

碳纤维铁网催化法化学镀镍

曾文清, 曾为民, 高中正, 马玉录

(华东理工大学 机械与动力工程学院 承压系统安全科学教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: **目的** 采用铁网催化的方法在碳纤维表面化学镀镍, 取代传统的钯活化法。**方法** 经去胶、粗化、分散前处理工艺后, 采用铁网包覆对碳纤维化学镀镍进行催化反应, 通过称重法、扫描电镜 (SEM) 研究催化时间、碳纤维分散状况以及粗化时间对镀层的影响, 并通过能谱 (EDS) 对铁网催化法和钯活化法制备的镀层进行成分分析。**结果** 铁网催化在 10 min 内时镀层存在缺陷, 催化 20 min 镀层以颗粒状泡沫镍存在, 超声分散优于分散剂 CMC 的分散效果。获得铁网催化法最佳工艺为: 丙酮浸泡 4 h 去胶, 80 °C 粗化处理 15 min, 超声分散, 铁网包覆催化 20 min 诱导起镀, 化学镀 20 min。制备的镀层均匀、致密, 从镀层各组分含量分析, 并不差于钯活化法制备的镍镀层。**结论** 铁网催化法可以在碳纤维上获得质量良好的镍-磷镀层。

关键词: 碳纤维; 化学镀镍; 铁网催化; 超声分散

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0276-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.044

Electroless Nickel-plating on Carbon Fiber in Wire Mesh Catalyzing Method

ZENG Wen-qing, ZENG Wei-min, GAO Zhong-zheng, MA Yu-lu

(Key Laboratory of Safety Science of Pressurized System, Ministry of Education, School of Mechanical Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: The work aims to perform electroless nickel-plating on carbon fiber in wire mesh catalysis method instead of traditional palladium activation method. After pretreatment processes including stripping, roughening and dispersing, catalytic reaction was performed for electroless plating on carbon fiber in wire mesh cladding method, effects of catalysis time, carbon fiber dispersion and roughening time on coating were studied in weighing method using scanning electron microscope (SEM), and composition of coatings prepared in wire mesh catalysis method and palladium activation method was analyzed based on energy spectrum analysis (EDS). The carbon fiber coating was defective when wire mesh catalysis was maintained within 10 min, granular nickel foam was present when the catalysis was maintained within 20 min; ultrasonic dispersion had better dispersion effect than that of dispersant CMC. The optimal process parameters of wire mesh catalysis method were: 4 h of acetone immersion for stripping, 15 min of surface roughening treatment at 80 °C, ultrasonic dispersion, 20 min of wire mesh cladding catalysis for inductive plating and 20 min of electroless plating. The coating prepared in wire mesh catalysis method was compact and uniform, and composition and content analysis of the coating indicated that this coating was no worse than nickel plating prepared in palladium activation method. Wire mesh catalysis method can get

收稿日期: 2017-01-20; 修订日期: 2017-03-02

Received: 2017-01-20; Revised: 2017-03-02

作者简介: 曾文清 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 表面处理。

Biography: ZENG Wen-qing(1993—), Male, Master, Research focus: surface treatment.

通讯作者: 曾为民 (1961—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向: 金属材料的腐蚀与防护。

Corresponding author: ZENG Wei-min(1961—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection of metal materials.

better nickel-phosphorus plating on carbon fiber.

KEY WORDS: carbon fiber; electroless nickel-plating; wire mesh catalysis; ultrasonic dispersion

碳纤维具有高强度、高模量、低密度、耐高温、导电好等特性。其既有纤维质轻、柔软易加工的特性,又有优于普通金属材料的力学性能,已成为我国现阶段鼓励发展的高技术纤维^[1-3]。近年来,碳纤维已成为一种填充于金属、陶瓷以及树脂基复合材料的重要增强材料,被广泛应用于航空航天、电子工业、土木建筑以及能源领域^[4-6]。但是,碳纤维与金属的润湿性较差,在复合过程中易发生金属碳化、渗碳及电化学腐蚀现象,不良结合界面导致基体与碳纤维间结合力差,影响复合材料性能^[7]。在碳纤维表面镀覆金属,可以避开复合过程中碳纤维与基体金属的直接接触,改善界面结合性能。碳纤维镀覆金属主要有 Ni、Cu,这两种金属不仅都能有效解决界面问题,而且都具有实际应用价值^[8-9],其中镍镀层可以增加碳纤维电磁屏蔽性能,铜镀层能增加导电性。碳纤维表面金属化方法包括化学镀、电镀、化学气相沉积、离子溅射、金属粉末喷涂等,其中化学镀由于其稳定性好、工艺相对成熟、成本可控,已成为碳纤维表面金属化工业应用最广泛的方法^[10-11]。目前,国内碳纤维化学镀镍普遍采用 PdCl₂ 活化法前处理,但此法由于钯金属价格昂贵,增加了化学镀镍的成本,且钯活化废液不易处理,会对环境造成重金属污染。

