

# 不同石墨化程度碳纤维表面电化学氧化特征研究

王建彬 李昭锐 王小谦 张静 徐樑华\*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 对不同石墨化程度的碳纤维进行表面电化学氧化处理,利用 XPS、Raman 和 XRD 研究了其表面氧化的特征和规律性以及碳纤维表面结构变化对碳纤维电化学氧化行为的影响,利用层间剪切测试(ILSS)分析了不同石墨化程度碳纤维复合材料的界面性能。结果表明:碳纤维经电化学氧化后,表面 O、C 原子个数比有增大的趋势,随碳纤维石墨化程度的提高,其增大的幅度越来越小;相同电流密度下,随石墨化程度的提高,碳纤维表面对电化学氧化的反应性减弱;不同石墨化程度的碳纤维经电化学氧化后,表面化学官能团以及 ILSS 的变化趋势均不同。不同石墨化程度碳纤维表面碳结构状态的不同是造成这些变化的根本原因。

**关键词:** 石墨化程度; 电化学氧化; XPS; 化学结构

**中图分类号:** TQ342

## 引言

经高温炭化过程制备的碳纤维,含碳量高达 93% 以上,其表面缺乏含氧活性官能团,表面自由能低,呈化学惰性的状态,可通过对其进行表面改性的方法来提高表面活性<sup>[1]</sup>。碳纤维表面改性方法有氧化法、涂层法、等离子体处理等,其中电化学氧化法作为一种具有工艺简单、可在线操作等多种优点的处理方法,在工业生产以及科研中被广泛应用。该方法以碳纤维作为阳极,石墨板等作为阴极,通过电解作用而生成新生态氧,然后碳纤维表面碳原子被新生态氧原子氧化,从而在其表面引入活性含氧官能团,提高碳纤维的表面活性<sup>[2-3]</sup>。

作为碳纤维表面改性研究的一个热点领域,国内外关于电化学氧化的研究很多,目前相关研究工作大多集中在对电化学氧化工艺的研究、碳纤维电化学氧化机理的推测以及关于碳纤维表面结构表征与性能手段的开发等方面<sup>[4-6]</sup>,但是有关碳纤维表面碳原子结构对电化学氧化行为的影响却少有报道,因此本文利用高温石墨化处理<sup>[7-8]</sup>对碳纤维表面碳结构进行设计,并深入研究了其表面碳结构对电化学氧化特征的影响,并对碳纤维表面电化学氧

化的内在机理进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

PAN 基碳纤维,6K,吉林石化;碳酸氢铵,分析纯,北京现代东方精细化学品有限公司。

### 1.2 不同石墨化程度碳纤维的制备

对 PAN 基碳纤维进行不同温度(1100、1300、1500、1900、2300 °C)的热处理,制备不同石墨化程度的碳纤维。

### 1.3 电化学氧化处理

以质量分数为 3%,温度 25 °C 的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  水溶液为电解液,分别对不同石墨化程度的碳纤维进行不同氧化电流密度的表面电化学处理,然后收取样品进行测试。

### 1.4 分析测试

用 ESCALAB 公司的 250 型 X 射线光电子能谱仪分析纤维表面各元素的结合状态,射线源  $\text{AlK}\alpha$ , 功率 250 W。

用英国 Renishaw 公司的 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪分析碳纤维表面碳结构,激光器波长为 514.5 nm,显微尺寸大于等于 1  $\mu\text{m}$ ,分辨率为 1  $\text{cm}^{-1}$ 。

用荷兰帕纳科公司的 X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪对碳纤维晶态结构进行测试,铜靶,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。

将环氧树脂 6101(蓝星化工厂)和三乙烯四胺

收稿日期: 2012-04-06

基金项目: 国家“973”计划(2011CB605602)

第一作者: 男,1984 年生,硕士生

\* 通讯联系人

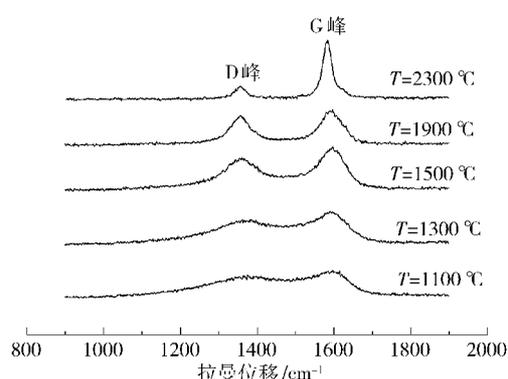
E-mail: xulh@mail.buct.edu.cn

(北京化学试剂公司)以 10:1 的质量比配成基体树脂,均匀涂于纤维上,进行模压,80 °C 固化 2 h,制成测试样条。用英国 INSTRON 的 1121 型万能材料机测试样条的层间剪切强度(ILSS),跨厚比为 5:1,十字头下降速度 2 mm/min,取 6~8 根样品的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳纤维表面电化学氧化特征与其石墨化程度的关联性

