

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Авторы: Ермагамбет Б.Т., Казанкапова М.К., Наурызбаева А.Т.

Организация: ТОО «Институт химии угля и технологии», г. Нур-Султан, Казахстан

Углеродные нановолокна (УНВ), как один из наиболее важных представителей углеродных материалов, исследованы как в фундаментальных научных исследованиях и практических применениях [1]. УНВ представляют собой класс таких материалов, в которых изогнутые графеновые слои или наноконусы сложены в форме квази-одномерной нити, внутренняя структура может быть охарактеризована углом α между слоями графена и осью волокна [2].

УНВ привлекли большое внимание учёных своими потенциальными термическими, электрическими, экранирующими и механическими свойствами [3]. Благодаря их исключительным свойствам и низкой стоимости, они в настоящее время все чаще используются в различных материалах, например таких как композиты. Композиты УНВ могут применяться в качестве перспективных материалов во многих областях, таких как электрические устройства, электродные материалы для батарей и суперконденсаторов, а также в качестве датчиков. Каменноугольный пек – остаток от перегонки каменноугольной смолы после пиролиза. Он представляет собой твердую иногда вязкую массу чёрного цвета. В составе каменноугольного пека преобладают высокомолекулярные ароматические углеводороды, высшие фенолы и органические основания. Технология получения углеродного волокна на основе пека включает несколько стадий: подготовка субстрата, синтез волокна методом электроспиннинга, стабилизация в окислительной атмосфере, карбонизация в инертной атмосфере, графитизация при повышенной температуре. Электроспиннинг это универсальный и эффективный метод получения непрерывных нановолокон от субмикронных диаметров до нанометровых диаметров, используя высокопотенциальное электрическое поле. Технология может быть легко использована в лаборатории и можно масштабировать до промышленного процесса. Электропреобразование нановолокон из полимерных растворов или расплавов представляет практический интерес, поскольку имеют много потенциальных сфер применений [4].

Для получения углеродных нановолокон нами использованы доступные материалы как каменноугольная смола из угля месторождения «Шубарколь», которая имела следующие характеристики: плотность при 20° С - 1070 кг/м³; вязкость при 80 °С - 2,9-3,3

условные градусы; коксуюемость – 2,0-3,5 %; температура вспышки - 110-120 °С; температура размягчения – 60-70 °С; выход летучих веществ – 83,0 %, которые образуются при пиролизе сырья, в качестве связующего – полиметилметакрилат, в качестве растворителя - 1,2-дихлорэтан, смесь исходных продуктов подвергают диспергированию в ультразвуковой ванне при температуре 35 °С, частота – 35 кГц, время выдержки 30 мин, приготовленный раствор помещают в установку электроспиннинга со шприцом, установленное напряжение – 10-25 кВ, расстояния между приемником шприца 30-35 см, волокна полученные после прядения окисляют при 300 °С на воздухе и карбонизируют при 800°С.

Лабораторная установка электроспиннага состоит из насосного шприца (1), высоковольтного источника питания (2), подложки из алюминиевой фольги (3) (рисунок 1).



Рисунок 1 – Лабораторная установка электроспиннага

ИК-спектры УНВ были сняты на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS 10. ИК-спектр исходного УНВ представлен на рисунке 2, где спектр представлен большим количеством пиков, скорее всего вызванным наложением нескольких структур. Пики 3081 см⁻¹, 3025 см⁻¹, 3000 см⁻¹ вероятно отвечают за наличие ароматических напряжений, присвоенных – СН sp³, пик 2923 см⁻¹ характеризует несимметричная и 2854 см⁻¹ симметричная растягивающая вибрация СН₂, резкий интенсивный пик 1725 см⁻¹ появился из-за наличия вибрации растяжения С=О карбонильной группы, кроме того, наблюдаемая частота в 1451 см⁻¹ показывает деформацию группы СН₃, широкий диапазон изменения пика от 1260 см⁻¹ – 1275 см⁻¹ можно объяснить вследствие растягивающей вибрации С-О и пик 1070 см⁻¹ флексии С-Н в плоскости.



