

# 碳纤维的电化学表面改性及其表面结构演变

刘 杰 王春华 白艳霞 梁节英

(北京化工大学 材料科学与工程学院 国家碳纤维工程技术研究中心, 北京 100029)

**摘 要:** 采用电化学氧化法对聚丙烯腈(PAN)基碳纤维进行表面改性, 联用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、拉曼光谱(Raman)和 X 射线光电子能谱(XPS), 表征了碳纤维表面物理化学结构。结合力学性能分析, 评价了碳酸氢铵、氯化铵和硫酸铵三种电解质的改性效果, 解释了碳纤维表面薄弱层产生的原因, 分析了电化学改性碳纤维表面的机理。结果表明, 在电化学改性过程中, 碳纤维表面活性氧含量呈现梯形变化趋势, 最高增幅达 87.8%, 而活性氮含量则不断增加直到饱和, 可达到 2 倍增幅; 相对于羧基等含氧基团, 碳纤维复合材料(CFRP)层间剪切强度(ILSS)对胺基等含氮官能团更加敏感; 当电解质中存在二价阴离子时, 有利于减小碳纤维抗张强度的损失, 甚至使其得到提高。

**关键词:** 聚丙烯腈基碳纤维; 电化学表面改性; 电解质; 力学性能

**中图分类号:** TB332

## 引 言

碳纤维因其优异的力学性能, 在军事及民用上都有着广泛的应用价值。然而作为复合材料的增强体, 未经表面改性的碳纤维与树脂基体间的界面粘结力较弱, 影响了其力学性能的充分发挥。通过对碳纤维进行表面改性, 可以提高表面活性, 减少表面结构缺陷, 达到增强其与树脂基体间界面粘结的效果<sup>[1]</sup>。

工业上比较成熟的表面改性方法是电化学阳极氧化法<sup>[2]</sup>, 国内对其工艺的探索已有大量的文献报道, 归结起来, 主要认为碳纤维表面经电化学氧化改性后, 产生的含氧官能团是纤维与树脂粘结性能得到提高的主要因素, 同时氧化刻蚀产生的纵向沟槽与树脂有机机械铆合作用, 在一定程度上提高了界面粘结力。此外, 碳纤维表面存在的薄弱层也被认为是影响界面粘结效果的一个重要因素<sup>[3]</sup>。

然而, 国内对涉及薄弱层产生的原因和其相关的电化学表面改性机理的报道却很少<sup>[4]</sup>。国外对极性官能团和形貌变化方面的理论研究比较多<sup>[5-8]</sup>, 但很少把碳纤维表面的显微结构和力学性能联合起来进行分析, 提出的观点和结论仍存在矛

盾或模糊, 例如关于纵向沟槽或表面形貌的影响, Harvey 等<sup>[9]</sup>和 Song 等<sup>[10]</sup>认为机械铆合比含氧基团的作用更加明显, 而 Fukunaga 等<sup>[11]</sup>及 Yuan 等<sup>[12]</sup>则认为含氧基团才是影响界面粘结的主要因素; 同时在研究的系统性方面, 多数研究者的实验结论局限于改性前后的实验数据比较, 没有形成系统成因分析; 在实用性上, 由于间歇实验装置有氧化不均一, 溶液传质差的缺点, 实验所得样品的代表性不够充分。

针对上述局限与问题, 本文开展了进一步探索。采用连续化的电化学改性装置, 分别对经过不同电流密度表面改性过的碳纤维以及不同电解质处理的碳纤维进行了深入讨论, 研究了电化学表面改性过程中碳纤维表面微观结构的变化趋势及极性基团含量随碳纤维表面微观结构演变的规律, 同时评价了阴离子有差异的三类电解质溶液对碳纤维的改性效果, 重点分析了氯化反应及表面弱层产生的原因, 提出了电化学表面改性机理模型。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维, 3K, 吉林炭素厂, 表面无浆料; 碳酸氢铵、氯化铵和硫酸铵, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 环氧树脂 618, 蓝星新材料无锡树脂厂; 三乙烯四胺, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司。

收稿日期: 2012-04-23

基金项目: 国家自然科学基金(51073011)

第一作者: 男, 1952 年生, 教授

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

## 1.2 电化学表面处理

采用连续化电化学表面改性设备,分别以碳酸氢铵、氯化铵和硫酸铵为电解质溶液,固定  $\text{NH}_4^+$  为  $1.0 \text{ mol/L}$ , 电流密度别为  $0$ 、 $0.136$ 、 $0.408$ 、 $0.680$ 、 $0.952$  和  $1.360 \text{ mA/cm}^2$ , 电解温度  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 电解时间  $120 \text{ s}$ , 对碳纤维进行连续化电化学表面改性,得到的样品分别标记为 S0、S1、S2、S3、S4 和 S5。之后用循环蒸馏水清洗,除去附着在碳纤维表面的残余电解质,再经过  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥处理后,上浆收丝。