对不同温度高温热处理的碳纤维进行了 Raman 表征,结果如图 1 所示。



D 峰— $sp^3$  杂化的无序碳结构; G 峰— $sp^2$  杂化的石墨碳结构

图 1 不同石墨化程度碳纤维的 Raman 谱图

Fig. 1 Raman spectra of carbon fibers with different graphite structures

对图 1 进行洛伦兹分峰拟合,定义  $G = A_G/A_D$  来代表碳纤维石墨化程度,用以表示碳纤维表面碳结构特征,其中  $A_G$ 、 $A_D$  为 G 峰、D 峰的峰面积,不同高温热处理的碳纤维的  $G$  值结果如表 1 所示,可以看出,随高温热处理过程的进行, $G$  值增加,表明随着碳纤维表面石墨化程度加深,碳结构发生了变化。

表 1 不同高温热处理碳纤维  $G$  值  
Table 1 Values of  $G$  for different high temperature treatments

样品	热处理温度/°C	$G$
1#	1100	0.42
2#	1300	0.54
3#	1500	0.84
4#	1900	1.47
5#	2300	3.33

对不同石墨化程度的碳纤维进行电流密度为 0.95 A/m<sup>2</sup> 的表面电化学氧化处理,利用 XPS 研究其氧化特征,氧化前后表面 O、C 原子个数比的结果

如图 2 所示,可以看出当石墨化程度较低时,碳纤维表面 O、C 原子个数比随石墨化程度提高而减少的趋势较快,当  $G \geq 1.47$  时,这种变化趋于平缓。此外,电化学氧化前后的碳纤维表面 O、C 原子个数比的变化幅度也随着石墨化程度的提高而减小,当  $G \geq 1.47$  时,碳纤维表面处理前后的 O、C 原子个数比的变化很小,表明该石墨化程度对电化学氧化的影响作用下降。

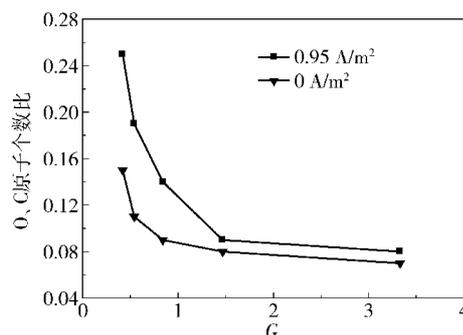


图 2 石墨化程度与表面电化学 O、C 原子个数比的关系

Fig. 2 Relationship between graphite degree and content ratio of O, C

由图 1 可以看出,随着碳纤维石墨化程度的提高,代表  $sp^2$  碳原子结构的 G 峰强度变大,而代表  $sp^3$  碳原子结构的 D 峰虽然变化较小,但是峰强有减小的趋势;当  $G \geq 1.47$  时,D 峰强度开始小于 G 峰强度,此时易被氧化的  $sp^3$  结构碳原子数目远远小于前几组碳纤维,使得电化学处理对该碳纤维表面碳原子的氧化作用变得很差,因此  $G \geq 1.47$  的碳纤维其表面 O、C 原子个数比变化很小,该石墨化程度对电化学氧化的影响作用较弱。

对不同石墨化程度的碳纤维进行多个电流密度的电化学处理,结果如图 3 所示,表明碳纤维石墨化程度对表面电化学氧化的影响在不同的电场强度下具有相似的规律。

进一步对碳纤维表面 O、C 原子个数比随电流密度的变化进行研究,发现不同石墨化程度的碳纤维对电化学氧化的反应性不同,如图 4 所示。

对图 1 进行洛伦兹分峰拟合处理,结果如表 2 所示,从碳结构变化角度分析了图 4 的现象。

由表 2 可知,石墨化程度较低的碳纤维 ( $G \leq 0.54$ ) G 峰半高宽大,D 峰强度大于 G 峰强度,表明其表面石墨结构不完善,缺陷较多,易被氧化的  $sp^3$  结构的无定形碳原子数目多,因此该碳纤维表面活性极高。当电流密度过大时,表面过度氧化而发生

