

电化学处理对 PAN 基碳纤维表面特征的影响

王力勇 杨常玲 吕永根 刘鑫 张艳霞

(东华大学,上海 201620)

文 摘 将 PAN 基碳纤维(东邦 IM600-6K)在不同温度的酸性及盐类电解质溶液中进行电化学处理。碳纤维的表面性能采用 SEM、XPS、亚甲基蓝(MB⁺)吸附、Raman 光谱进行表征。结果发现碳纤维在电化学氧化处理后表面官能团增多而且沟槽加深。电解质及电解液温度对碳纤维表面特定官能团的生成量有影响,羟基和羧基的生成数量最多相差 61.38%、98.59%;在酸性电解质溶液中处理的碳纤维表面含氧官能团较多,表面较粗糙。升高电解液温度有助于活性氧对碳纤维表面的氧化刻蚀。处理后的碳纤维表面微晶尺寸最多减少 9.75%。

关键词 PAN 基碳纤维,电解质,表面特征

Effect of Electrochemical Treatment on Surface Characters of PAN-Based Carbon Fibers

Wang Liyong Yang Changling Lü Yonggen Liu Xin Zhang Yanxia

(Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract PAN-based carbon fibers (TOTO IM600-6K) were electrochemically treated in acidic and salt-like electrolytic solution at different temperatures. The surface characters of the carbon fibers were characterized by SEM, XPS, adsorption of methylene blue (MB⁺) and Raman spectra. Experimental results indicated that more functional groups and deeper grooves generated on the surface of carbon fibers after electrochemical treatment. Variation of electrolytes and temperatures can affect the configuration of specific functional groups, the difference of formed amounts of hydroxyl and carboxyl groups are 61.38% and 98.59% at most. More acidic functional groups and roughness appeared on the surface of the carbon fibers treated in acidic electrolyte solution, and further, higher solution temperatures were helpful to improve oxidative etching on surface of carbon fibers by active oxygen. Superficial crystallite size of the treated carbon fibers decreased by 9.75% at most.

Key words PAN-based carbon fiber, Electrolyte, Surface characters

0 引言

碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)具有质量轻、高强度、高刚性、耐疲劳和线胀系数小等优异性能^[1-2]。碳纤维和树脂基体间的界面粘接状况直接影响 CFRP 的各项性能。为了使碳纤维和树脂间紧密连接,中间不形成孔隙,就必须增加碳纤维对树脂基体的润湿性能。这主要通过对碳纤维表面进行氧化以提高其表面自由能,进而提高碳纤维表面的润湿性^[3]。在各种处理方法中,阳极电化学法由于易于控制、方便在线配套,在实际生产中最为常用^[4]。

碳纤维表面的活性官能团及表面粗糙度在 CFRP 的界面粘接中起着重要的作用^[5],而碳纤维和不同的树脂基体结合所需的活性官能团有所差别。例如 Xu 等^[6]发现含有酰亚胺结构的树脂更易和碳

纤维表面的羟基进行化学交联。房宽峻等^[7]通过做正交试验得出:在碳纤维电化学氧化过程中,电解质种类是影响处理后碳纤维表面酸性官能团的主要因素,其次是处理时间和电流密度,电解质浓度的影响不大。酸性和盐类电解质对碳纤维表面酸性官能团的含量有明显影响,而碱性电解质的影响不大。王成忠^[8]认为碳纤维表面各种官能团的产生是由其生成焓决定,有一定规律;并且认为电解质溶液的温度在电化学反应中起着重要作用,而这点往往被传统的研究方法忽略。本文对 PAN 基碳纤维(东邦 IM600-6K)在不同温度的 H₃PO₄、NH₄HCO₃溶液中进行电化学处理,研究其表面官能团及形貌变化规律。

1 实验

1.1 样品制备

收稿日期:2009-10-09;修回日期:2009-11-30

基金项目:国家 973 资助项目(2006CB605300);上海市科委项目(07DJ14002)

