

碳纤维表面化学涂覆 NiO

华中胜, 姚广春, 曹卓坤, 王磊, 马佳, 梁李斯

(东北大学教育部材料先进制备技术工程研究中心, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 采用均相沉淀法在碳纤维表面进行了 NiO 涂覆, 研究了沉淀剂种类、脱水方式、沉淀剂浓度、沉淀剂添加速度和沉积反应时间对涂覆效果的影响. 采用 SEM 和 XRD 对涂层进行了表征, 得到了制备 NiO 涂层较为合适的工艺条件为: 以尿素为沉淀剂, 采取缓慢升温的方式脱水, 沉淀剂浓度 0.20 mol/L, 沉淀剂滴加速度 2 mL/min, 反应时间 120 min. 在此条件下制备的 NiO 涂层厚度均匀, 无脱落现象. 抗氧化性测试结果表明, 涂覆 NiO 涂层后, 碳纤维的抗氧化性有明显的提高.

关键词: 碳纤维; 均相沉淀法; 涂层; NiO

中图分类号: TQ342

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2009)03-0580-06

1 前言

碳纤维的高比强度、高比模量、耐疲劳、耐腐蚀和耐烧蚀等一系列优良性能使其成为理想的增强材料. 碳纤维增强复合材料主要包括碳纤维增强塑料、碳、金属、陶瓷、玻璃、水泥等^[1,2].

为保护碳纤维和改善碳纤维与基体间的相容性, 在制备复合材料时需对碳纤维表面改性, 包括涂层^[3-7]、镀层等^[8,9]. 碳纤维表面涂覆氧化物及碳化物涂层的方法^[10-12]有溶胶-凝胶法、化学气相沉积法、物理溅射法、先驱体浸渍裂解法等. 溶胶-凝胶法制备涂层简单易行, 但大多局限于单丝碳纤维; 化学气相沉积法沉积速度较慢, 沉积温度较高, 能耗高; 其他方法对设备要求较高, 成本高. 均相沉淀法制备涂层在煮沸的溶液中进行, 纤维束能较好地分散开, 易在碳纤维表面均匀地涂覆涂层, 且此法所需实验设备简单、操作简便. 为制备以碳纤维增韧的镍铁尖晶石基铝电解惰性阳极, 提高碳纤维与镍铁尖晶石颗粒界面间的结合强度, 本工作进行了碳纤维表面涂覆 NiO 的研究, 重点考察了碳纤维表面 NiO 涂层的制备工艺.

2 实验

2.1 实验材料

实验所用碳纤维为沈阳安科公司生产的 12K 碳纤维, 直径 6~7 μm . 所用水为去离子水. 其他化学试剂均为分析纯.

2.2 NiO 涂层的制备

2.2.1 碳纤维的预处理

碳纤维经空气氧化除胶和硝酸粗氧化处理^[13]后表面纹理加深, 比表面积增加, 表面活性提高. 粗糙的表面有利于增强涂层与碳纤维间的结合. 图 1 为预处理后碳纤维的 X 射线光电子能谱(XPS)图, 对 C 1s 进行分峰处理(图 2), 分析结果(表 1)表明氧化除胶和硝酸粗氧化后碳纤维表面含有丰富的氧, 存在大量以 C—OH 为主的含氧官能团[含量为 $\alpha(\%)$], 溶液中反应生成的 Ni(OH)₂ 在这些官能团上形核的能量低于自发形核, 可以此作为异质形核的中心.

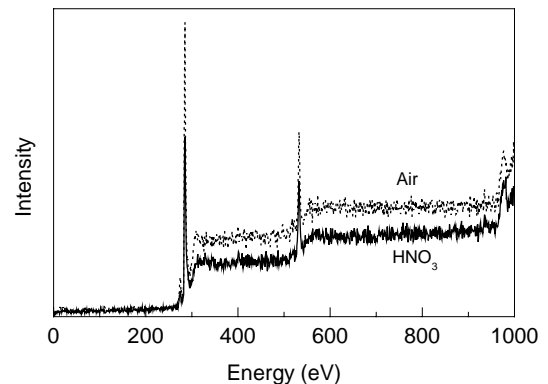


图 1 碳纤维经氧化处理后的 XPS 图像

Fig.1 XPS spectra of carbon fibers after oxidation

2.2.2 NiO 涂层的制备

按确定的物料比准确配制一定浓度的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 与沉淀剂溶液, 将经过预处理的碳纤维放入装有 Ni(NO₃)₂ 溶液的烧杯中, 并使碳纤维尽量分散开. 把烧杯置于电炉上加热, 待 Ni(NO₃)₂ 溶液沸腾后, 以一定速度滴加沉淀剂溶液(实验装置见图 3), 滴加结束继续加热使其反应一定时间. 反应完毕取下烧杯使其