## 1.3 测试与表征

根据 GB3362—2005 制备拉伸样条,测试采用 Instron-5567 型万能材料试验机,加载速度为  $10 \text{ mm/min}$ ,夹头间距为  $150 \text{ mm}$ 。每种试样测试结果取 10 个有效数据的平均值。

采用 GB3357—82 制成碳纤维复合材料 (CFRP) 测试样条,选用环氧 618 及三乙烯四胺固化体系,树脂及固化剂的质量配比为  $10:1$ , 搅拌至充分混合后,再将混合胶液快速均匀地涂于碳纤维表面上,尽量让混合胶液充分浸润碳纤维,最后将涂覆好胶液的碳纤维放入模具中压制成型,并于  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  固化  $2 \text{ h}$ , 样品取出后按跨厚比  $5:1$  制成 CFRP 测试样条。测试仪器为 Instron-5567 型万能材料试验机,加载速度  $2 \text{ mm/min}$ 。每种试样测试结果取 10 个有效数据的平均值。

对未上浆的碳纤维样品进行结构表征。采用日本 Hitachi 公司的 S4800 型冷场发射扫描电子显微镜观察样品的表面形貌,扫描电压为  $15 \text{ kV}$ 。

使用英国 Renishaw 公司生产的 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪对碳纤维进行拉曼测试,激光器波长为  $514.5 \text{ nm}$  (氩离子),拉曼光谱范围  $800 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ , 使用  $20\times$  物镜,光斑直径  $5 \text{ }\mu\text{m}$ , 扫描时间  $30 \text{ s}$ , 累加次数 10 次。

采用英国 VG 公司生产的 Therm VG Escalab250 型 X 射线光电子能谱仪,分析碳纤维改性前后表面元素化学状态的变化。射线源为  $\text{MgK}\alpha$  ( $1253.6 \text{ eV}$ ), 功率为  $250 \text{ W}$  ( $12.5 \text{ kV} \times 20 \text{ mA}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳酸氢铵溶液电化学改性的碳纤维

#### 2.1.1 表面形貌

图 1 为碳酸氢铵溶液改性下 S0 ~ S5 样品的扫描电镜照片,从中可以看出碳纤维表面形貌的演变规律:未改性碳纤维表面存在纵向沟槽,电化学氧化

改性程度弱时 (S1 ~ S2), 沟槽逐渐消失, 表面变得光滑, 其原因可归结于“电流的尖端效应”<sup>[13]</sup>; 随着氧化刻蚀的加深 (S3 ~ S5), 沟槽又开始显现, 这表明碳纤维表面形貌在电化学氧化改性过程中发生了更迭变化。

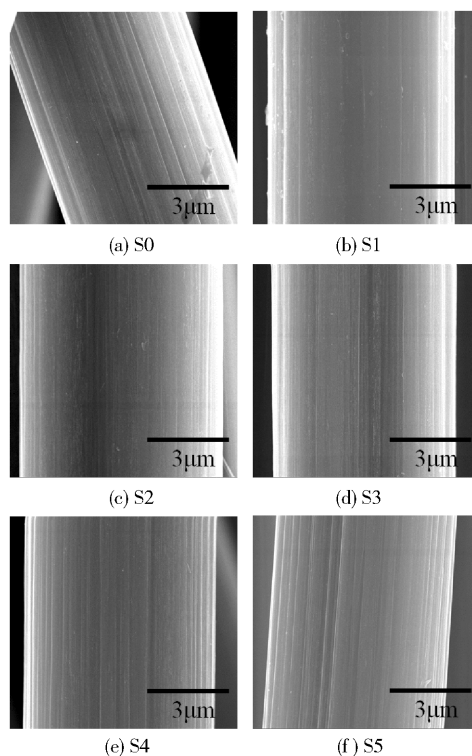


图 1 S0 ~ S5 样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrographs of S0 - S5

#### 2.1.2 物理结构

图 2(a) 是碳酸氢铵溶液改性下 S0 ~ S5 的拉曼谱图, 对各个改性电流密度下的 Raman 谱图进行 Lorentzian 分峰处理, 图 2(b) 为 S0 的 Raman 谱图的分峰, 其中  $1600 \text{ cm}^{-1}$  左右的 G 峰代表着纤维表面石墨微晶完整的石墨结构,  $1350 \text{ cm}^{-1}$  左右的 D 峰代表着石墨微晶的无序结构 (边界、缺陷),  $1550 \text{ cm}^{-1}$  的 A 峰代表着无定形炭或某种官能团,  $1200 \text{ cm}^{-1}$  的 I 峰则表示多烯烃类结构。表 1 给出了 S0 ~ S5 的分峰数据结果。