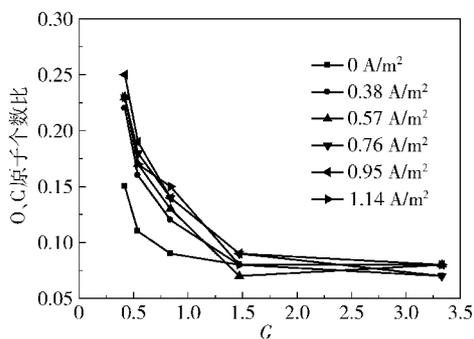


图3 不同石墨化程度碳纤维经电化学处理后碳纤维表面 O、C 原子个数比变化

Fig.3 Changes in O,C ratio on the surface of carbon fibers with different graphite structures after electrochemical treatment

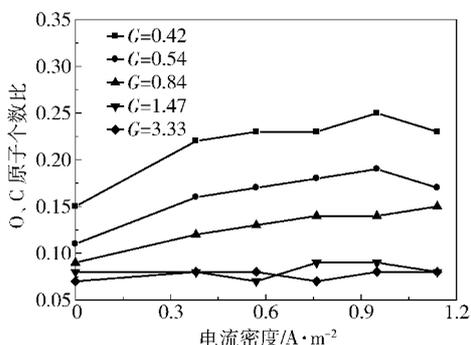


图4 不同电流密度电化学氧化处理碳纤维表面 O、C 原子个数比变化

Fig.4 Changes in O,C ratio on the surface of carbon fibers after different current density treatments

表2 不同石墨化程度碳纤维 Raman 谱图分峰结果

Table 2 Results of fitting Raman spectra of different graphite structures

样品	拉曼位移/cm <sup>-1</sup>		半高宽/cm <sup>-1</sup>	
	D 峰	G 峰	D 峰	G 峰
1#	1376.8	1587.7	249.39	96.11
2#	1375.3	1588.2	217.20	93.81
3#	1360.3	1593.2	129.74	78.35
4#	1355.5	1587.5	49.84	49.65
5#	1355.9	1582.7	34.49	27.87

脱羧<sup>[5]</sup>作用,使得氧含量降低。随石墨化程度的提高,G 峰强度升高,且其半高宽迅速减小,此时碳纤维表面活性碳原子减少,在相同电流密度处理下,不易被过度氧化,因此  $G = 0.84$  的碳纤维表面氧含量一直处于上升过程。对于石墨化程度更高的碳纤维 ( $G \geq 1.47$ ),其 G 峰强度大于 D 峰强度,G 峰半高宽

极小,表明碳纤维石墨结构更加完善,表面易被氧化的  $sp^3$  结构无定形碳原子数目极少,活性极低,因此其对电化学氧化的反应性也极低。

## 2.2 碳纤维表面含氧化学结构与其石墨化程度的关联性

对 XPS 中  $C1s$  谱图进行分峰拟合处理,进一步研究碳纤维表面含氧化学结构变化同其石墨化程度的关联性。

图 5 是三种不同石墨化程度碳纤维经过不同电流密度处理的表面—OH 含量(—OH 个数占有官能团个数的分数)的变化,可以看出石墨化程度低的碳纤维 ( $G = 0.54$ ) 表面经过电化学氧化后,其含量增加幅度较为明显,这表明该碳纤维表面大量活性碳原子与电解生成的新生态氧结合形成—OH 结构。随着石墨化程度的提高,这种增加的趋势减缓,这是因为石墨结构的完善,使得碳纤维表面活性碳原子减少,—OH 结构的生成量也减少。

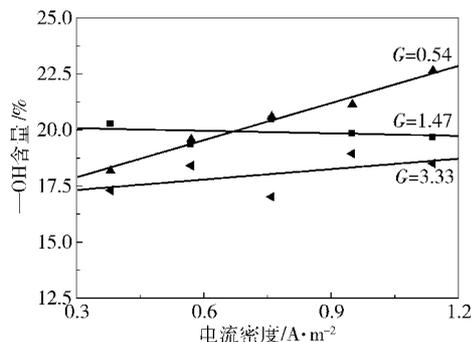


图5 不同电流密度处理碳纤维表面—OH 含量变化

Fig.5 Hydroxyl content of carbon fiber surfaces after different current density treatments

