

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ НИТЕЙ И ПОЛЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

С.А. Урванов, Е.А. Пушина, Н.В. Казеннов, В.З. Мордкович

Сергей Алексеевич Урванов \*, Екатерина Александровна Пушина, Никита Владимирович Казеннов, Владимир Зальманович Мордкович

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А, г. Троицк, г. Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: urvanov@tisnum.ru \*, katyazhu@tisnum.ru, kazennov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

*В настоящей работе изготовлены и исследованы композиционные нити состава «углерод-керамика». В качестве углеродной основы использованы волокна марки УКН-12к, полученные из полиакрилонитрила. Керамическое покрытие синтезировано из оксида алюминия. Изготовление композиционных нитей проводили в ходе повторяемого многостадийного процесса, включавшего приготовление водного золя гидроксида алюминия, его нанесение на углеродную основу и прокалку получаемых нитей в проточном реакторе в инертной атмосфере (Ar) при температуре 1000 °С. Методом рентгенофазового анализа было подтверждено, что получающееся из оксида алюминия керамическое покрытие состоит исключительно из его α-фазы. Следует отметить, что наличие оксида алюминия на поверхности углеродного волокна обеспечивает защиту углеродной основы и повышает смачиваемость, что значительно расширяет возможности как применения, так и модификации последнего. Согласно термогравиметрическим исследованиям, было установлено, что такое покрытие повышает термоустойчивость волокна на воздухе, а именно сдвигает температуру начала активного окисления на 120-150 °С вплоть до 550 °С. Также было обнаружено, что при более высоких температурах 800-1000 °С обеспечивается полное выгорание углеродной сердцевины, в результате чего формируются полые керамические волокна. Согласно данным растровой электронной микроскопии выявлено, что внутренний диаметр получаемых волокон соответствует диаметру использованного углеродного волокна и составляет в приведенных в работе примерах 5-7 мкм. Обнаружено, что морфология керамических волокон повторяет внешнюю структуру углеродного прекурсора, что можно использовать для изготовления как жгутов, так и войлока из полых керамических волокон, пригодных для изготовления мембран, высокотемпературных фильтров и композиционных материалов.*

**Ключевые слова:** углеродное волокно, керамическое волокно, термический анализ

## PREPARATION OF COMPOSITE THREADS AND HOLLOW CERAMIC FIBERS BASED ON CARBON FIBRE AND ALUMINUM OXIDE

S.A. Urvanov, E.A. Pushina, N.V. Kazennov, V.Z. Mordkovich

Sergey A. Urvanov \*, Ekaterina A. Pushina, Nikita V. Kazennov, Vladimir Z. Mordkovich

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7A, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: urvanov@tisnum.ru \*, katyazhu@tisnum.ru, kazennov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

*In this work, carbon-ceramic composite filaments have been manufactured and investigated. Carbon fiber UKN-12k based on polyacrylonitrile was used as a carbon core. The ceramic coating was produced from aluminum oxide. The production of composite filaments was carried out in the course of a repeatable multistage process, which included the preparation of an aqueous*

*aluminum hydroxide sol, its deposition on a carbon base, and annealing of the resulting filaments in a flow reactor in an inert atmosphere (Ar) at a temperature that was about 1000 °C. It was confirmed by X-ray diffraction analysis that the resulting alumina ceramic coating consists exclusively of its  $\alpha$ -phase. It should be noted that the presence of aluminum oxide on the carbon fiber surface protects the carbon core and increases the wettability, which significantly expands the possibilities of both application and modification of carbon fibers. According to thermogravimetric studies, it was found that this coating increases the thermal stability of the fiber in air, namely, it shifts the temperature of an active oxidation onset of by 120-150 °C up to 550 °C. It was also determined that at higher temperatures of 800-1000 °C, complete burnout of the carbon core is achieved, resulting in the formation of hollow ceramic fibers. According to the data of scanning electron microscopy, it was revealed that the inner diameter of the resulting fibers corresponds to the diameter that the inner diameter of the used carbon fiber and it is in a range of 5-7  $\mu\text{m}$ . It was found that a morphology of ceramic fibers repeats an external structure of a carbon precursor, which can be used to produce of both bundles and felt from hollow ceramic fibers, suitable for a manufacture of membranes, high-temperature filters and composite materials.*

**Key words:** carbon fiber, ceramic fiber, thermal analysis

**Для цитирования:**

Урванов С.А., Пушина Е.А., Казеннов Н.В., Мордкович В.З. Получение композиционных нитей и полых керамических волокон на основе углеродного волокна и оксида алюминия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 55–59