因此,本文提出一种无钯活化的化学镀镍方法,利用铁在化学镀镍液中的催化反应性能,诱导镍起镀于碳纤维,直接在碳纤维上形成能自催化的镍镀层。并通过称重法、扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)研究了铁网催化化学镀的工艺条件、镀层性能。

1 实验

1.1 实验材料和仪器

本实验采用日本东丽公司的 T700 碳纤维,规格为 12K,单丝直径为 6~8 μm,拉伸强度为 4000 MPa,密度为 1.76 g/cm³。实验用化学药品包括硫酸镍、次亚磷酸钠、柠檬酸三钠、硫酸铵、硫脲、氨水及羧甲基纤维素钠(CMC)。

实验中采用 HHS-4S 型恒温水浴箱控制反应温度,用 PS-10 型超声清洗仪对碳纤维进行超声分散,用 TG328A 型分析天平对镀镍前后碳纤维称量,用 EVOMA15 型扫描电镜观察碳纤维镀层表面形貌,用 Falion 60S 型 EDS 能谱仪对镀层成分进行分析。

1.2 实验方法

实验采用的碳纤维化学镀镍工艺流程为:去胶→粗化→分散→化学镀。

1.2.1 去胶处理

碳纤维生产过程中都要经过上浆工序,以增加碳纤维的平滑性、耐磨性及可铺开性,避免碳纤维在织造过程中出现毛丝和断丝^[12]。因此,我们从厂家得到的碳纤维表面都残留有上浆剂胶体,胶体层会影响镍在碳纤维表面的吸附,降低碳纤维与镍镀层的结合力,因此在化学镀之前要进行去胶处理。实验中采用丙酮浸泡法去胶,碳纤维置于装有丙酮溶液的密闭容器中浸泡 4 h,取出后用水清洗,再烘干。

1.2.2 粗化处理

采用过硫酸铵和浓硫酸液相氧化法进行粗化处理,按 200 g/L 过硫酸铵和 100 mL/L 浓硫酸的比例配制粗化液,在 80 °C 恒温水浴下,去胶后的碳纤维在粗化液中分别进行时间为 5、10、15 min 的粗化处理,粗化结束后取出用水反复清洗,再烘干。

1.2.3 分散处理

碳纤维由于表面具有一定粗糙性,相互摩擦产生范德华力和静电作用,导致碳纤维容易聚集不易分散,且碳纤维以碳碳共价键连接,碳碳之间的非极性共价键使得表面活性官能团少,导致碳纤维与水的润湿性差,水洗后的碳纤维会产生严重团聚现象^[13]。因此,在化学镀前需要对碳纤维进行分散处理。本实验采用表面活性剂 CMC 分散法和超声分散法对碳纤维进行分散处理,分散过后用真空泵对碳纤维进行抽滤,再把过滤后的碳纤维均匀分布到 80#铁丝网上,待用于镀覆实验。

1.2.4 化学镀镍

配制主盐硫酸镍、还原剂次亚磷酸钠、络合剂柠檬酸钠、稳定剂硫脲的化学镀液,并用氨水调节镀液 pH 值,碳纤维的加载量为 0.4 g/L。

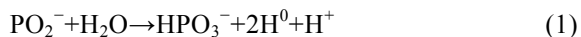
镀覆过程包含以下三个步骤:一是控制反应条件,使用恒温水浴箱控制镀液温度为 60 °C,并使用氨水调节镀液 pH 值在 8~9 之间;二是催化起镀,利用铁在化学镀镍液中的自催化能力诱导碳纤维起镀,对碳纤维进行不同时间的催化处理,研究不同催化诱导时间对镀覆结果的影响;三是化学镀覆,催化诱导起镀结束后撤去铁网,碳纤维在镀液中继续镀覆 20 min。

2 实验结果及讨论

2.1 铁网催化

未经过活化处理的碳纤维,表面没有催化中心,在镀液中不能反应。而铁网在化学镀镍液中能直接进

行化学镀反应^[14], 镀液中还原剂次亚磷酸钠在加热及催化条件下会产生脱氢反应, 释放初生态原子氢, 初生态原子氢会聚集在具有催化活性的铁网表面, 原子态氢与镍离子反应生成镍并沉积形成镍镀层。催化过程中由于碳纤维分散紧贴在铁网表面, 会有部分原子态氢聚集在碳纤维附近, 反应生成的镍沉积到碳纤维表面, 这部分镍金属形成了碳纤维表面的催化中心, 从而进行自催化反应。原子态氢以及镍的生成反应如式(1)、(2)^[15]所示。