自然冷却. 取出碳纤维, 用蒸馏水冲洗 4 次, 放入干燥箱于 70 °C 干燥, 放入马弗炉高温脱水, 即得涂覆 NiO 的碳纤维. 制备 NiO 涂层的工艺路线如图 4 所示.

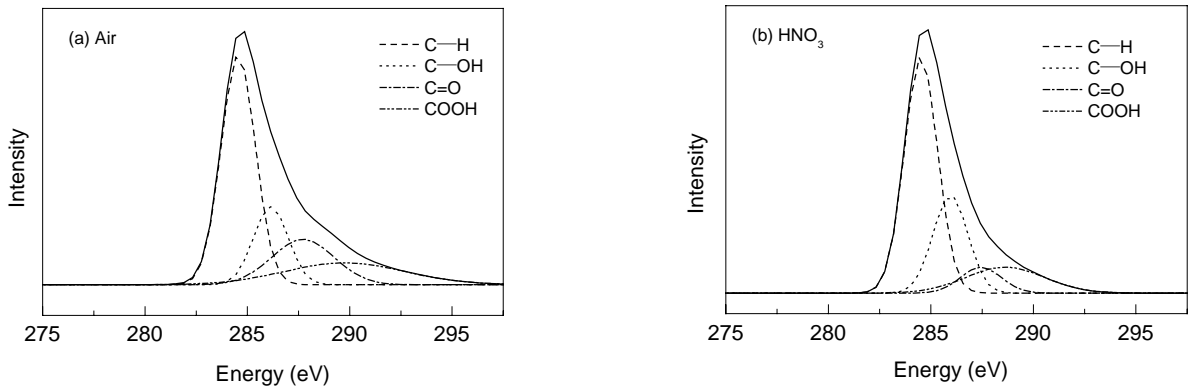


图 2 碳纤维经氧化处理后的 C 1s 谱
Fig.2 C1s spectra of carbon fibers after oxidation

表 1 XPS 分析氧化处理后碳纤维表面官能团含量

Table 1 Functional group analysis of carbon fibers after oxidization with XPS

Oxidization method	C—H		C—OH		C=O		COOH	
	Energy (eV)	a (%)	Energy (eV)	a (%)	Energy (eV)	a (%)	Energy (eV)	a (%)
Air	284.56	49.04	286.15	16.93	287.72	17.68	289.76	16.35
HNO ₃	284.52	54.73	285.95	23.75	287.44	7.32	288.63	14.20

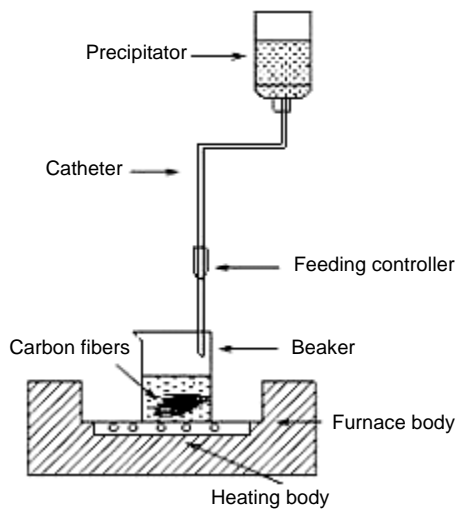


图 3 碳纤维表面涂覆 Ni(OH)₂ 实验装置
Fig.3 Experimental device for deposition of Ni(OH)₂ on carbon fibers