Figure 10 consists of three SEM images labeled (a), (b), and (c).
 Image (a) shows a dense network of nanotubes. The scale bar is 50 μm. Technical parameters: HV 30.00 kV, mag 2,000 x, mode Custom, W/D 10.3 mm, Hi-W 148 μm, KazNU NANOLAB.
 Image (b) shows individual nanotubes with dimensions 272.2 nm, 341.4 nm, 410.8 nm, and 234.9 nm. The scale bar is 10 μm. Technical parameters: HV 30.00 kV, mag 10,000 x, mode Custom, W/D 10.3 mm, Hi-W 29.6 μm, KazNU NANOLAB.
 Image (c) shows nanotubes with dimensions 344.9 nm, 262.0 nm, and 148.6 nm. The scale bar is 4 μm. Technical parameters: HV 30.00 kV, mag 30,000 x, mode Custom, W/D 10.3 mm, Hi-W 9.95 μm, KazNU NANOLAB.

СЭМ рисунки карбонизованного УНВ при 800⁰С представлены на рисунке 4, где обнаружены углеродные сферы, с размерами частиц от 133 нм до 574,6 нм. По результатам элементного анализа карбонизованного УНВ обнаружено содержание углерода (С), который составляет -97.58 % .

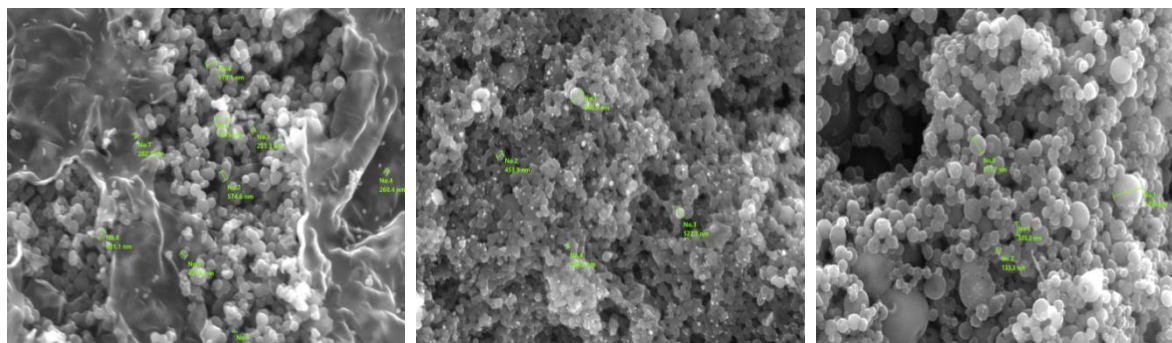


Рисунок 4 – Электронно-микроскопические снимки карбонизированной УНВ

Таким образом в результате УНВ можно получить еще один продукт - углеродные сферы (УС), которые привлекли значительный интерес среди исследователей из-за их потенциального применения, например, в газовом разделении и в качестве молекулярных сит, кристаллов с фотонной запрещенной зоной, подложек катализаторов и материалов электродов для литий-ионных аккумуляторов. УС служат опорными подложками благодаря их высокой площади поверхности и высокой структурной стабильности, помимо других свойств. По сравнению с углем, нефтью или производными продуктами, УС полученные из устойчивого, недорогого сырья для хранения энергии, стали особенно интересными.

Предлагаемый способ получения УНВ и композита построен на основе метода электроспиннинга, который является наиболее перспективным способом промышленного производства и обеспечивает получение продукта с относительно высокой однородностью фракции, что определяет достижение прочностных характеристик, предъявляемых к конструкционным материалам. Экологический эффект исследования заключается в создании экологически чистой технологии основанной на переработке вторичного сырья (каменноугольная смола и др. отходы угледобычи) для получения углеродных волокон и композитов на их основе. Создание данной технологии позволит решить экологический аспект утилизации данного типа отходов с получением экономически рентабельного продукта.

Литература:

- [1] Lichao Feng, Ning Xie, Jing Zhong (2014) Carbon Nanofibers and Their Composites: A Review of Synthesizing, Properties and Applications, Materials, 7:3919-3945. DOI: 10.3390/ma7053919 (in Eng.).
- [2] A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson, J. (2005) Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly, Journal of Applied Physics 97, 041301. DOI: org/10.1063/1.1857591 (in Eng.).
- [3] Tibbetts, G.G., Lake, M.L., Strong, K.L., Rice, B.P. (2007) A Review of the Fabrication and Properties of Vapor-Grown Carbon Nanofiber/Polymer Composites, Composites Science and Technology, 67(7-8):1709-1718. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.06.015 (in Eng.).

[4] B. T. Yermagambet, M. K. Kazankapova, A. T. Nauryzbaeva, Z. A. Mansurov, G. T. Smagulova, B. B. Kaidar (2019) News of the national academy of sciences of the republic of kazakhstan series of geology and technical sciences 4(436):86 – 94. DOI: org/10.32014/2019.2518-170X.101(in Eng.).