**For citation:**

Urvanov S.A., Pushina E.A., Kazennov N.V., Mordkovich V.Z. Preparation of composite threads and hollow ceramic fibers based on carbon fibre and aluminum oxide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 12. P. 55–59

## ВВЕДЕНИЕ

Углеродное волокно (УВ) представляет собой уникальный материал, совмещающий крайне высокие величины прочности на разрыв ( $\sigma \approx 5\text{-}6$  ГПа) и модуля упругости ( $E \approx 400\text{-}550$  ГПа), и в то же время обладающим низкой плотностью ( $\rho \approx 1,6\text{-}1,9$  г/см<sup>3</sup>) и химической инертностью, и поэтому их разработка и модификации актуальны и широко освещены в литературе [1]. Основной областью применения УВ является изготовление композиционных материалов. Существенное влияние на свойства этих композитов оказывают характеристики границы раздела волокно – матрица (адгезионная составляющая). Для придания углеродным волокнам особых свойств и специфической активности в зависимости от их дальнейшего применения проводят обработку поверхности углеродного волокна или их модификацию различными способами: путем окисления в газовой или жидкой фазах, электрохимическим окислением, обработкой плазмой, «физическое» и «химическое» активирование поверхности [2-3] и т.д.

К методам модификации поверхности относятся и нанесение различных веществ на поверхность волокна для формирования внешнего слоя. В литературе есть многочисленные примеры синтеза покрытий для углеродного волокна из различных

керамик [4-8], в том числе есть исследования, показывающие [9-11], что оксид алюминия может использоваться как жаропрочное покрытие для УВ, и в то же время подложки из оксида алюминия отлично подходят для дальнейшей модификации, например, для получения массивов УНТ.

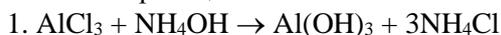
В свою очередь, полые керамические волокна представляют интерес в качестве мембран [12-19] и подложек катализаторов [19], и их синтезу из различных керамик в литературе уделяется пристальное внимание [20-27].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

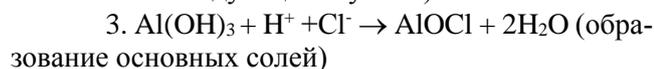
В основе гибридного волокна используется ПАН-волокно (полиакрилонитрильное) марки «УКН-М-12к-1». Для подготовки УВ к синтезу использовали следующие материалы: спирт этиловый технический 96% (ЧДА), нитрат алюминия (ЧДА), бидистиллированную воду.

Применение зелей гидроксида алюминия для нанесения защитного слоя на углеродное волокно. К водному раствору хлорида алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ) с массовой долей 5% по каплям при энергичном перемешивании добавляли концентрированный раствор аммиака в воде ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) с массовой долей не менее 10% до тех пор, пока выпадающий гелеобразный осадок гидроксида алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) не заполнял весь объем раствора. Далее

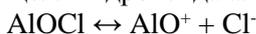
раствор с осадком оставляли на 1 ч до полного перехода осадка в золь, путем пептизации гидроксида алюминия хлорид-ионами ( $\text{Cl}^-$ ) в кислой среде. Пептизатором служил избыток хлорида алюминия, не вступившего в реакцию.



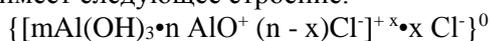
возможны и следующие ступени)



Соль  $\text{AlOCl}$  диссоциирует на ионы, которые формируют адсорбционный и диффузный слои мицелл гидроксида алюминия:



Вследствие этого мицелла гидроксида алюминия имеет следующее строение:



Нанесение защитного слоя оксида алюминия проходило через три стадии: 1) погружение волокна в золь гидроксида алюминия, 2) сушка волокна, 3) прокаливание волокна в печи в течение 10 мин при  $1000^\circ\text{C}$ . Данный цикл «погружение-просушка-прокаливание» повторяли до 4-5 раз.

Модификацию композиционной нити проводили по методике, описанной в работах [27-28].

Термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на приборе синхронного термического анализа STA Jupiter 449F1 фирмы Netzsch. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) проведена на JEOL JSM-7600F, оснащенный энерго-дисперсионным и волновым спектрометрами. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре PANalytical Empyrean, оснащенный рентгеновским оптическим модулем Брэгга-Брентано HD и высокочувствительным полупроводниковым детектором PIXel3D высокого разрешения.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проверка сплошности покрытия УВ оксидом алюминия. Для того, чтобы оценить, насколько качественно оксид алюминия покрывает поверхность УВ, был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) УВ в атмосфере воздуха. Результаты анализа показали, что УВ, покрытое оксидом алюминия, начинает окисляться примерно на  $110-120^\circ\text{C}$  выше, чем исходное УВ без покрытия (рис. 1).