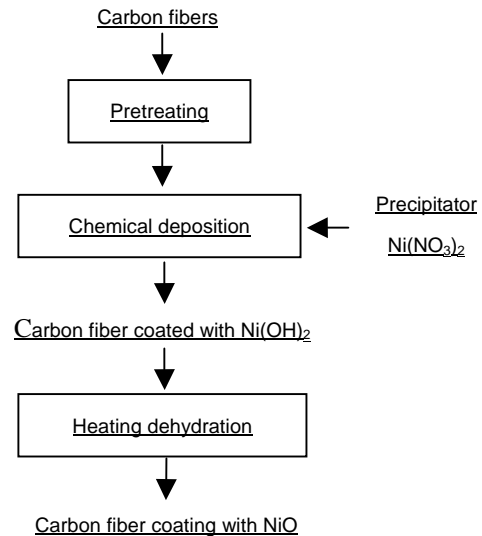


图 4 NiO 涂层的制备工艺路线
Fig.4 Process flow diagram of preparation of NiO coating

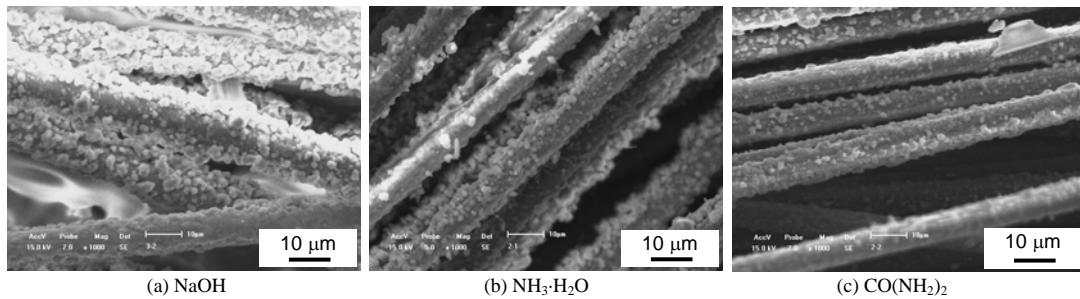
3 结果及分析

3.1 沉淀剂的选择

采用 NaOH 和 NH₃·H₂O 作为沉淀剂时, 由于二者 OH⁻ 浓度较大, 加入溶液后反应速度快, 溶液中快速生成的 Ni(OH)₂ 微粒易在自发形核后沉积到碳纤维表面, 不能形成平整的包覆层, 如图 5(a)和 5(b)所示.

采用 CO(NH₂)₂ 作为沉淀剂时, 溶液中的 OH⁻ 主要

来自 CO(NH₂)₂ 的水解, 此过程受水解平衡制约, 反应速度较慢, 溶液中生成的 Ni(OH)₂ 微粒易在碳纤维表面慢慢地异质形核. 如图 5(c)所示, 碳纤维表面比较均匀地包覆了一层 Ni(OH)₂ 涂层. 所以, 实验采用 CO(NH₂)₂ 作为沉淀剂. 因 CO(NH₂)₂ 很难在低于 60 °C 下分解, 且水解是吸热反应, 故以下实验均在加热至沸腾的条件下进行.

图5 不同沉淀剂在碳纤维表面涂覆 Ni(OH)₂ 的形貌Fig.5 SEM images of Ni(OH)₂ coating on carbon fibers deposited with different precipitating agents

3.2 脱水工艺对涂覆效果的影响

以 Ni(NO₃)₂ 和尿素为原料,在水溶液中利用均相沉淀对碳纤维进行化学涂覆,得到涂覆 Ni(OH)₂ 的碳纤维,再经高温脱水才能得到 NiO 涂层.将同一样品分成 2 份,第 1 份由室温直接加入 400℃ 的电炉中加热 40 min;第 2 份缓慢加热,设定马弗炉升温程序:60 min 从室温升到 400℃(升温速度约为 6.5℃/min),然后于 400℃ 保温 40 min.

研究表明,不同脱水条件对碳纤维表面涂层有较大影响.直接加热法脱水后碳纤维表面涂层出现了明显的开裂和脱落.这是因为升温速度过快,水挥发速度快, Ni(OH)₂ 快速脱水;其次,表面涂层与碳纤维的热膨胀率不同,在脱水过程中易产生内应力,而表面的 NiO 涂层很脆,易发生开裂和脱落.采用缓慢加热的方式可以使碳纤维表面的 Ni(OH)₂ 脱水较慢,产生的内应力较小,不易产生裂纹和脱落.

