

电化学氧化对碳纤维表面电化学性质的影响

彭佳¹, 胡陈果²

(1. 四川建筑职业技术学院土木系, 四川 德阳 618000; 2. 重庆大学应用物理系, 重庆 400030)

[摘要] 碳纤维表面呈现化学惰性, 缺乏活性官能团, 限制了碳纤维作为电化学分析电极的应用。目前, 许多手段被用于碳纤维的表面改性处理。采用电化学氧化方法, 在磷酸溶液中对碳纤维进行了处理, 并进行了红外光谱和循环伏安试验。结果发现: 处理后碳纤维的表面接上了活性官能团, 大量活性碳原子被剥离出来。在 $K_4Fe(CN)_6$ 加 $KCl, FeSO_4$ 加 $HClO_4$ 两组混合溶液体系中的电化学响应明显改善, 适合作为电化学分析电极。

[关键词] 电化学; 氧化; 碳纤维; 电极

[中图分类号] TQ342

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)04-0012-03

Effect of Electrochemistry Oxidation on Surface Characteristics of Carbon Fibers

PENG Jia¹, HU Chen-guo²

(1. Department of Civil Engineering, Sichuan College of Architectural Technology, Deyang 618000, China;

2. Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

[Abstract] Carbon fibers without any modification can be hardly applied as electrochemical electrode due to chemistry inertia and the lack of active functional groups. Up to now, a variety of measures have been taken to modify carbon fibers. Carbon fibers were treated by the electrochemistry oxidation in phosphoric acid solution. Infrared spectrometry and cyclic voltage-ampere analysis were made. The results show that the surface of carbon fibers is modified by fixing active carbon atoms and functional groups. The electrochemical properties of carbon fiber in mixed solutions $K_4Fe(CN)_6 + KCl, FeSO_4 + HClO_4$ have been improved remarkably. The oxidized carbon fibers are found to be fine electrodes for electrochemical analysis.

[Key words] Electrochemistry; Oxidation; Carbon fibers; Electrode

0 引言

碳纤维(CF)具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗蠕变、导电、传热和热膨胀系数小等一系列优异的性能^[1], 使其成为最重要的增强材料之一, 在很多领域都得到了广泛的应用。但是由于碳纤维表面呈现化学惰性, 缺乏活性官能团, 因此, 很少应用于电化学分析电极。

20世纪70年代中期发展起来的化学修饰电极(Chemically Modified Electrode, 简称CME), 通过在电极表面进行分子设计, 将具有优良特性的分子、离子、聚合物固定在电极表面, 改变电极和电解液界面的微结构, 使电极具有良好电催化性能。CME丰富了电极材料^[2], 为碳纤维的电化学应用开辟出新途径。

1 试验

1.1 试验仪器及药品

试验仪器: FA1004A 电子天平(上海精天电子仪器有限公司), 最小精度为 0.1mg, 最大称重 100g; LK98B II 型电化学分析系统(天津市兰力科化学电子高技术有限公司); Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Electron 生产)。试验药品均为分析纯, 所用水均为去离子水(艾科浦 P 系列纯化水机取得的一级水)。

公司), 最小精度为 0.1mg, 最大称重 100g; LK98B II 型电化学分析系统(天津市兰力科化学电子高技术有限公司); Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Electron 生产)。试验药品均为分析纯, 所用水均为去离子水(艾科浦 P 系列纯化水机取得的一级水)。

1.2 电化学氧化处理

碳纤维电化学处理装置如图 1 所示, 电解液为 0.5mol/L 的 H_3PO_4 溶液, 石墨为电化学氧化的负极。电流密度由稳压直流电源控制, 处理时间由导电辊的传输速度控制。认为延长处理时间和增强电流密度是等效的^[3]。碳纤维经过一定的电流密度氧化处理 5min 后, 通入清洗槽, 用去离子水反复冲洗, 直到水洗液显中性, 取出碳纤维, 烘干备用。

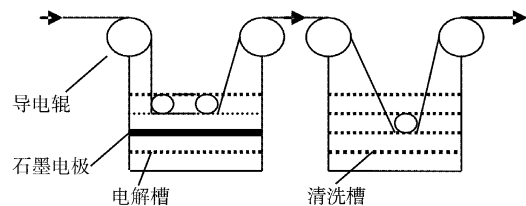


图 1 电化学氧化示意图

Figure 1 Scheme of carbon fiber electrochemical oxidation

[收稿日期] 2008-03-17

[作者简介] 彭佳(1981-), 男, 四川中江人, 助教, 硕士, 研究方向为功能材料、建筑材料。

1.3 红外光谱试验

将处理后烘干的碳纤维切片,为减小对红外光的散射和吸收,碳纤维应尽量切成细小的粉末,再溴化钾压片,用红外光谱仪测定。

1.4 循环伏安试验

循环伏安法具有试验比较简单,可以得到的信息数据较多,并且可以进行理论方面的研讨等特点,它是电化学测量中经常使用的一个重要方法。

待测碳纤维用去离子水清洗,烘干,截取长约50mm的碳纤维作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,Pt电极为对电极,组成三电极体系。测定了此三电极体系在溶液中的多重循环伏安曲线。

