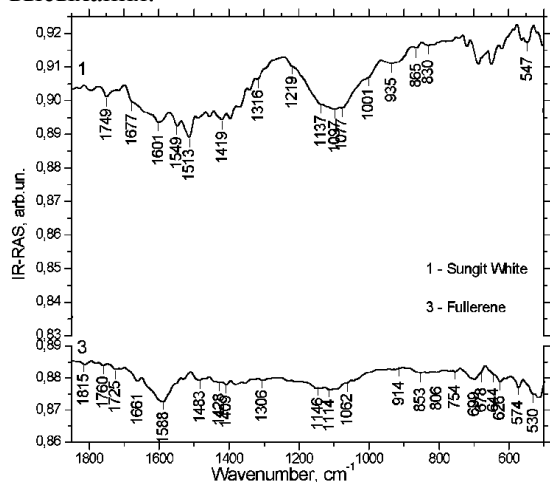
Пленки, полученные из водного коллоида ШУ, продемонстрировавшие каталитическую активность, не имели явно выраженных линий на характеристических частотах ИК спектров. Тогда как, розетки высыхания показали ряд особенностей на спектрах сравнения (Рис.1). Широкие полосы, которые могут быть отнесены к  $C_{60}$  (1428, 530),  $C_{70}$  (1428, 678, 644),  $C_{74}$  (644, 574, 530),  $C_{84}$  (914, 754) зарегистрированы на спектре фуллеренового коллоида. Широкие сигналы были зарегистрированы также на спектре коллоида ШУ. Некоторые из них могут быть отнесены к  $C_{70}$  (1419, 1137),  $C_{74}$  и  $C_{60}$  (530).

Отдельные наночастицы на электронном изображении розеток высыхания коллоидов ШУ и фуллеренов не просматриваются (Рис. 2,3). Однако, глобулярные узлы (около 10 нм) связанные с основным «телом» агрегата

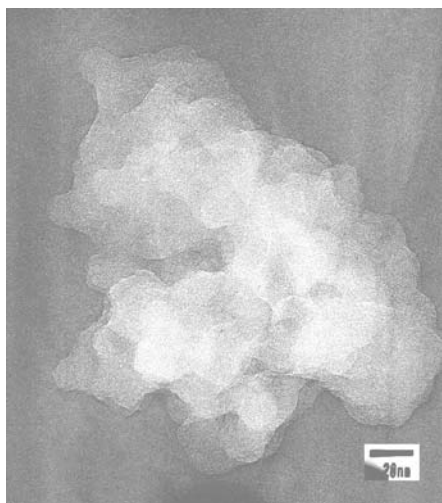
\* Fax: 78142760602, E-mail: rozhkova@krc.karelia.ru

(размером 120-160 нм) можно наблюдать в левой части изображения (Рис.2). Размер элементов, формирующих «тело» составляет 10-20 нм.

Агрегаты наночастиц ШУ имеют широкое распределение по размерам от 100 нм до 2 мкм. Они характеризуются большей плотностью в узлах и наличием размытых сеток между узлами (Рис.3). Отдельные наночастицы оказались неустойчивы под электронным пучком. Появление сеток и рост агрегатов наблюдались в процессе формирования розетки высыхания.



**Рис. 1** Фурье ИК спектры коллоидов при образовании розеток высыхания: 1- ШУ, 3 – фуллерены



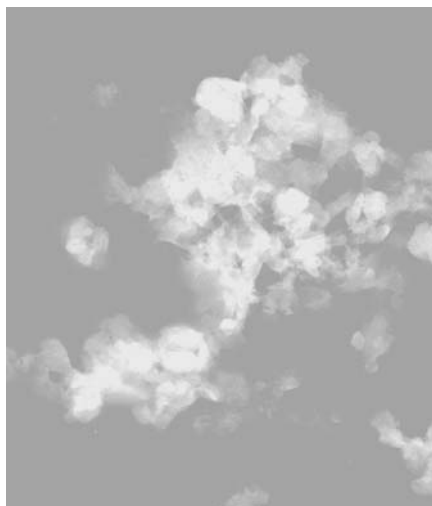
**Рис.2** ПЭМВ изображение агрегата фуллеренов в розетке высыхания водного коллоида (шкала - 20 нм).

### Выводы

В водных коллоидах шунгитовые наночастицы по сравнению с фуллереновыми формируют агрегаты больших размеров и неоднородные по плотности.

Высушенные пленки из коллоидов не имели характеристических полос на спектрах поглощения, усиленного металлической поверхностью при увеличении взаимодействия между наночастицами.

Наночастицы в водном коллоиде ШУ более активные (метастабильные) по сравнению с фуллеренами.



**Рис.3** ПЭМВ изображение коллоида ШУ при формировании розетки высыхания (x 30600)

Участие Н.Н. Р. поддержано грантом РФФИ N03-03-32473

### Литература

1. Zaidenberg AZ, Rozhkova NN, Kovalevski VV, Lorents DC, Chevallier J. Physical chemical model of fullerene-like shungite carbon. *Mol Mat* 1996;8:107-110.
2. Rozhkova NN. Role of Fullerene-like Structures in the Reactivity of Shungite Carbon as Used in New Materials with Advanced Properties. In Osawa E., editor. *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Dordrecht: Kluwer Academic Pub, 2002.p. 237-251.
3. Голубев Е.А.. Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода./Труды международного симпозиума "Углеродсодержащие формации в геологической истории".Петрозаводск, 2000; с.106-110
4. Andrievsky GV., Kosevich MV., Vovk OM., Shelkovsky VS., Vashenko LA., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995; (12): 1281-1282.
5. Andrievsky GV, Klochkov VK, Bordyuh A.B., Dovbeshko GI. Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C60 fullerene with help of FTIR reflectance and UV-Vis spectroscopy./*Chem.Phys.Let.* 2002; 364: 8-17.