图 6 是表面—COOH 含量(—COOH 个数占有官能团个数的分数)的变化图。

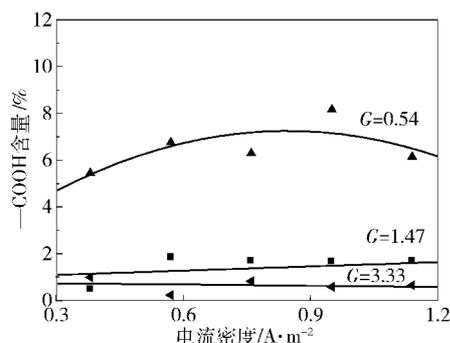


图6 不同电流密度处理碳纤维表面—COOH 含量变化

Fig.6 Carboxyl content of carbon fiber surfaces after different current density treatments

可以看出随碳纤维石墨化程度的提高,其绝对含量大幅度降低,这同样是因为石墨化程度较高的碳纤维由于石墨结构的完善,活性碳原子数目降低等结构变化而造成的。此外石墨化程度低的碳纤维表面—COOH 的变化较大,当电流密度过大时,出现了—COOH 的下降,即脱羧作用,从而使得碳纤维表面氧含量下降,而后两种碳纤维—COOH 含量变化则很小。这说明石墨化程度的提高除了使得活性碳原子数目减少外,还使得碳纤维表面可被氧化的碳原子活性降低,不易发生—OH 深入氧化成—COOH 的过程。

此外对碳纤维进行 XRD 的测试,用以辅助 Raman,从碳纤维表面结晶结构变化的角度进行了分析,结果如表 3 所示。从表 3 可以看出随碳纤维石墨化程度的提高,晶粒尺寸变大, $L_a$  值变化较大,由 3.13 nm 变为 15.02 nm,晶粒尺寸的增大使得碳纤维表面微晶边缘减少,碳纤维表面微晶边缘的比例和表面晶粒缺陷也减少,结果使得碳纤维表面可被氧化的面积减小。此外,石墨化程度的提高使得碳纤维表面活性碳原子周围石墨结构变得更加规整,这使得该活性碳原子不易被深度氧化。

表 3 不同石墨化度碳纤维的 XRD 结果  
Table 3 XRD results for carbon fibers with different graphite structures

样品	$2\theta/(\circ)$	半高宽/rad	$L_a/\text{nm}$
1 <sup>#</sup>	43.54	0.09741	3.13
2 <sup>#</sup>	43.38	0.07179	4.25
3 <sup>#</sup>	43.16	0.04848	6.29
4 <sup>#</sup>	42.86	0.02769	10.99
5 <sup>#</sup>	42.71	0.02026	15.02

综上所述,碳纤维石墨化程度的提高使得活性碳原子数目减少,碳原子自身被氧化活性降低,这两方面的共同作用使得不同石墨化程度的碳纤维表现出不同的表面电化学氧化特征。

### 2.3 表面电化学氧化对碳纤维复合材料 ILSS 的影响

图 7 是不同石墨化度碳纤维经不同电流密度处理后制备复合材料的 ILSS 图,可以看出在相同电流密度处理下,随石墨化程度的提高,碳纤维复合材料的 ILSS 值下降。这是因为随石墨化程度的提高,碳纤维表面氧含量减少,—OH 结构含量变化虽然不大,但—COOH 数目的降低使得碳纤维表面活性变

差,从而使得 ILSS 减小。此外当电流密度增加时,可以看出石墨化程度较低的前 3 组样品的 ILSS 表现出同表面 O、C 原子个数比变化相似的趋势,含氧官能团的增加使得复合材料的界面性能增强。后两组样品的 ILSS 变化则很小,这与其石墨化程度高,表面难以被氧化有关。

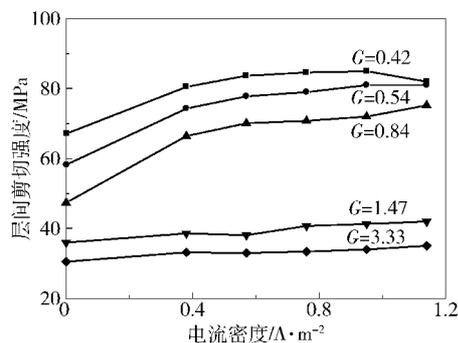


图 7 不同电化学氧化程度碳纤维复合材料的 ILSS

Fig. 7 ILSS of CFRP for different electrochemically treated carbon fibers

通过以上研究可以看出,碳纤维表面石墨化程度和微晶结构的完善程度会影响碳纤维表面的氧化活性以及含氧官能团的种类与数目,这些表面化学官能团结构的变化又会进一步影响碳纤维复合材料的界面性能。