2 结果分析

2.1 红外光谱结果

红外光谱结果如图2所示,可以看出:经过电化学处理后,1720 cm^{-1} 附近出现了羧基特征峰 ν_{COOH} ,1590 cm^{-1} 附近还有羧酸根(COO^-)基团的特征峰,说明经磷酸处理后,碳纤维表面接上了羧基;而在1650 cm^{-1} 处的峰强度增大源于酸中的氢键^[4];在1400 cm^{-1} 附近新出现1个弱的吸收峰,可能是羧基偶合振动和羟基变形振动的吸收峰;3440 cm^{-1} 附近羟基的特征峰吸收也大大增强,说明羟基的数目也有较大增加;在1160 cm^{-1} 到1030 cm^{-1} 附近出现一个分裂成几个小峰的主峰,这些小峰可能是羧基、内酯基、酚基等不同基团中C—O的伸缩振动吸收峰,1161 cm^{-1} 处小的吸收峰是羧基中C—O键的伸缩振动吸收峰,在1062 cm^{-1} 处的小的吸收峰是内酯基中C—O基的吸收峰,而在1034 cm^{-1} 处出现的峰,可能是酚基中C—O基的伸缩振动吸收峰。说明经过电化学氧化处理,碳纤维表面接上的活性官能团为羧基、羟基和内酯基。而未处理碳纤维在2350 cm^{-1} 附近的2个吸收峰是C=C的伸缩振动所致,碳纤维处理后,这2个吸收峰消失了,证明碳纤维表面的C=C被破坏,表明大量活性碳原子被剥离出来。

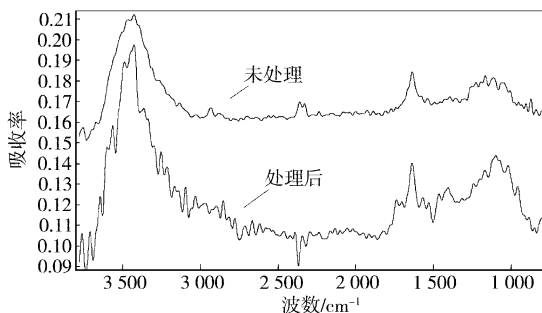


图2 碳纤维处理前后红外光谱

Figure 2 FT-IR spectrum of carbon fiber samples

2.2 循环伏安试验结果

测试了处理前后碳纤维在磷酸溶液中的循环伏安曲线,扫描速度均为170 mV/s ,如图3、图4所示。可看出处理前碳纤维仅仅发生了氧的析出。处理后碳纤维在第1个循环中,1.0V附近出现了1个氧化峰,这与碳纤维表面的氧析出有关,反向扫描中,在-0.3V和0.3V附近出现2个还原峰,说明碳纤维不仅仅

只发生析氧反应,并且有氧化性物质被还原。从第2周循环开始出现了2个氧化峰,分别位于0.5V和0.19V附近,随着循环次数增加,有逐渐加大的趋势。

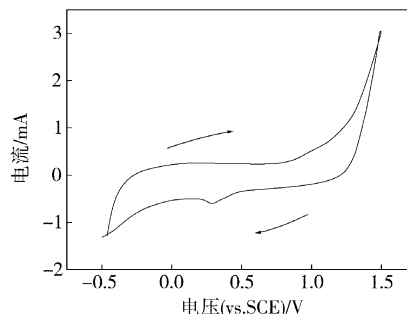


图3 未处理碳纤维在0.5mol/L磷酸溶液中的循环伏安曲线

Figure 3 Cyclic curves at untreated carbon fiber electrode in 0.5 mol/L H_3PO_4 solution

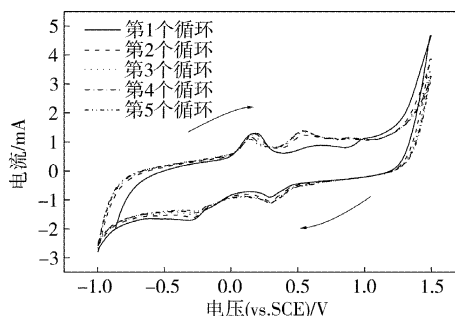


图4 处理后碳纤维在0.5mol/L磷酸溶液中的循环伏安曲线

Figure 4 Cyclic curves at treated carbon fiber electrode in 0.5mol/L H_3PO_4 solution