以 D 峰与 G 峰强度积分比值  $R = I_D/I_G$  表征碳纤维表面石墨微晶的石墨化程度,  $R$  值越大, 石墨化程度越小, 石墨微晶尺寸也越小<sup>[14-15]</sup>。由图 2(a) 及表 1 可以看出, 碳纤维经电化学表面改性后, 其表面显微结构发生了显著的变化, 其中 D 峰、A 峰及 G 峰都有不同程度的向大波数移动的趋势, A 峰尤其明显。  $I_A/I_G$  值呈阶段上升趋势, 在 S0 ~ S2

基本处于一个平台,在 S3 ~ S5 又是一个平台,在两平台间的过渡区间,即 S2 ~ S3 阶段,是  $I_A/I_G$  值的突变区间。

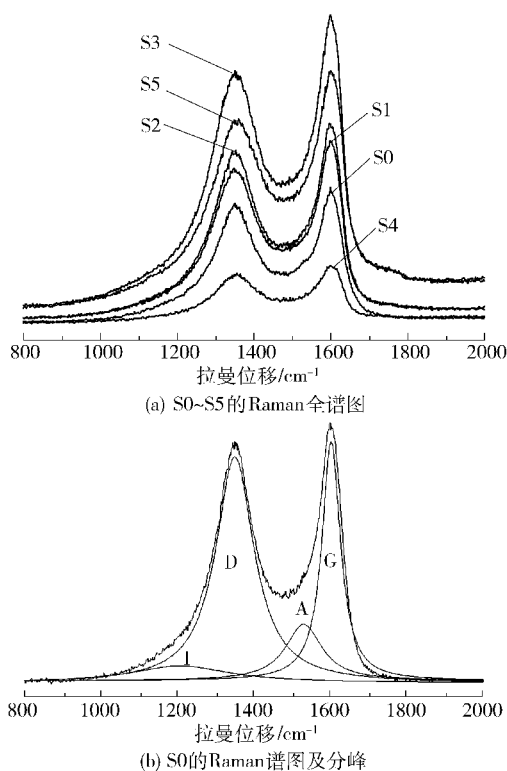


图 2 不同改性电流密度下 S0 ~ S5 的 Raman 全谱图及分峰

Fig. 2 Raman spectra and their deconvolution of CFs (S0 - S5) treated with different current intensity

表 1 S0 ~ S5 样品 Raman 谱图分峰结果

Table 1 The results of Raman spectra after Lorentzian curve fitting for the CFs (S0 - S5)

| 样品 | 波数/cm <sup>-1</sup> |      |      | R    | $I_A/I_G$ |
|----|---------------------|------|------|------|-----------|
|    | D 峰                 | A 峰  | G 峰  |      |           |
| S0 | 1352                | 1530 | 1601 | 1.95 | 0.50      |
| S1 | 1350                | 1536 | 1601 | 2.33 | 0.52      |
| S2 | 1350                | 1536 | 1601 | 2.26 | 0.51      |
| S3 | 1351                | 1545 | 1602 | 2.66 | 0.68      |
| S4 | 1353                | 1550 | 1604 | 2.55 | 0.69      |
| S5 | 1356                | 1551 | 1604 | 2.80 | 0.74      |

另外,表征石墨化程度的  $R$  值总体趋势向增大的方向变化,说明石墨微晶中无序的结构在不断增多,石墨微晶越来越小。但这种变化并不是线性的,在 S1 ~ S2 和 S3 ~ S4 阶段,  $R$  值都有略微的下降,表明碳纤维表面的石墨微晶在氧化刻蚀时,并不是由

大到小的单一形状变化形式。在石墨微晶从大到小的大趋势中,还存在有另一刻蚀形式,这两种刻蚀形式对应着石墨微晶两种不同结构,并在整个表面改性过程中相互影响。

### 2.1.3 化学结构

图 3 为碳纤维的  $C_{1s}$  的 XPS 谱图,左上角为 S1 样品  $C_{1s}$  的四峰 ( $-C-C-$ 、 $-C-OH-$ 、 $-C=O-$ 、 $O-C=O$ ) 拟合图形。从图中可以看出,碳纤维经改性后,谱图的峰位和形状并未发生明显变化。电化学氧化改性后产生含氧和含氮官能团不足以改变  $C_{1s}$  谱图的基本形状,说明极性基团仅仅覆盖在碳纤维表面的最外层<sup>[16]</sup>。