ТГА проводили до тех пор, пока образец УВ, покрытый оксидом алюминия, не перестал терять массу. Методом РЭМ проведены исследования зольного остатка. На РЭМ изображениях видно, что даже после полного выгорания углерода оксид алюминия остается в виде полых трубок

(рис. 2), что дополнительно подтверждает целостность такого защитного покрытия.

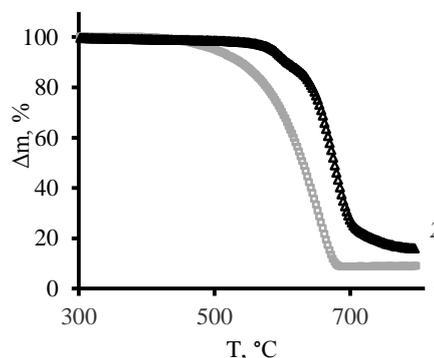


Рис. 1. Данные ТГА для серии образцов УВ: исходного (1 - серые квадраты) и покрытого защитным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 - черные треугольники)

Fig. 1. TGA data for a series of samples: initial (1 - grey squares) and coated with a protective layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 - black triangles)

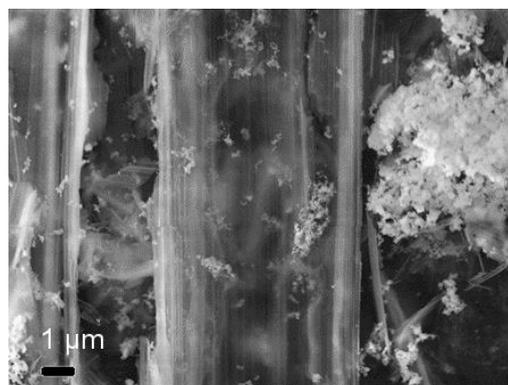


Рис. 2. РЭМ-изображение: полые трубки оксида алюминия, оставшиеся после выгорания углерода на воздухе  
Fig. 2. SEM image: hollow tubes of aluminum oxide obtained due to burnout of carbon core in air

Проверка структуры покрытия. Согласно литературным данным [11], наиболее прочно на поверхности закрепляется кристаллический оксид алюминия. Поэтому для определения присутствия кристаллической фазы оксида алюминия провели рентгенофазовый анализ покрытия УВ. Результаты представлены на рис. 2.

Согласно данным РФА, в покрытии содержится фаза корунда, которая однозначно идентифицируется по основным пикам.

Влияние синтеза УНТ на целостность покрытия. Для того, чтобы определить, не разрушится ли защитный слой после процесса модификации УВ углеродными нанотрубками, был проведен ТГА образцов исходного УВ и УВ, модифицированного УНТ при постоянной температуре  $450^\circ\text{C}$  (рис. 4). При данной температуре исходное УВ начинает окисляться. По кривым ТГА видно, что

при выдержке в течение 1 ч исходное УВ потеряло около 20% своей массы. В то же время, покрытое защитным слоем и модифицированное УВ практически не потеряло в массе. Потеря массы в 2% для модифицированного УВ, вероятно, связана со сгоранием УНТ.

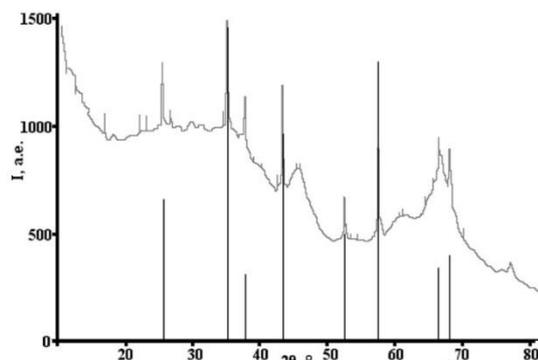


Рис. 3. Дифрактограмма зольного остатка после выжигания углеродной сердцевинки  
Fig. 3. X-ray diffraction data of the ash residue after burning out the carbon core of hybrid fiber

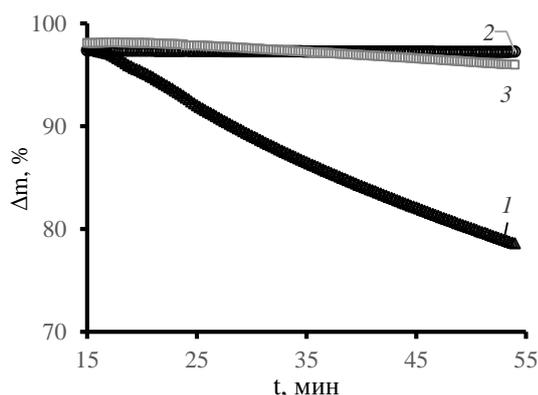


Рис. 4. ТГА образцов исходного (1), покрытого оксидом алюминия (2) и УВ, модифицированного УНТ (3)  
Fig. 4. TGA data for the samples of the original (1) coated with aluminum oxide (2) and carbon fiber modified with CNT (3)

Таким образом, рядом исследовательских методов было доказано наличие покрытия, его сплошность, кристаллическое строение и стабильность при синтезе УНТ.