作者简介:王力勇,1985 年出生,硕士,主要从事碳纤维表面处理的研究工作。E-mail:liyongwang@mail.edu.cn

将 PAN 基碳纤维(东邦 IM600-6K)在氮气保护下通过高温管式炉退浆,在如图 1 所示阳极氧化设备中对碳纤维进行表面处理。

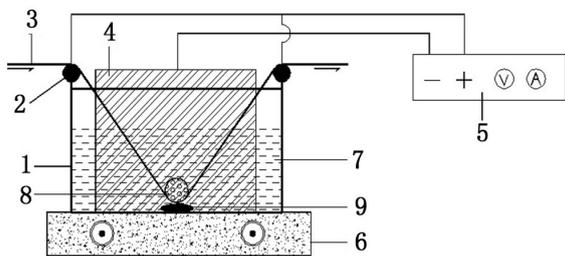


图 1 表面处理装置示意图

Fig. 1 Sketch map of surface treatment equipment

1—玻璃电解槽;2—石墨导辊;3—碳纤维丝束;4—阴极板;5—恒流恒压电源;
6—加热电磁搅拌器;7—电解液;8—塑料导辊;9—搅拌子。

碳纤维丝束由石墨导辊导入 20 ~ 80℃、5% (质量分数)的电解质溶液浴槽中,电流密度 4 mA/cm²,经过 120 s 后,碳纤维在去离子水中充分洗涤,在 120℃ 干燥 8 h。

1.2 分析测试

碳纤维表面形貌通过日本 JSM-5600LV 扫描电子显微镜观察。碳纤维表面含氧官能团通过美国 Thermo ESCALAB 250 X-射线电子能谱测定,单色 Al

K α ($h\nu = 1486.6$ eV),功率 150 W,500 μm 束斑,能量分析器固定透能为 20 eV。碳纤维表面微晶尺寸用 Thermofisher Nicolet DXR 型激光显微拉曼光谱仪测定, $\lambda = 530$ nm,功率 5 mW。

用 MB⁺吸附法测定单位质量碳纤维表面酸性官能团含量^[9]及孔隙结构^[10-11]。

单位质量碳纤维对 MB⁺吸附量 = $\Delta C \cdot L/M$

式中, ΔC 为 MB⁺溶液的浓度差,采用日立 U-3310 型紫外分光光度计,通过对照标准曲线测定; L 为 MB⁺溶液加入体积; M 为碳纤维质量。每个样品的平衡吸附量是由经过 24 h 浸泡后的溶液的吸光度计算的。

2 结果与讨论

2.1 表面处理对碳纤维表面形貌及质量的影响

从图 2 可以看出,未经处理碳纤维的表面沟槽平直而且较浅;表面处理后的碳纤维表面沟槽增多并且加深。碳纤维在处理过程中电解质溶液逐渐变黑,说明碳纤维表面的类石墨片层的刻蚀比较严重,致使部分氧化的类石墨碎片脱落,这也是碳纤维经过表面处理后的质量减少的主要原因,如表 1 所示。碳纤维经过处理后表面沟槽的加深和扩展,增大了纤维比表面积,增加了表面的粗糙度。

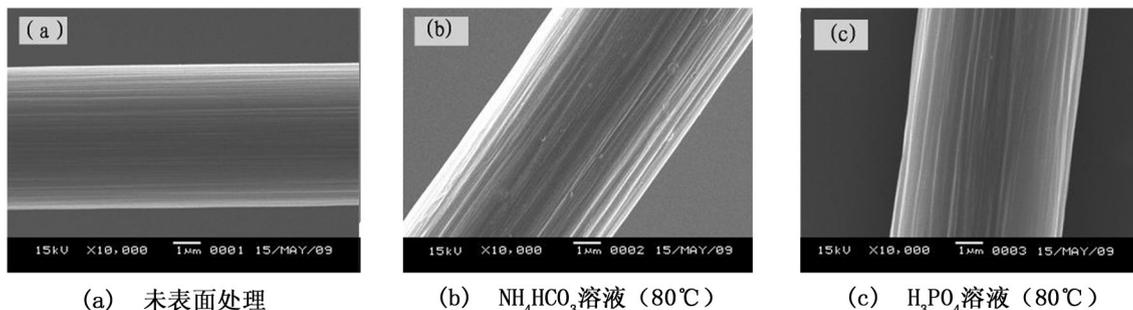


图 2 碳纤维处理前后的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphology of untreated and treated carbon fibers

碳纤维在电化学处理时,表面生成的活性氧对纤维表面进行氧化;其中暴露在碳纤维表面的类石墨结构,其边缘存在的活性碳原子被氧化生成含氧官能团;同时碳纤维表面产生的活性氧对碳纤维表面形成“氧化剥离”,将碳纤维表面存在缺陷的类石墨层剥离。这些因素都导致经过处理后的碳纤维质量减少。从表 1 中可知,在酸性电解质中及在较高温度条件下,碳纤维质量损耗较多。