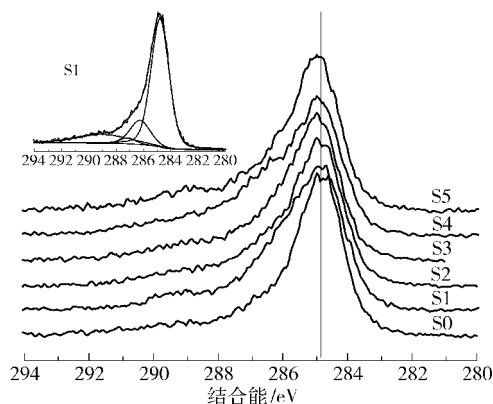


图 3 S0 ~ S5 样品  $C_{1s}$  的 XPS 谱图

Fig. 3 High-resolution  $C_{1s}$  XPS spectra for S0 - S5

图 4 为 XPS 全谱图中活性氧含量 ( $O_{1s}$  与  $C_{1s}$  个数比)和活性氮含量 ( $N_{1s}$  与  $C_{1s}$  个数比)随电流密度的变化。碳纤维经过电化学表面处理后,表面活性氧含量和活性氮含量均比未改性的碳纤维有明显增加。S1 ~ S4 阶段,表面活性氧含量基本处于同一水平(较未改性前最高增加了 87.8%),这表明碳纤维的表面氧化反应极为迅速,并使表面含氧官能团维持一种平衡状态。当进入强烈氧化刻蚀条件下,表面活性氧含量突降,这是因为碳纤维表面的物理相貌在电化学改性后期发生了更迭,从而导致活性氧含量值的下降。活性氮含量则随着表面氧化刻蚀的进行,在 S2 ~ S3 阶段时突然增大,并在后期逐步趋向饱和,最大增幅较未改性时的活性氮含量有 2 倍之多,这与前面 SEM 照片中的形貌突变阶段和 Raman 光谱中的  $I_A/I_G$  突变阶段是一致的。

对  $C_{1s}$  的 XPS 谱图进行拟合可得到碳纤维表面各个含氧官能团含量(含氧官能团占有所有表面元素的个数百分比)随电流密度的变化趋势,从图 5 可以看出,羧基和羟基含量的变化一致,而羰基含量在

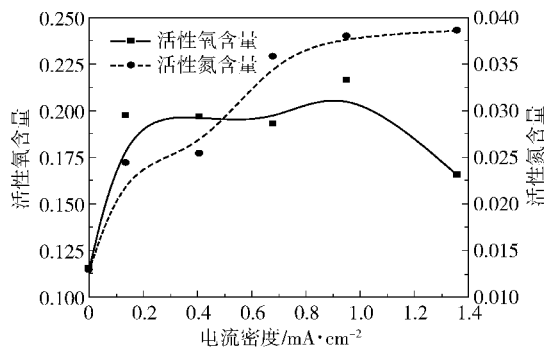


图4 活性氧和氮含量随电流密度的变化趋势

Fig. 4 The variation of the contents of oxygen and nitrogen with current density

整个改性过程中都没有出现太大的变化,说明碳纤维表面氧化时,从活性炭到羟基和从羰基到羧基是个快反应过程,而从羟基到羰基却是一个慢反应过程。在 S2 ~ S3 阶段,也可以看到羧基和羟基含量的突变。

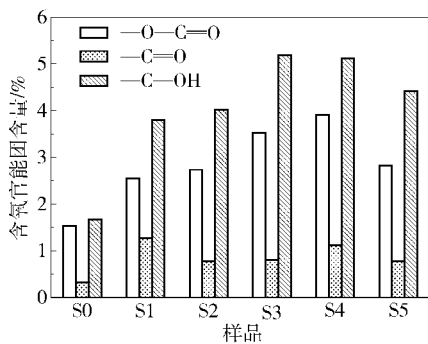


图5 碳纤维(S0 ~ S5)表面各含氧官能团的含量

Fig. 5 The content of oxygen functional groups on the CF surface (S0 - S5)

未改性的碳纤维含氮官能团极少,改性后碳纤维表面含氮官能团增加明显,说明氨化反应与电化学氧化反应同步发生。对 N<sub>1s</sub> 的 XPS 谱图进行三峰拟合(-N=、-NH<sub>2</sub>(-NH-)、-ONH<sub>4</sub>),图6表示改性之后不同含氮官能团中氮元素含量(各含氮官能团中氮元素占总氮元素的个数百分比)随电流密度的变化趋势,可以看出,-NH<sub>2</sub>(-NH-)是含氮官能团的主要组成部分,因而-NH<sub>2</sub>(-NH-)是含氮基团中对界面粘结贡献最大的官能团。在 S2 ~ S3 阶段,其含量经历了一个突增过程,并随氧化刻蚀的进行,逐步趋向饱和。