#### ВЫВОДЫ

Было проведено исследование по модифицированию углеродного волокна оксидом алюминия. Полученные таким способом гибридные нити продемонстрировали устойчивость к воздействию воздуха вплоть до температуры 550 °С. Керамический слой обеспечивает защиту от доступа кислорода и замедляет процесс окисления углеродного ядра гибридной нити. Помимо защитной функции, слой из оксида алюминия является гидрофильной

подложкой, которая повышает смачиваемость волокна и открывает дополнительные возможности для нанесения на него различных частиц и, в целом, для модификации гибридных нитей. Полное выжигание углеродного ядра на воздухе все же возможно при температурах выше 800-1000 °С, и это приводит к образованию полых керамических волокон, пригодных для изготовления мембран, высокотемпературных фильтров и композиционных материалов.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Yusof N., Ismail A.F.** Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review. *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2012. V. 93. P. 1-13. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.10.001.
2. **Sharma M., Gao S., Mäder E., Sharma H., Wei L.Y., Bijwe J.** Carbon fiber surfaces and composite interphases. *Composit. Sci. Technol.* 2014. V. 102. P. 35-50. DOI: 10.1016/j.compscitech.2014.07.005.
3. **Severini F., Formaro L., Pegoraro M., Posca L.** Chemical modification of carbon fiber surfaces. *Carbon.* 2002. V. 40. N 5. P. 735-741. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00180-4.
4. **Xia K., Lu C., Yang Y.** Preparation of anti-oxidative SiC/SiO<sub>2</sub> coating on carbon fibers from vinyltriethoxysilane by sol-gel method. *Appl. Surf. sci.* 2013. V. 265. P. 603-609. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.056.
5. **Das M., Basu A.K., Ghatak S., Joshi A.G.** Carbothermal synthesis of boron nitride coating on PAN carbon fiber. *J. Eur. Ceramic Soc.* 2009. V. 29. N 10. P. 2129-2134. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.12.004.
6. **Tang S., Hu C.** Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: a review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. V. 33. N 2. P. 117-130. DOI: 10.1016/j.jmst.2016.08.004.
7. **Corral E.L., Loehman R.E.** Ultra-high-temperature ceramic coatings for oxidation protection of carbon-carbon composites. *J. Am. Ceramic. Soc.* 2008. V. 91. N 5. P. 1495-1502. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02331.x.
8. **Li S., Zhang Y.M., Zhou Y.F.** Preparation and characterization of sol-gel derived zirconia coated carbon fiber. *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 206. N 23. P. 4720-4724. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.01.037.
9. **Tkachenko L.A., Shaulov A.Yu., Berlin A.A.** Protective heat-resistant coatings of carbon materials. *Neorgan. Mater.* 2012. V. 48. N 3. P. 261-271. DOI: 10.1134/S0020168512030168.
10. **Jewur S.S., Kuriacose J.C.** Studies on the thermal decomposition of ferric acetate. *Thermochim. Acta.* 1977. V. 19. P. 195-200. DOI: 10.1016/0040-6031(77)85107-1.
11. **Baklanova N.I., Zima T.M., Titov A.T., Isaeva N.V., Grashchenkov D.V., Solntsev S.S.** Protective coatings for carbon fibers. *Neorgan. Mater.* 2006. V. 42. N 7. P. 823-829. DOI: 10.1134/S0020168506070107.