表 1 碳纤维表面处理后的质量变化

Tab. 1 Weight change of carbon fibers after surface treatment

电解质	温度 /℃	处理前质量 /g	处理后质量 /g	质量损失率 /%
NH ₄ HCO ₃	40	2.3745	2.3732	0.055
NH ₄ HCO ₃	80	2.4851	2.4829	0.089
H ₃ PO ₄	40	2.5673	2.5657	0.062
H ₃ PO ₄	80	2.4319	2.4291	0.115

2.2 表面处理对碳纤维表面含氧官能团的影响

表 2 是不同条件处理碳纤维的 XPS C_{1s} 谱图,分峰后积分得到的数据。分峰处理后的 C_{1s} 谱图共有 4 个峰组成,分别对应以 C—C 键形式存在的石墨碳 (284.32 ~ 284.58 eV)、羟基 (C—OH) (285.49 ~ 285.77 eV)、羰基 (C=O) (286.28 ~ 286.98 eV) 及羧基 (—COOH) 或者酯基 (—COOR) (287.97 ~ 288.56 eV)。

从表 2 可以看出,碳纤维通过电化学处理后,表面的各种含氧官能团明显增加,增加量与类石墨碳降低量相同。在 40℃ 时,碳纤维在 H₃PO₄ 溶液中电化学处理后表面含氧官能团较在 NH₄HCO₃ 溶液中处理后的多;在 H₃PO₄ 溶液中处理的碳纤维表面生成 C—OH 和 C=O 的量较多,而在 NH₄HCO₃ 溶液中处理,COOH/COOR 的量增加较多。在 80℃ 时,碳纤维在 H₃PO₄ 溶液中电化学处理后表面 C—OH 含量较多,

而 $C=O$ 、 $COOH/COOR$ 的量相对在 NH_4HCO_3 溶液中处理的少。比较在不同温度处理的碳纤维可以发现, $80^\circ C$ 处理时, 碳纤维表面大部分含氧官能团的量都比 $40^\circ C$ 时有所增加, 而在 NH_4HCO_3 溶液中处理后的 $C=O$ 含量有所降低。

表 2 碳纤维表面的含氧官能团 (C_{1s})

Tab. 2 Content of oxygen-containing functional groups on carbon fiber surface (C_{1s})

电解质	温度/ $^\circ C$	碳纤维表面含氧官能团相对数量/%			
		C—C	C—OH	C=O	COOH/COOR
(未表面处理)		85.47	11.11	1.71	1.71
NH_4HCO_3	40	79.37	13.49	3.97	3.17
H_3PO_4	40	70.92	17.73	9.22	2.13
NH_4HCO_3	80	70.42	19.01	6.34	4.23
H_3PO_4	80	68.02	21.77	6.12	4.08

不同条件处理碳纤维的 XPS O_{1s} 峰谱图可以分作三个峰, 分别为存在于酮、内酯、羧基中的 $C=O$ ($531.70 \sim 531.97$ eV), $C-OH$ 或者 $C-O-C$ 中的碳氧单键 ($532.30 \sim 532.92$ eV) 以及表面化学吸附水中的 $O-H$ ($534.12 \sim 535.37$ eV) [12]。其各分峰面积积分后数据如表 3 所示, 氧的单键和双键官能团的变化量和 C_{1s} 分峰数据中对应的官能团数量有关联。碳纤维表面化学吸附水的含量增加明显 (摩尔分数 $2.50\% \sim 12.93\%$), 其中在 H_3PO_4 溶液中处理的碳纤维化学吸附水较多, 这与表面强亲水性基团的增加是一致的 (表 2 中 $C=O$ 、 $COOH/COOR$ 的含量)。

表 3 碳纤维表面含氧官能团 (O_{1s})

Tab. 3 Content of oxygen-containing functional groups on carbon fiber surface (O_{1s})

电解质	温度/ $^\circ C$	碳纤维表面含氧官能团数量/%		
		C=O	C—OH/C—O—C	H—O—H (化学吸附水)
(未表面处理)		50.00	47.50	2.50
NH_4HCO_3	40	60.61	36.97	2.42
H_3PO_4	40	9.570	86.96	3.47
NH_4HCO_3	80	32.69	64.10	3.21
H_3PO_4	80	19.05	68.03	12.9

2.3 表面处理对碳纤维吸附 MB^+ 的影响

在低浓度范围内, MB^+ 的吸光度与浓度呈线性关系。每个 MB^+ 具有一个正电荷, 易与含有活泼氢的官能团结合而形成化学吸附, 同时也会在碳纤维表面及孔隙内产生物理吸附。通过测量 MB^+ 吸附液的浓度的变化可以计算出单位质量碳纤维对 MB^+ 的吸附量。图 3 为碳纤维对 MB^+ 吸附量随时间的变化, 可见表面处理碳纤维对 MB^+ 的吸附量随着时间的延长而增加。