### 2.2 电解质溶液对电化学改性的影响

在阳离子种类、浓度以及电流密度相同的情况下,比较了不同电解质情况下的氮含量变化,由表2

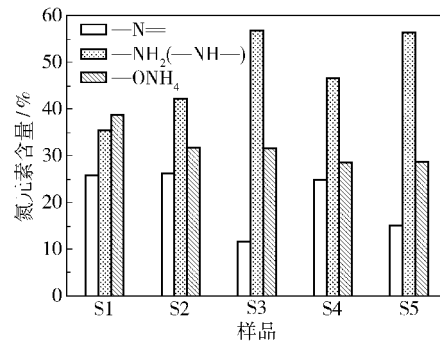


图6 碳纤维(S1 ~ S5)表面各含氮官能团中氮元素的含量

Fig. 6 The percentage of nitrogen element in different nitrogen functional groups on the CF surface (S1 - S5)

知,NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>做电解质时,碳纤维表面氮含量增加最多,该结果说明阴离子的种类与氨化反应有联系,其实质可能是 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>比 Cl<sup>-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>更能与氨化反应的生成物结合,使氨化反应得以不断向右进行。

表2 三种铵盐电解质改性下的碳纤维表面元素含量

Table 2 Amounts of different elements on the surface of the CFs before and after electrochemical oxidation in three different ammonium salts

| 样品 | $x_{Cl_{1s}}(\%):x_{O_{1s}}(\%):x_{N_{1s}}(\%)$ |                    |   |
|----|---|--------------------|---|
|    | NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>                | NH <sub>4</sub> Cl | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| S0 |   | 86.88:10.01:1.12   |   |
| S2 | 79.45:15.63:2.02                                | 84.69:11.24:1.44   | 82.55:14.00:1.35                                |
| S3 | 79.21:15.29:2.84                                | 83.57:12.39:1.73   | 81.34:15.13:1.30                                |

$x_{Cl_{1s}}, x_{O_{1s}}, x_{N_{1s}}$  分别为 C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub>, N<sub>1s</sub> 的原子数分数

NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分别作为电解质改性碳纤维表面后所测纤维力学性能如图7所示。

以碳酸氢铵为例,碳纤维表面改性后,抗张强度(TS)出现了一定程度的损失,刻蚀程度弱时的 S1 样品,TS 损失较大,达到 8.62%,随电流密度的加强,TS 有所上升(S2),较未改性时仅仅损失 1.54%,在严重氧化刻蚀条件(S5)下,TS 急剧下降。层间剪切强度(ILSS)随电流密度的增加呈抛物线变化趋势,在 S3 条件下,出现一个峰值,说明电化学氧化改性过程中,存在一个适宜阶段(S2 ~ S3),使得碳纤维 ILSS 提高较大,同时 TS 损失控制在 5% 以内,甚至使其得到提高。结合图1的 SEM 照片,在 ILSS 提高最多的 S2 ~ S3 阶段,表面沟槽并不明显,也就没有起到很强的机械铆合作用,说明电化学改性碳纤维过程中,极性官能团才是影响界面粘结的

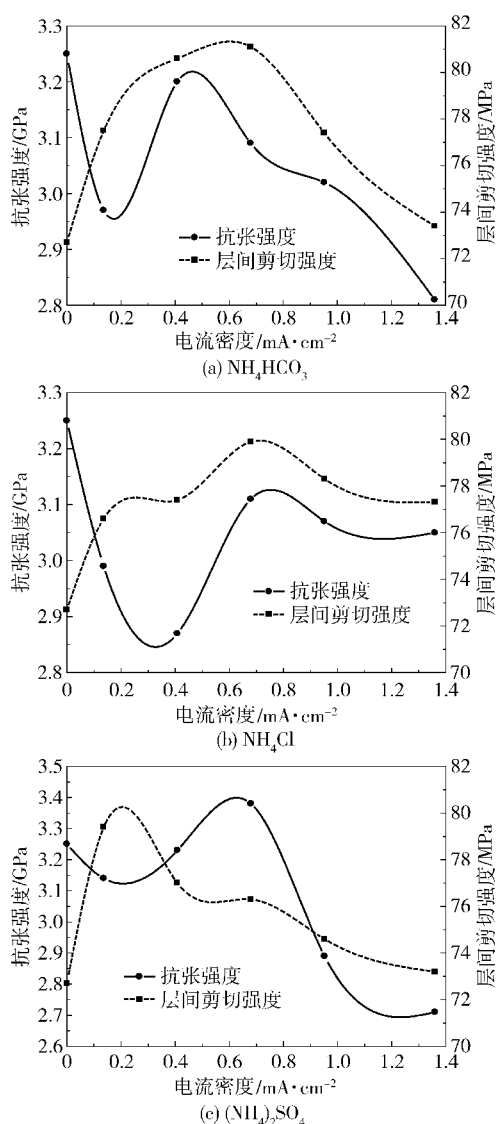


图 7  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  电解质改性下碳纤维及其复合材料的力学性能

Fig. 7 Mechanical properties of CFs and CFRP treated under different electrochemical conditions in  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aqueous solution