3.3 反应时间对涂覆效果的影响

将涂覆 Ni(OH)₂ 的碳纤维干燥至绝对干重,按式(1)求增重率(%),以考察碳纤维表面 Ni(OH)₂ 涂覆的效果.

$$\text{增重率} = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, W₀, W₁ 分别为涂覆前后试样绝对干重(g).

分析图 6 可知,碳纤维表面的涂覆过程可能按以下 3 个阶段进行:(1) Ni(OH)₂ 涂膜的形成期.在反应初期,随着沉淀剂的加入,溶液中慢慢有 Ni(OH)₂ 生成,但还未在碳纤维表面快速形核长厚,只在碳纤维表面形成了一层薄膜;(2) Ni(OH)₂ 涂膜的生长期.反应进行约 40 min 后,碳纤维表面已形成一层致密 Ni(OH)₂ 薄膜,此时涂层表面具有较高活性,能继续成为 Ni(OH)₂ 沉积时的形核中心,即薄膜可继续逐步增厚.随反应时间增加,形成了一定厚度的涂层;(3) 生长停滞期.反应 120 min 后, Ni(OH)₂ 涂层表面已较光滑,吸附溶液中 Ni(OH)₂ 颗粒的能力开始降低,刚吸附上的颗粒与涂层间的结合力不强,易发生脱落.吸附 Ni(OH)₂ 颗粒的速率逐渐与颗粒脱落的速率趋于平衡,生长停滞,即表现为碳纤维

表面涂层质量增加不显著.

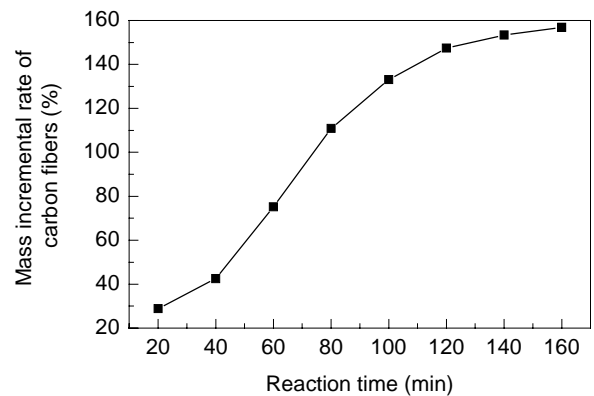


图6 反应时间对碳纤维增重率的影响

Fig.6 Effect of reaction time on mass incremental rate of carbon fibers

3.4 沉淀剂浓度对涂覆效果的影响

根据总反应方程式 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CO}_2\uparrow$, 理论摩尔投料比应为 1:1,但在实验条件下, CO(NH₂)₂ 受水解平衡的限制不能完全转化成 NH₃·H₂O,且在沉淀反应中 NH₃·H₂O 分解生成 OH⁻ 亦受电离平衡的限制,降低了 CO(NH₂)₂ 的有效利用率,所以 Ni(OH)₂ 的最大生成量即 NiO 的最大生成

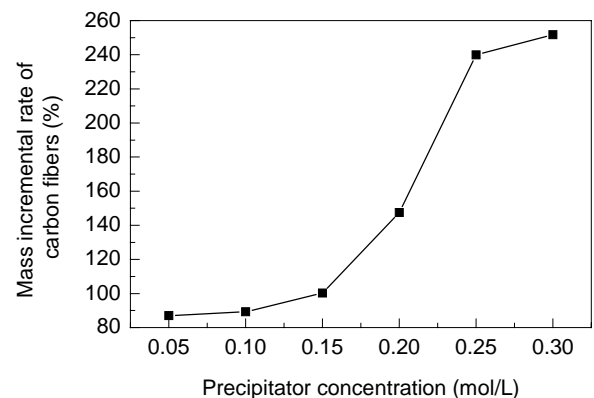


图7 沉淀剂浓度对碳纤维增重率的影响

Fig.7 Effect of precipitator concentration on mass incremental rate of carbon fibers

量出现在投料比为 1:4^[14]时. 实验将尿素溶液以不同浓度滴加到一定量 0.05 mol/L 的 Ni(NO₃)₂ 溶液中, 考察其对涂覆效果的影响.