根据相关标准电极电位数据,推断0.5V附近的氧化峰为纤维表面石墨微晶边缘活性碳原子及链状非晶结构的电化学反应。第1次循环使得纤维表面大量石墨微晶边缘的活性碳原子裸露,为后续反应提供了反应物。它反映出纤维表面一些化学键发生了断裂,使表面活性碳原子增加,并且 H_2O 放电析氧使纤维表面氧化,表面已有的一些官能团可能被进一步氧化,同时磷酸的酸性环境使氧化介质的氧化性能增强,使得表面官能团能充分氧化,可以推测表面的羰基被氧化成了羧基^[5]。而标准电极电位数据显示,0.19V氧化峰是纤维表面活性碳原子和吸附的氢氧根离子发生电化学氧化所致^[6]。这说明经过处理,碳纤维表面增加了活性碳原子,并且有更好的电化学反应。

用电极分析的标准溶液对处理前后的碳纤维电极作了对比分析。

图5是处理前后的碳纤维电极在5 mmol/L $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和0.1 mol/L KCl 混合溶液中的循环伏安曲线,扫描速度20 mV/s 。其中,图5a是处理前的碳纤维电极,可以看出,没有任何氧化还原峰出现,说明其对该溶液体系没有电化学反应。图5b是处理后的碳纤维电极,可看出有很好的氧化还原峰出现,氧化峰出现在0.294V,还原峰出现在0.098V,电位分离 $\Delta E_p = 0.196\text{V}$,并且1、2周的重现性很好。说明处理后的碳纤维电极对 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液体系有良好的电化学反应。

图6是处理前后的碳纤维电极在5 mmol/L $\text{FeSO}_4 + 2\text{mmol/L}$ HClO_4 混合溶液中的循环伏安曲线,扫描速度30 mV/s ,图6a是

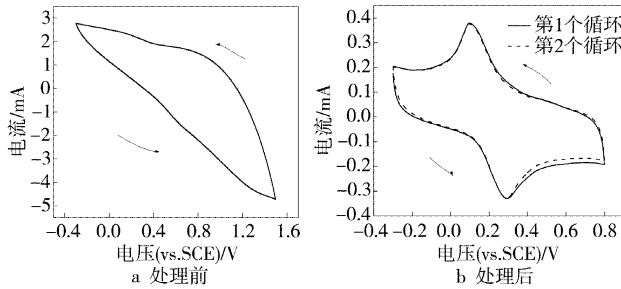


图5 处理前后碳纤维电极在5mmol/L $K_4Fe(CN)_6$ + 0.1mol/L KCl 溶液中的循环伏安曲线

Figure 5 Cyclic curves at carbon fiber electrodes in 5mmol/L $K_4Fe(CN)_6$ + 0.1mol/L KCl solution

处理前的碳纤维电极,图6b图是处理后的碳纤维电极。可以看出,处理前的碳纤维电极对该溶液体系仍然没有电化学响应。

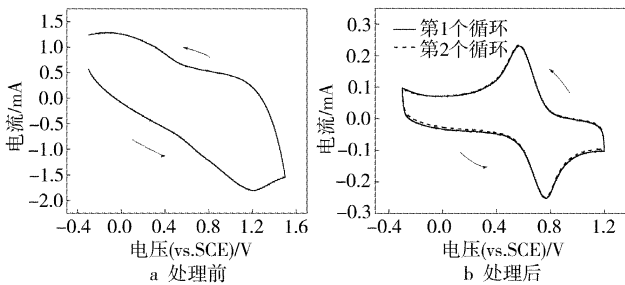


图6 处理前后碳纤维电极在5mmol/L $FeSO_4$ + 2mmol/L $HClO_4$ 溶液中的循环伏安曲线

Figure 6 Cyclic curves at carbon fiber electrodes in 5mmol/L $FeSO_4$ + 2mmol/L $HClO_4$ solution

(上接第5页)

NiTi SMA 热力学稳定性优于未处理的。同时,氧化处理后的 NiTi SMA 阳极极化过程的电流密度远大于未处理的 NiTi SMA,也就是说,NiTi SMA 阳极氧化处理后,其耐蚀性有明显的提高。