主要因素。在此阶段,  $I_A/I_C$  值、羟基、羧基和氮含量突增, 表面形貌突变, 表明 Raman 谱图中的 A 峰对应着纤维表面的某种“结构炭”(无序炭) 和含氧含氮官能团, 是改性过程中物化作用的综合体现。

在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  两种电解质溶液中进行电化学改性后, 碳纤维力学性能呈现出与  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液改性大致相同的变化趋势, 不同点是  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液下电化学改性历程比较缓和, 这是由于溶液中存在的大量  $\text{Cl}^-$  与溶液中少量的  $\text{OH}^-$  竞争氧化电解反应, 新生态的氯原子对碳纤维表面的刻蚀能力没

有氧原子强。

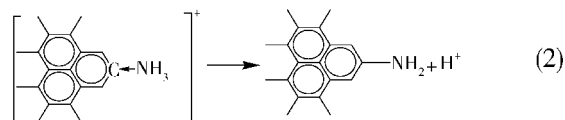
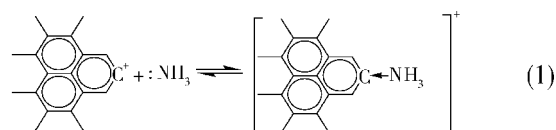
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液下电化学改性提高了碳纤维的 TS 值(4.0%), 说明当电解质阴离子为二价时, 在适宜的改性条件下, 有利于减少碳纤维 TS 的损失, 甚至使其得到提高<sup>[17]</sup>。这一结果可归结为氧化电解时, 溶液中的阴离子在阳极(碳纤维表面)附近产生富集, 而电解产生的新生态氧具有很强的氧化性或吸电子性, 与带负电的粒子产生较强库仑力, 因而二价的  $\text{SO}_4^{2-}$  能够较强的吸引新生态的氧, 使新生态氧在碳纤维表面均匀分布, 进而表面刻蚀相对同步和均匀(面刻蚀), 产生的缺陷少, 在适宜的条件下, TS 可以得到提高; 而一价的  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  由于吸引氧的能力较弱, 碳纤维表面氧化刻蚀更加集中(点刻蚀), 导致表面缺陷更多, 细晶化<sup>[18]</sup>作用不足以弥补缺陷或裂纹所造成的 TS 损失。

综合图 7 与表 2 中 S2 和 S3 的数据, 进一步比较  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  电解质对碳纤维力学性能的影响后, 发现在改性条件相同的情况下两者氧含量基本相同, 氮含量却相差两倍左右, 两者的 ILSS 值也不尽相同, 前者 ILSS 较高, 后者 ILSS 较低, 表明含氮官能团对界面粘结效果影响比含氧官能团更为显著。

### 2.3 电化学机理分析

#### 2.3.1 氨化反应

以  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  电解质为例, 溶液中只存在两种含氮粒子, 分别是极少量的  $\text{NH}_3$  和大量的  $\text{NH}_4^+$ 。电化学阳极氧化反应发生时, 纤维表面的活性碳原子呈现缺电子结构, 而  $\text{NH}_3$  中氮原子所带的孤对电子可与具有空轨道的活性碳原子键合,  $\text{NH}_3$  吸附在碳纤维表面的活性碳原子上, 形成一种亚稳定态结构(式 1), 进一步衍生为带有  $-\text{NH}_2$  官能团的碳纤维表面和  $\text{H}^+$ (式 2)。



$\text{H}^+$  与溶液中的  $\text{HCO}_3^-$  结合, 促使氨化反应不断向右进行。结合 ILSS 的变化趋势, 发现在  $-\text{NH}_2$  和  $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$  官能团含量均较高时, ILSS 最

大。当纤维表面官能团中带有活泼氢的基团—NH<sub>2</sub>、—NH—和羧基类基团时,这些基团可以很好的和环氧树脂内的环氧基和羟基进行反应,得到良好的界面粘结效果,是界面反应的主要基团。但是羧基类基团的产生得益于表面石墨微晶的碳网结构的破坏,从而使得碳网连接层变得脆弱,不仅抗张强度会有大的损失,层间剪切强度也会下降。

在 S2 ~ S3 阶段是氧化反应中—O—C=O 和—C—OH 突增的区间,也是—NH<sub>2</sub> (—NH—) 突增的区间,说明电化学表面改性碳纤维过程中,氧化反应是氮化反应发生的前提。氧化反应主要是电解质溶液中电解产生活性氧或其它活性原子,将碳纤维表面缺陷部位的碳原子,氧化成—OH、—C=O、—O—C=O 或新生的活性碳原子,溶液中的 NH<sub>3</sub> 再与碳纤维表面上的活性碳原子络合,生成含氮官能团(—NH<sub>2</sub> 等)。