12. **Chen R., Jiang Y., Xing W., Jin W.** Preparation of palladium nanoparticles deposited on a silanized hollow fiber ceramic membrane support and their catalytic properties. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. N 14. P. 5002-5008. DOI: 10.1021/ie303104m.
13. **Wang J.W., Li L., Zhang J.W., Xu X., Chen C.**  $\beta$ -Sialon ceramic hollow fiber membranes with high strength and low thermal conductivity for membrane distillation. *J. Eur. Ceramic Soc.* 2016. V. 36. N 1. P. 59-65. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.027.
14. **Faiz R., Fallanza M., Ortiz I., Li K.** Separation of olefin/paraffin gas mixtures using ceramic hollow fiber membrane contactors. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. N 23. P. 7918-7929. DOI: 10.1021/ie400870n.
15. **Tan X., Li K.** Oxygen production using dense ceramic hollow fiber membrane modules with different operating modes. *AIChE J.* 2007. V. 53. N 4. P. 838-845. DOI: 10.1002/aic.11116.
16. **Tao K., Cao L., Lin Y., Kong C., Chen L.** A hollow ceramic fiber supported ZIF-8 membrane with enhanced gas separation performance prepared by hot dip-coating seeding. *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. N 42. P. 13046-13049. DOI: 10.1039/C3TA13371K.
17. **Xu G., Wang K., Zhong Z., Chen C., Webley P.A., Wang H.** SiC nanofiber reinforced porous ceramic hollow fiber membranes. *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. N 16. P. 5841-5846. DOI: 10.1039/C3TA15348G.
18. **Dashti A., Asghari M.** Recent progresses in ceramic hollow-fiber membranes. *Chem. Bio. Eng. Rev.* 2015. V. 2. N 1. P. 54-70. DOI: 10.1002/cben.201400014.
19. **Pan Y., Wang B., Lai Z.** Synthesis of ceramic hollow fiber supported zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes with high hydrogen permeability. *J. Membrane Sci.* 2012. V. 421. P. 292-298. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.07.028.
20. **Maneeratana V., Sigmund W. M.** Continuous hollow alumina gel fibers by direct electrospinning of an alkoxide-based precursor. *Chem. Eng. J.* 2008. V. 137. N 1. P. 137-143. DOI: 10.1016/j.cej.2007.09.013.
21. **Zhang Y., Li J., Li Q., Zhu L., Liu X., Zhong X., Meng J., Cao X.** Preparation of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramic fibers by electrospinning. *J. Colloid Interf. Sci.* 2007. V. 307. N 2. P. 567-571. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.12.048.
22. **Flores O., Bordia R. K., Nestler D., Krenkel W., Motz G.** Ceramic fibers based on SiC and SiCN systems: current research, development, and commercial status. *Adv. Eng. Mater.* 2014. V. 16. N 6. P. 621-636. DOI: 10.1002/adem.201400069.
23. **Sun Y., Li J.Y., Tan Y., Zhang L.** Fabrication of aluminum nitride (AlN) hollow fibers by carbothermal reduction and nitridation of electrospun precursor fibers. *J. Alloys Comp.* 2009. V. 471. N 1-2. P. 400-403. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.03.099.
24. **Li J. Y., Tan Y., Xu F.M., Sun Y., Cao X.Q., Zhang Y.F.** Hollow fibers of yttria-stabilized zirconia (8YSZ) prepared by calcination of electrospun composite fibers. *Mater. Lett.* 2008. V. 62. N 16. P. 2396-2399. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.12.011.
25. **Huang K., Dong Z., Li Q., Jin W.** Growth of a ZIF-8 membrane on the inner-surface of a ceramic hollow fiber via cycling precursors. *Chem. Commun.* 2013. V. 49. N 87. P. 10326-10328. DOI: 10.1039/C3CC46244G.
26. **Wang Z., Ge Q., Shao J., Yan Y.** High performance zeolite LTA pervaporation membranes on ceramic hollow fibers by dipcoating-wiping seed deposition. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. N 20. P. 6910-6911. DOI: 10.1021/ja901626d.
27. **Tang Y., Wang J., Li X., Xie Z., Wang H., Li W., Wang X.** Polymer-Derived SiBN Fiber for High-Temperature Structural/Functional Applications. *Chem. – A Eur. J.* 2010. V. 16. N 22. P. 6458-6462. DOI: 10.1002/chem.200902974.
28. **Караева А.Р., Урванов С.А., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Мордкович В.З.** Особенности углеродных нанотрубок, полученных в присутствии металлоценов элементов VIII группы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 4-9. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6y.
29. **Караева А.Р., Урванов С.А., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Мордкович В.З.** Features of carbon nanotubes obtained in presence of metallocenes of group VIII elements. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 12. P. 4-9 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6y.
29. **Mordkovich V.Z., Urvanov S.A., Kravchenko V.D., Kazennov N.V., Zhukova E.A., Karaeva A.R.** Modification of carbon fiber-polyurethane interface with carbon nanotubes. *Mater. Res. Innovat.* 2016. V. 20. N 1. P. 14-17. DOI: 10.1080/14328917.2015.1131419.

Поступила в редакцию 04.10.2021

Принята к опубликованию 27.10.2021

Received 04.10.2021

Accepted 27.10.2021