从图 7 可知, 随着沉淀剂浓度增加, 纤维的增重率变大, 表明纤维表面涂层变厚. 这与扫描电镜观察到的现象(图 8)一致. 这是因为沉淀剂浓度较低时, 溶液不能提供充足的 OH⁻ 生成足够的 Ni(OH)₂ 完全包覆碳纤维表

面, 随沉淀剂浓度增大, 溶液中 CO(NH₂)₂ 水解释放的 OH⁻ 浓度变大, 反应变快, 得到的涂层变厚. 但碳纤维表面吸附有大量的 NiO 颗粒, 涂层过厚, 纤维在变形时易发生断裂. 沉淀剂的浓度为 0.20 mol/L 时, CO(NH₂)₂ 水解产生的 OH⁻ 浓度恰好能满足完全包覆碳纤维表面的需要, 得到的涂层致密均匀, 基本无脱落现象.

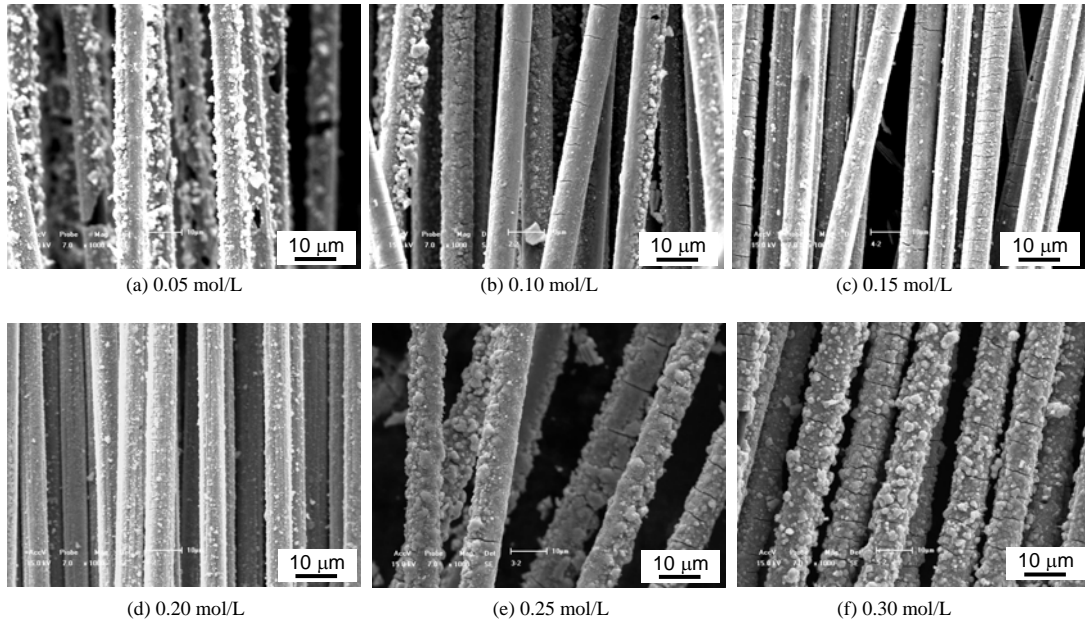


图 8 沉淀剂浓度对碳纤维表面涂覆 NiO 的影响
Fig.8 SEM images of NiO coating on carbon fibers obtained at different precipitator concentrations