### 2.3.2 机理模型

根据上述实验结果分析,得出碳纤维表面改性过程中表面物理化学状态演变的机理。

碳纤维表面存在着三种取向不同的结构炭,分别为无序炭(A型炭),平行于纤维表面的石墨微晶炭(P型炭)和垂直于纤维表面的石墨微晶炭(V型炭),其中A型炭更容易被氧化。碳纤维中的石墨微晶沿纤维表面有一定的取向性,V型炭含量相对来说比较少,并且石墨化度比较低。由于石墨是由六角碳网平面层组成的三维点阵结构,具有各向异性,在平行于碳网平面的方向,其拉伸强度极高,同时电阻率很小,而在垂直于碳网平面的方向,其拉伸强度急剧减小,电阻率则急剧增大。因此,碳纤维表层结构炭的类型与多寡决定了碳纤维力学性能的优劣。而碳纤维表面在改性过程中结构炭类型的转变可分为三个阶段,如图8所示。

第一阶段(S0 ~ S1)为弱层生成阶段。碳纤维电化学表面改性过程中,碳纤维作为阳极,电流从碳纤维的表面流出,由于电阻率的差异,电流更多的从V型炭上流出,因而阳极氧化反应主要在V型炭上发生,即电解水产生的活性氧首先与V型炭及易氧化的A型炭发生反应,并迅速刻蚀V型炭,同时在A型炭表面,覆盖了一层含氧基团,氧含量和氮含量均比未改性时有一个很大的提升;作为活性氧的产生点,V型炭被迅速消耗,造成了微孔缺陷,导致抗张强度较大的损失,石墨微晶的石墨化度变小,称之为弱层生成阶段。

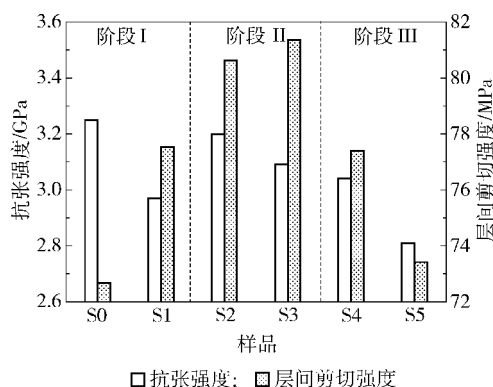


图8 电化学氧化改性的不同阶段

Fig. 8 Different stages of the modification effect

第二阶段(S2 ~ S3)为形貌演变阶段。覆盖在A型炭表面的含氧基团阻碍了活性氧与A型炭的继续反应,其表面的氧含量不会继续增多,而V型炭的消失,使内部的A型炭和P型炭暴露出来,新的P型炭的出现,使表层石墨微晶的石墨化度比第一阶段增大一些;活性氧与新出现的A型炭继续反应,同时对P型炭进行刻蚀。伴随着外层P型炭的逐渐减小和内部A、P、V型炭的不断出现,一方面,纤维表面形貌由平滑向沟槽过渡,表面活性氧含量始终在20%左右波动;另一方面,石墨微晶的石墨化度呈折线形下降;在这一阶段,氧化刻蚀使第一阶段造成微孔缺陷得以磨平或消除,加上细晶化作用,会使得抗张强度有一定程度的提高,层间剪切强度在这阶段会出现最大值,为形貌演变阶段。这一阶段是电化学改性碳纤维表面的最佳工艺阶段。

第三阶段(S4 ~ S5)为形貌更迭阶段。随着氧化刻蚀的加深,P型炭微晶越来越小,在碳纤维表面基本只留下A型炭结构,产生的沟槽沿纤维表面平行排列。A型炭结构是强度很弱的炭结构,加上表层高取向的石墨微晶减少,抗张强度急剧下降,层间剪切强度也跟着出现下降趋势。强烈氧化刻蚀条件下又会使A型炭脱落,同时氧含量下降,新一层显微结构暴露出来,表面粗糙度增加,纤维表面纵向沟槽再现,故称之为形貌更迭阶段。

## 3 结论

(1) 碳纤维表面改性过程中,其物理形貌经历了从纵向沟槽到相对光滑,再到纵向沟槽的周期变化。表面粗糙度造成的机械铆合作用对界面粘结质量的提高并不明显。

(2) 纤维表面存在三种石墨微晶刻蚀形式,对

应着三种结构炭,其中垂直于纤维表面的石墨微晶是表面弱层产生的根本原因。

(3) 电化学表面改性碳纤维的过程中,存在着氧化反应和氨化反应,其中氧化反应是氨化反应发生的前提条件。 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  和  $-\text{NH}_2$  ( $-\text{NH}-$ ) 是碳纤维表面与树脂粘结的主要官能团,层间剪切强度对  $-\text{NH}_2$  ( $-\text{NH}-$ ) 更加敏感。