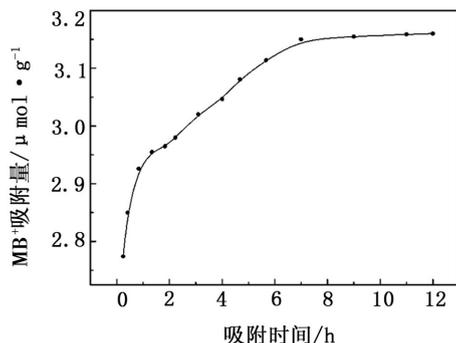


图 3 碳纤维吸附 MB^+ 的量与吸附时间的关系

Fig. 3 Quantity of carbon fibers adsorbing MB^+ versus adsorption time

初始浓度为 $20 \mu mol/L$, 温度为 $25^\circ C$ 。

开始的吸附速率较快, $1 \sim 1.5$ h 后吸附速率趋缓。可以认为 1.5 h 以前主要进行表面吸附, 1.5 h 后主要进行孔隙吸附。超过 8 h 后, 碳纤维对 MB^+ 的吸附量基本不变, 说明吸附已达平衡。在阳极氧化过程中, 碳纤维表面的活性碳原子会被氧化成 $-OH$ 、 $-COOH$ 等含氧官能团, 每个含氧酸性官能团会和一个带正电的 MB^+ 分子通过化学作用结合, 同时也会在碳纤维表面进行物理吸附, 且速度较快。孔隙吸附主要是 MB^+ 分子在碳纤维的孔隙内通过分子间作用力吸附。碳纤维的孔隙结构增加可能是电化学反应产生的活性氧刻蚀造成。

图 4 所示为在两种电解液处理的碳纤维样品对 MB^+ 的吸附量随处理温度的变化。可以看出, 在两种电解液溶液中处理的碳纤维对 MB^+ 的吸附量随着溶液温度的升高而增加, 并且在 H_3PO_4 溶液中处理的碳纤维吸附 MB^+ 量较多。这说明碳纤维在磷酸溶液中表面形成更多的酸性官能团及孔洞结构, 与表 2 中 XPS 测得碳纤维表面酸性官能团数量变化规律相符。通过比较 1.5 h 吸附量 (以表面吸附为主) 和 24 h 吸附量 (总吸附量) 可以看出, 在 NH_4HCO_3 溶液中不同温度下处理的碳纤维两者差值较大, 即孔隙吸附较多, 说明碳纤维在 NH_4HCO_3 溶液中处理时, 活性氧物理刻蚀碳纤维表面形成的孔隙较多。

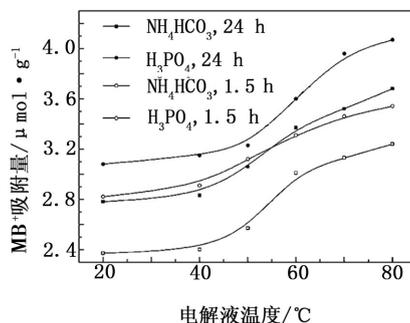


图 4 碳纤维吸附 MB^+ 的量与不同电解质及温度的关系

Fig. 4 Quantity of carbon fibers adsorbing MB^+ versus different electrolytes and temperatures

2.4 表面处理碳纤维的微晶结构

碳纤维是由沿纤维轴取向的类石墨微晶组成的。用 Raman 光谱仪对石墨表面扫描,对于单晶石墨只在 1580 cm^{-1} 存在特征谱线(G 峰),随着石墨晶格缺陷、低对称结构的增加,在 1360 cm^{-1} 附近出现了另外一个谱线(D 峰),该谱线称为结构无序峰^[13]。对碳纤维扫描得到 G 峰、D 峰强度可以表征碳纤维表面的微晶大小 L_a 变化,公式为^[14]:

$$L_a = 4.4I_D/I_G$$

不同条件下表面处理碳纤维的 Raman 光谱如图 5 所示。可以看出,碳纤维经表面处理表层微晶尺寸减小($5.23 \sim 4.72\text{ nm}$),而且随电解液温度的升高,微晶尺寸也出现减小。比较不同条件下得到的 4 种样品的微晶尺寸, $L_a(b) > L_a(c)$ 、 $L_a(d) > L_a(e)$,说明在 H_3PO_4 溶液中及升高溶液温度,碳纤维表面进行的氧化刻蚀程度加深。 L_a 越小,表明表面的微晶宽度愈小,处于碳纤维类石墨表面棱角和边缘位置的不饱和碳原子数目越多;类石墨微晶的取向自由度愈大,表面活性越高,从而也有利于碳纤维与基体树脂间的粘结性能提高。