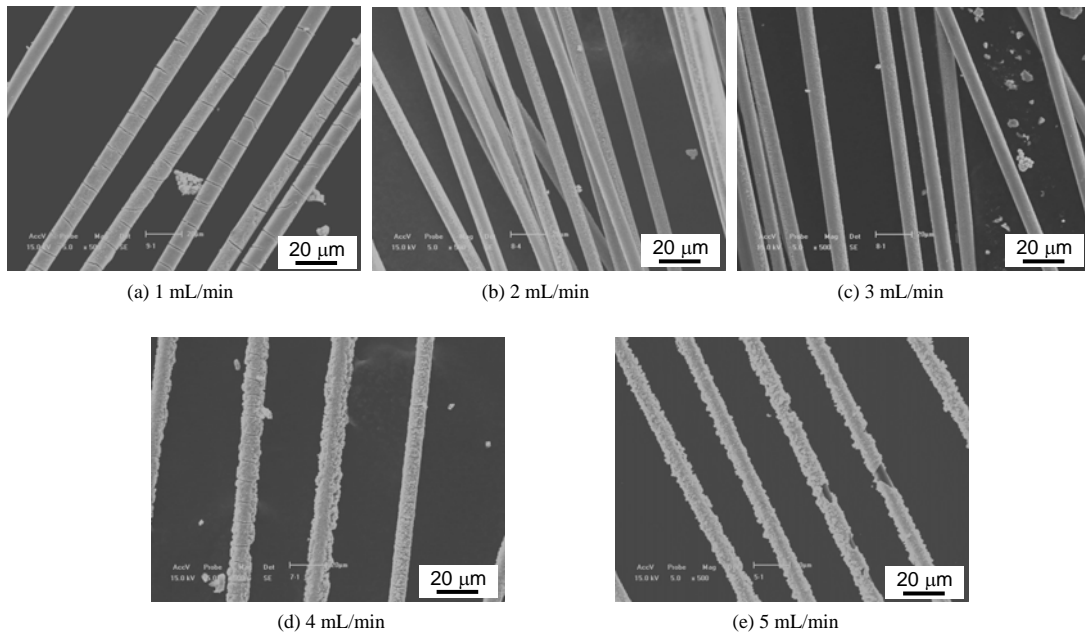


图 9 沉淀剂滴加速率对碳纤维表面涂覆 NiO 的影响
Fig.9 SEM images of NiO coating on carbon fibers obtained at different feed rates of precipitator

3.5 沉淀剂滴加速率对涂覆效果的影响的影响

沉淀剂的滴加速度过慢时, 溶液中生成的 Ni(OH)₂

量也较少, 得到的涂层很薄, 不能承受加热脱水时内应力的作用, 因而易出现裂纹, 如图 9(a). 而滴加速度较

快时,生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 来不及扩散便在碳纤维表面成核,导致涂层过厚和涂覆不均匀,涂层也易产生裂纹和局部脱落,如图 9(d)和 9(e)所示.这是因为在样品制备过程中碳纤维难免会发生弯曲,由式(2)和图 10 知,涂层越厚,弯曲时外侧涂层的变形越大,且涂层为脆性的氧化物,易在此处产生裂纹,甚至脱落.

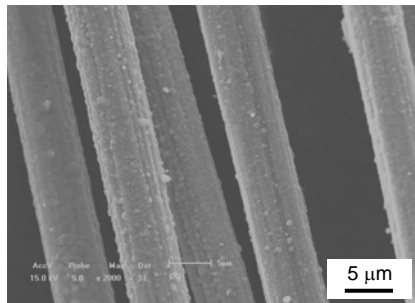
$$\varepsilon = [\theta(R+d+2t) - l]/l, \quad (2)$$

式中, ε 为外层涂层的应变, θ 为纤维弯曲的曲率, R 为纤维内侧弯曲的半径, d 为碳纤维直径, l 为碳纤维原长, t 为涂层厚度.