(4) 电解质溶液中的阴离子价态对电化学氧化刻蚀方式有影响。当电解质溶液中存在二价阴离子时,有利于减少碳纤维抗张强度的损失。

(5) 碳纤维在电化学表面改性时经历了三个阶段,分别为弱层生成阶段,形貌演变阶段和形貌更迭阶段。

#### 参考文献:

- [1] Hughes J D H. The carbon fibre/epoxy interface—A review [J]. *Composites Science and Technology*, 1991, 41 (1): 13–45.
- [2] Liu J, Tian Y L, Chen Y J, et al. Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in  $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aqueous compound solution [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(21): 6199–6204.
- [3] 韩风, 潘鼎, 黄永秋. 电化学表面处理提高碳纤维复合材料界面性能的机理研究 [J]. *化工新型材料*, 2000, 28(9): 20–23.  
Han F, Pan D, Huang Y Q. Study on mechanism of electrolytic oxidation improving the interfacial properties of carbon composite material [J]. *New Chemical Materials*, 2000, 28(9): 20–23. (in Chinese)
- [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): 23–28.  
Cao H L, Huang Y D, Zhang Z Q. Mechanisms of surface modification of PAN-based carbon fibers by electrochemical treatment in aqueous ammonium bicarbonate [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(3): 23–28. (in Chinese)
- [5] Lindsay B, Abel M L, Watts J F. A Study of electrochemically treated PAN based carbon fibres by IGC and XPS [J]. *Carbon*, 2007, 45(12): 2433–2444.
- [6] Alexander M R, Jones F R. Effect of electrolytic oxidation upon the surface chemistry of type A carbon fibres—Part II, analysis of derivatised surface functionalities by XPS and TOF SIMS [J]. *Carbon*, 1995, 33(5): 569–580.
- [7] Bismarck A, Kumru M E, Springer J, et al. Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems [J]. *Applied Surface Science*, 1999, 143(1/2/3/4): 45–55.
- [8] Százdí L, Gulyás J, Pukánszky B. Electrochemical oxidation of carbon fibres: adsorption of the electrolyte and its effect on interfacial adhesion [J]. *Composites; Part A Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33 (10): 1361–1365.
- [9] Harvey J, Kozłowski C, Sherwood P M A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibre surfaces. Part 6. Pilot plant surface treatment and epoxy resin composites [J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22(5): 1585–1596.
- [10] Song W, Gu A J, Liang G Z, et al. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(9): 4069–4074.
- [11] Fukunaga A, Ueda S. 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.
- [12] Yuan L Y, Shyu S S, Lai J Y. Plasma surface treatments on carbon fibers. II. Mechanical property and interfacial shear strength [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(9): 2525–2534.
- [13] 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)
- [14] D'Urso L, Forte G, Russo P, et al. Surface-enhanced Raman scattering study on 1D-2D graphene-based structures [J]. *Carbon*, 2011, 49(10): 3149–3157.
- [15] Zickler G A, Smarsly B, Gierlinger N, et al. A reconsideration of the relationship between the crystallite size  $L_a$  of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy [J]. *Carbon*, 2006, 44(15): 3239–3246.
- [16] Zhang G X, Sun S H, Yang D Q, et al. The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  treatment [J]. *Carbon*, 2008, 46(2): 196–205.
- [17] 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(2/3): 548-555.

- [18] 郭云霞, 刘杰, 梁节英. 电化学改性 PAN 基碳纤维表面及其机理探析[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(4): 853-857.

Guo Y X, Liu J, Liang J Y. Modification mechanism of the surface-treated PAN-based carbon fiber by electrochemical oxidation[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, 24(4): 853-857. (in Chinese)

## Electrochemical surface treatment and surface structure evolution of polyacrylonitrile-based carbon fibers

LIU Jie WANG ChunHua BAI YanXia LIANG JieYing

(National Research Center of Carbon Fiber Technology, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers (CFs) were continuously treated by an electrochemical oxidation method, and field emission scanning electron microscopy (FESEM), Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the physical and chemical structure of the CF surface. The effects of  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  on the surface chemistry and physical structure of CFs were evaluated, and the presence of a weak surface layer and mechanisms of electrochemical surface treatment of CFs were also proposed. The results revealed that during the electrochemical treatment, the active oxygen content of the CF surface followed a trapezium trend with a maximum increase of 87.8%, and the active nitrogen content increased until saturation, at twice the initial value. The interlaminar shear strength (ILSS) of carbon fiber reinforced plastics (CFRP) was more sensitive to the presence of nitrogen functional groups than to carboxyl or other oxygen functional groups. The presence of a divalent anion in the electrolyte resulted in a reduction in the loss of tensile strength of CFs, and could even give rise to an improvement in tensile strength.

**Key words:** polyacrylonitrile-based carbon fibers; electrochemical surface treatment; electrolyte; mechanical properties