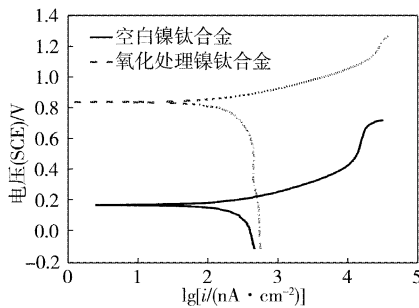


图5 处理前后的 NiTi SMA 在 Fusayama 中的阳极极化曲线
Figure 5 The anodic polarization curve of uncoated NiTi SMA and coated TiNi SMA in Fusayama solution

3 结论

1) 由 NiTi SMA 和纯 Ti 在 HCl 溶液中的动电位阳极极化曲线对比分析,确定了 NiTi SMA 选择性脱 Ni 阳极氧化电流密度,从而制备出了致密完整的 TiO_2 膜。

2) NiTi SMA 表面制备出锐钛矿型 TiO_2 膜,这层氧化物膜大大提高了 NiTi SMA 在模拟唾液中的耐腐蚀性能。

而处理后出现了明显的氧化还原峰,其中,氧化峰出现在 0.758V,还原峰出现在 0.576V,分离电位 $\Delta E_p = 0.182V$,并且,第1、2周有很好的重现性,说明处理后的碳纤维对该体系有良好的电化学响应。

3 结论

磷酸溶液电化学氧化碳纤维是表面改性的有效手段。经过电化学氧化表面改性后,红外光谱分析显示,碳纤维表面活性碳原子和官能团增加;循环伏安试验表明,碳纤维电化学性质明显改善,适宜作为电化学分析的电极材料。

[参 考 文 献]

- [1] 曾金芳,乔生儒,丘哲明,等. 纤维表面处理对碳纤维复合材料剪切性能影响[J]. 固体火箭技术,2002,25(4):46-49
- [2] 吴星五,赵国华,高廷耀. 电化学法水处理新技术——降解有机废水[J]. 环境科学学报,2000,20(增刊):80-84
- [3] 黄强,黄永秋,郑成斐,等. 电化学表面处理对粘胶基碳纤维热稳定性的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版),2002,28(6):118-121
- [4] Hu C G, Wang W L, Liao K J, et al. Systematic investigation on the properties of carbon nanotube electrodes with different chemical treatments[J]. Physics and Chemistry of Solids,2004,65:1731-1736
- [5] 曹海琳,黄玉东,张志谦. H_3PO_4 溶液中碳纤维表面电化学改性机理研究[J]. 航空材料学报,2004,24(3):32-35
- [6] 曹海琳,黄玉东,张志谦. NH_4HCO_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

[参 考 文 献]

- [1] McKay G C, Macnair R, Macdonald C, et al. Interactions of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line[J]. Biomaterials, 1996, 17(13):1339-1344
- [2] Van T B, Brown S D, Wirtz G P. Mechanism of anodic spark deposition[J]. Am ceram. Soc. Bull., 1977, 56(6):563-566
- [3] Wisbey A, Gregson P J, Peter L M, et al. Effect of surface treatment on the Dissolution of titanium-based implant materials[J]. Biomaterials,1991, 12(5):470-473
- [4] 张玉梅,郭天文,李佐臣. 钛及钛合金在口腔科应用的研究方向[J]. 生物医学工程杂志,2000,17(2):2062-2065
- [5] Shih C C, Lin S J, Chen Y L, et al. The cytotoxicity of corrosion products of nitinol stent wire on cultured smooth muscle cells[J]. Journal Biomed Materials Research,2000,52(2):392-395
- [6] 杨大智,刘成龙,黄莹莹,等. 管腔内支架表面涂层的研究综述[J]. 功能材料信息,2005,11(4):137-147
- [7] 李淑英,宋琛. 多孔阳极氧化铝膜的最佳制备工艺研究[J]. 表面技术,2006,35(3):33-35
- [8] Guo Hixia, Liang Chenghao. Crevice corrosion of the shape memory alloy Cu-Zn-Al[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30(1):27-30
- [9] Li C, Wu K H. Corrosion behavior of TiNi shape memory alloy in artificial seawater[A]. SMST International Committee[C]. Taiwan: Feng Rong Bus Publishing Company of National Taiwan University, 1994. 227-232
- [10] 苏向东,郝维昌,王天民,等. 医用形状记忆合金的腐蚀特性[J]. 材料研究学报,2007,21(5):454-458
- [11] Chen J Y, Leng Y X, Tian X B, et al. Antithrombogenic investigation of surface energy and optical bandgap and hemocompatibility mechanism of $Ti_{(a+5)}O_2$ thin films [J]. Biomaterials, 2002, 23(12):2545-2552