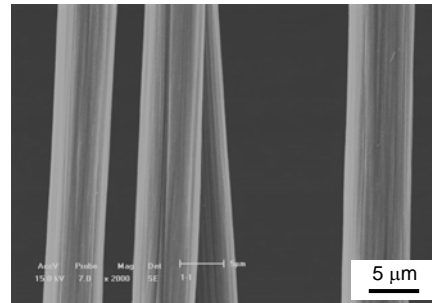
3.6 涂层质量

3.6.1 形貌表征

图 11 为涂覆和未涂覆 NiO 的碳纤维的扫描电镜图片.可以看出,碳纤维表面均匀地涂覆上了一层 NiO 涂



(a) Carbon fibers with NiO coating



(b) Carbon fibers without NiO coating

图 11 涂覆和未涂覆 NiO 的碳纤维

Fig.11 SEM images of carbon fibers with and without NiO coating

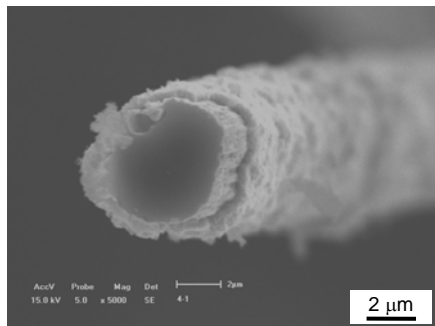


图 12 涂覆 NiO 碳纤维横截面 SEM 图片

Fig.12 SEM image of cross-section of carbon fiber with NiO coating

3.6.2 XRD 表征

图 13 为碳纤维表面 NiO 涂层的 X 射线衍射图. NiO 晶体属面心立方结构,其标准特征衍射峰位于 $2\theta=37.55^\circ$, 43.35° , 63.15° 处,从图可以看到,涂层的各衍射峰与 NiO 的标准谱线吻合,说明碳纤维表面的涂层较纯净,杂质很少.同时半高宽增加,表明涂覆的 NiO 颗粒很细.

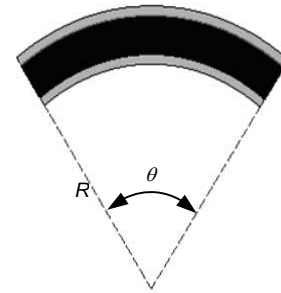


图 10 碳纤维弯曲时表面涂层变化示意图

Fig.10 Schematic diagram of a curved carbon fiber with NiO coating

层.图 12 为涂覆 NiO 的碳纤维的横截面微观照片,可以看出 NiO 涂层是沿着碳纤维表面的纹理生长的,与碳纤维结合良好,且厚度比较均匀.

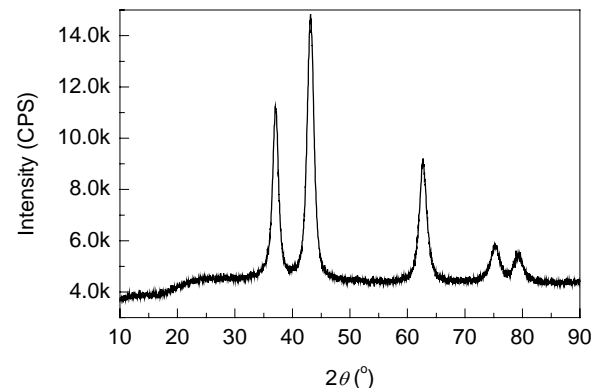


图 13 碳纤维表面 NiO 涂层的 XRD 谱图

Fig.13 XRD pattern of NiO coating on carbon fiber

这是因为异相成核过程使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在碳纤维表面成核,不利于晶体的生长,从而导致 NiO 的结晶度变差,晶粒粒度减小,衍射峰宽化.由 Scherrer 公式计算出晶粒尺寸在 14 nm 左右.

3.6.3 抗氧化性测试

图 14 为涂覆和未涂覆 NiO 涂层的碳纤维的氧化失

重曲线. 可以看出, 没有 NiO 涂层的碳纤维于 400 °C 就开始失重, 600 °C 几乎完全失重; 有 NiO 涂层的碳纤维于 500 °C 才开始失重. 由于 NiO 涂层与碳纤维的热膨胀系数有一定的差异, 界面受到的热应力增大致使部分 NiO 涂层脱落, 裸露于空气中的碳纤维因失去保护而失重, 但到 800 °C 时剩余质量仍在 40% 以上. 可见, 碳纤维表面较均匀地涂覆了一层 NiO, 有效地提高了碳纤维的抗氧化性能.

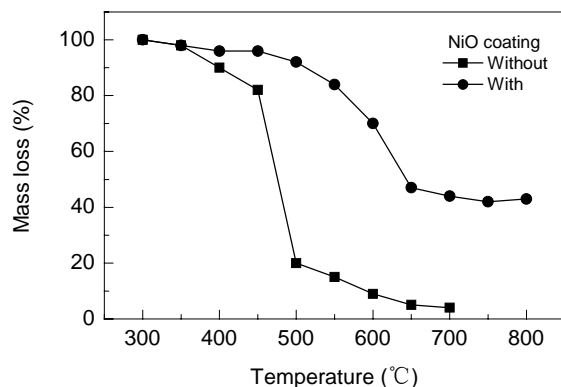


图 14 碳纤维的氧化失重曲线

Fig.14 Mass loss curves of oxidation of carbon fibers

4 结论

(1) 通过单因素实验, 确定了碳纤维表面化学涂覆 NiO 的合适工艺为: 以 0.20 mol/L 尿素为沉淀剂, 滴加速度 2 mL/min, 反应时间 120 min, 采用 60 min 从室温升到 400 °C 后保温 40 min 的方式脱水.