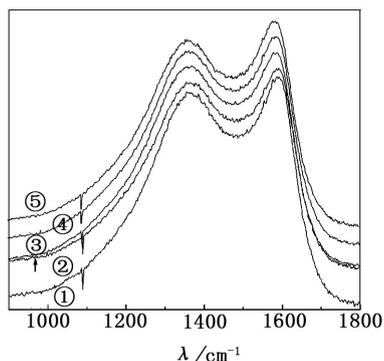


图 5 不同处理条件碳纤维的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of carbon fibers treated on different conditions

$$L_a(a) = 5.23\text{ nm}; L_a(b) = 4.97\text{ nm};$$

$$L_a(c) = 4.92\text{ nm}; L_a(d) = 4.94\text{ nm}; L_a(e) = 4.72\text{ nm}。$$

3 结论

(1) PAN 基碳纤维(东邦 IM600-6K)经过表面处理,表面沟槽增多并且加深,使得 PAN 基碳纤维比表面积增大,表面的强亲水性基团(C—OH, COOH/COOR)增加。

(2) 不同的电解质及温度条件对 PAN 基碳纤维表面特定官能团生成量有影响, H_3PO_4 中电化学处理的 PAN 基碳纤维表面官能团数量增加较多;而在 NH_4HCO_3 溶液中处理的 PAN 基碳纤维,其表面生成

的孔洞数量较多;升高电解液温度有助于 PAN 基碳纤维表面酸性官能团及孔隙数量的增加。如羟基的生成数量在不同条件下相差 61.38% ($13.49 \sim 21.77\%$),羧基相差 98.59% ($2.13\% \sim 4.23\%$)。

参考文献

- [1] 贺福. 碳纤维及其应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 288
- [2] Lindsay B, Abel M L, Watts J F. A study of electrochemically treated PAN based carbon fibers by IGC and XPS [J]. Carbon, 2007, 45(12): 2433-2444
- [3] Vickers P E, Watts J F, Perruchot C, et al. The surface chemistry and acid-based properties of a PAN-based carbon fiber [J]. Carbon, 2000, 38(5): 675-689
- [4] 郭云霞, 刘杰, 梁节英. 碳纤维阳极氧化法表面改性 [J]. 新型炭材料, 2006, 21(4): 343-348
- [5] Akihiko Fukunaga, Shigetomo Ueda. Anodic surface oxidation for pitch-based carbon fibers and the interfacial bond strengths in epoxy matrices [J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(2): 249-254
- [6] Xv B, Wang X S, Lu Y. Surface modification of polyacrylonitrile-based carbon fiber and its interaction with imide [J]. Applied Surface Science, 2006, 253(5): 2695-2701
- [7] 房宽峻, 蔡玉青, 戴瑾瑾等. 影响电化学氧化后碳纤维表面官能团的因素 [J]. 青岛大学学报, 1998, 13(2): 12-14, 21
- [8] 王成忠. C 型碳纤维的制备及其阳极氧化机理的研究 [D]. 北京化工大学, 2001
- [9] 王保刚, 余木火, 滕翠青. 微脱粘法研究等离子处理的高模量聚乙烯纤维的粘结性 [J]. 合成技术及应用, 1997, 13(2): 21
- [10] 沈曾民, 张文辉, 张学军, 等. 活性炭材料的制备与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006, 17
- [11] Pittman C U, Jiang W, Yue Z R, et al. Surface properties of electrochemically oxidized carbon fibers [J]. Carbon, 1999, 37(11): 1797-1807
- [12] 刘鸿鹏, 吕春祥, 李永红, 等. 电化学表面处理 PAN 基碳纤维的表面性能研究 [J]. 新型炭材料, 2005, 20(1): 39-44
- [13] 曹伟伟, 朱波, 井敏等. PAN 基碳纤维在表面处理中的拉曼光谱学研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(12): 2885-2889
- [14] Baldan M R, Almeida E C, Azevedo A F, et al. Raman validity for crystallite size L_a determination on reticulated vitreous carbon with different graphitization index [J]. Applied Surface Science, 2007, 254(2): 600-603

(编辑 任涛)