## 3 结论

(1) 碳纤维表面石墨化程度影响电化学氧化作用,当电流密度为  $0.95 \text{ A/m}^2$  时, $G = 0.42$  碳纤维表面 O、C 原子个数比为 0.25,而  $G = 3.33$  的碳纤维的 O、C 原子个数比为 0.08,下降较为明显,进一步的研究也表明在其他电流密度处理下,随石墨化程度的提高,其表面 O、C 原子个数比逐渐减小,表面电化学氧化作用受到抑制。

(2) 石墨化程度高的碳纤维表面可被氧化的碳原子数目少,而且被氧化的活性也弱,使得高石墨化程度( $G \geq 1.47$ )的碳纤维表面—OH 变化很小,—COOH 绝对含量和变化也很小。

(3) 石墨化程度较低( $G = 0.42$ )的碳纤维制备的复合材料的 ILSS 可达 67 MPa,随电流密度的提高,ILSS 值还会增大,最高可达 83 MPa,而石墨化程度较高( $G = 3.33$ )的碳纤维制备的复合材料的 ILSS 值只有 31 MPa 左右,而且其受电流密度的影响很小,这同碳纤维表面含氧化学结构的数目有关。

## 参考文献:

- [1] Paiva M C, Bernardo C A, Nardin M. Mechanical, surface and interfacial characterization of pitch and PAN-based carbon fibres[J]. *Carbon*, 2000, 38: 1323-1337.
- [2] 贺福. 碳纤维及石墨纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 295-298.
- He F. Carbon fiber and graphite fiber [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2010: 295-298. (in Chinese)
- [3] Liu J, Tian Y L, Chen Y J, et al. A surface treatment technique of electrochemical oxidation to simultaneously improve the interfacial bonding strength and the tensile strength of PAN-based carbon fibers [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 122: 548-555.
- [4] 曹海琳, 黄玉东, 张志谦.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液中 PAN 基碳纤维电化学改性机理[J]. *复合材料学报*, 2004, 21(3): 22-27.
- Cao H L, Huang Y D, Zhang Z Q. Mechanism of surface modification of PAN-based carbon fibers by electrochemical treatment in aqueous ammonium bicarbonate[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(3): 22-27. (in Chinese)
- [5] 王成忠, 杨小平, 于运花, 等. XPS, AFM 研究沥青基碳纤维电化学表面处理过程的机制[J]. *复合材料学报*, 2002, 19(5): 28-32.
- Wang C Z, Yang X P, Yu Y H, et al. Study on the mechanism of electrochemical oxidized pitch-based carbon fiber by XPS and AFM [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 19(5): 28-32. (in Chinese)
- [6] 蓝雁, 童元建, 李常清, 等. PAN 基碳纤维中碳元素含量与纤维结构的关系[J]. *合成纤维工业*, 2009, 32(5): 13-16.
- Lan Y, Tong Y J, Li C Q, et al. Relationship between carbon element content and structure of PAN-based carbon fiber[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2009, 32(5): 13-16. (in Chinese)
- [7] 李东风, 王浩静, 王心葵. PAN 基碳纤维在石墨化过程中的拉曼光谱[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(11): 2249-2253.
- Li D F, Wang H J, Wang X K. Raman spectra of PAN-based carbon fibers during graphitization[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(11): 2249-2253. (in Chinese)
- [8] 郭云霞, 刘杰, 梁节英. 电化学改性对 PAN 基碳纤维表面状态的影响[J]. *复合材料学报*, 2005, 22(3): 49-54.
- Guo Y X, Liu J, Liang J Y. Effect of electrochemical modification on the surface state of PAN-based carbon fibers[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(3): 49-54. (in Chinese)

## The character of electrochemically oxidized carbon fibers with different graphite structures

WANG JianBin LI ZhaoRui WANG XiaoQian ZHANG Jing XU LiangHua

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Carbon fibers with different graphite structures were electrochemically oxidized and XPS, Raman spectroscopy and XRD were used to study the surface oxidation character and regularity. The changes in surface structure, which caused different carbon fibers to show different electrochemical oxidation behavior, and the changes in interlaminar shear strength (ILSS) were also studied. The O, C ratio on the surface of the carbon fibers was found to increase after electrochemical treatment, but the increase in O, C ratio became less marked as the degree of graphitization of the carbon fibers increased. For the same current density, the O, C ratio decreased gradually with increasing degree of graphitization of the carbon fibers, while the number and identity of the surface chemical functional groups and the change in ILSS also varied. Detailed analysis showed that the different carbon structures in carbon fibers with different degrees of graphitization were responsible for these changes.

**Key words:** degree of graphitization; electrochemical oxidation; XPS; chemical structure