(2) 在合适的工艺条件下得到的 NiO 涂层纯净, 表面平整, 厚度均匀, 与纤维结合紧密, 涂层的晶粒尺寸在 14 nm 左右.

(3) 涂覆 NiO 涂层的碳纤维的抗氧化性比没有涂层的碳纤维提高较为明显.

参考文献:

- [1] 赵稼祥. 世界碳纤维现状与进展 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2003, (2): 40-43.
- [2] 贺福. 碳纤维及其应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 6.
- [3] Boccaccini A R, Schindler U, Krüger H G. Ceramic Coatings on Carbon and Metallic Fibres by Electrophoretic Deposition [J]. Mater. Lett., 2001, 51(3): 225-230.
- [4] Kern F, Gadow R. Deposition of Ceramic Layers on Carbon Fibers by Continuous Liquid Phase Coating [J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 180/181: 533-537.
- [5] 汪信, 陆路德, 杨绪杰, 等. 纳米涂层在碳纤维/环氧基复合材料中的应用 [J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 2003, 27(5): 636-641.
- [6] Wang Y Q, Wang Z M, Ying J, et al. SiC Coating on Carbon Fibers by a Solution Coating Process [J]. Composite Manufacturing, 1995, 6(2): 103-106.
- [7] Hackl G, Gerhard H, Popovska N. Coating of Carbon Short Fibers with Thin Ceramic Layers by Chemical Vapor Deposition [J]. Thin Solid Films, 2006, 513 (1/2): 217-222.
- [8] 秋实. 我国碳纤维生产开始实现产业化 [J]. 建材工业信息, 2004, (3): 50.
- [9] 张乾, 谢发勤. 碳纤维的表面改性研究进展 [J]. 金属热处理, 2001, 26(8): 1-4.
- [10] 李志州, 崔晓莉, 郑俊生, 等. TiO₂ 包覆不同微结构纳米碳纤维薄膜电极的光电化学性能 [J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(6): 1195-1199.
- [11] 肖汉宁, 陈钢军, 高朋召, 等. SiC 涂层制备工艺对碳纤维抗氧化性的影响 [J]. 湖南大学学报, 2007, 34(8): 41-44.
- [12] 华文君, 陈大明, 李斌太, 等. 用物理溅射法在碳纤维表面涂覆 SiC [J]. 航空材料学报, 1998, 18(4): 36-39.
- [13] 曹卓坤, 刘宜汉, 姚广春. 硫酸盐酸性镀液中碳纤维电镀铜 [J]. 过程工程学报, 2006, 6(4): 651-655.
- [14] 李建芬, 杜丽娟, 周汉芬. 均匀沉淀法制备纳米氧化镍的正交实验研究 [J]. 化工新型材料, 2008, 36(1): 51-53.

Chemical Deposition of NiO on Carbon Fibers

HUA Zhong-sheng, YAO Guang-chun, CAO Zhuo-kun, WANG Lei, MA Jia, LIANG Li-si

(Advanced Material Preparing Technology Engineering Research Center of Education Ministry, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

Abstract: NiO was deposited on carbon fibers by homogeneous precipitation method. The influences of precipitation agents, dehydration method, precipitator concentration, addition speed of precipitator and deposition time on depositing were examined. NiO coating was characterized by SEM and XRD. Proper process conditions of NiO depositing on carbon fibers were obtained as follows: urea as the precipitator, Ni(OH)₂ dehydrated by slow heating method, the precipitator concentration at 0.20 mol/L, addition speed of precipitator at 2 mL/min, and reaction time for 120 min. The NiO coating deposited under these conditions possessed uniform thickness without abscissions. The results of oxidation resistance test indicated that the oxidation resistance of carbon fibers was improved obviously after deposition of NiO coating.

Key words: carbon fiber; homogeneous precipitation; coating; NiO