由于碳纤维化学镀依靠铁网的催化诱导起镀, 因此碳纤维在铁网上的均匀分散程度以及铁网催化时间都对镍镀层有重要的影响。

2.1.1 铁网催化时间对化学镀的影响

铁网催化的时间越长, 碳纤维表面吸附的初生态原子氢越多, 被活化的程度就越高, 镀层质量越好。但催化一定时间后, 碳纤维表面催化活性达到一定程度, 不再依赖铁网的催化作用, 铁网却还是一直在进行镀镍反应, 反而浪费镀液。

图1为铁网催化时间对碳纤维增重率的影响, 由图可知: 催化时间为2~10 min时, 碳纤维增重率随着铁网催化时间的增加迅速增长; 10~20 min时, 增重率增长速率减缓; 20 min以后, 增重率逐渐稳定。图2为不同催化时间处理后化学镀镍碳纤维 SEM图, 由图可知, 在催化时间较短时, 碳纤表面可见镀覆缺陷区, 镀层厚薄不一且不够均匀。催化时间为20 min

的镀层表面十分均匀, 呈颗粒状泡沫镍存在。催化处理时间在5 min以内时, 镀液在铁网催化下生成的原子态氢较少, 大部分原子态氢优先吸附于铁网表面催化其自身表面镍沉积, 这样聚集在碳纤维上的原子态氢太少, 铁网催化效果未能完全传递, 碳纤维表面不能获得足够的催化活性。催化时间为10~20 min时, 经过较长时间的铁网催化过程后, 碳纤维表面不仅仅是依靠铁网的催化吸附原子态氢, 在碳纤维表面沉积的镍层也已经开始进入自催化反应, 催化反应较为剧烈, 催化效果迅速扩散。在20 min的催化反应后, 碳纤维表面具有自催化性的镍已达到一定含量, 其自催化产生的原子态氢已与铁网催化产生的原子态氢数量相当, 铁网对其已经没有催化意义了, 铁网的继续存在只是对镀液的浪费。因此, 确定最佳催化时间为20 min。

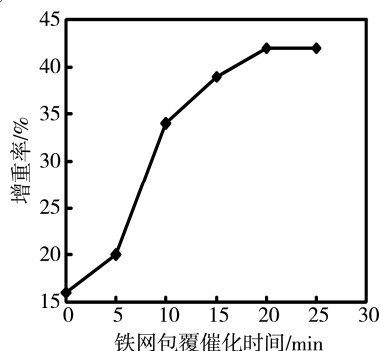


图1 铁网催化时间对碳纤维增重率的影响

Fig.1 Effect of the time of wire catalytic on weight gain rate

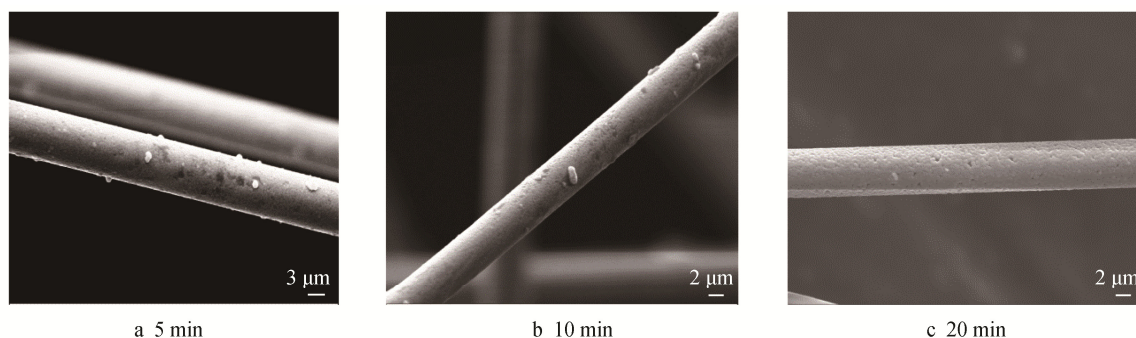


图2 不同催化时间处理后化学镀镍碳纤维 SEM图

Fig.2 SEM images of electroless nickel on carbon fiber with different time of wire catalytic

2.1.2 碳纤维在铁网上分散状况对化学镀的影响

碳纤维的分散状况是决定镀覆结果的重要因素, 碳纤维在铁网上分散越均匀, 镀覆不完全的碳纤维越少。

图3所示为经过不同分散方法处理后碳纤维化学镀镍的表面微观形貌。其中, 图3a为经过CMC分散处理的碳纤维表面镍镀层, 由图可知镀层不完整, 存在缺陷区, 碳纤维分散效果不佳, 紧密地聚集在一

起。原因是分散不佳的碳纤维催化过程中聚集在一起, 不能与铁网接触的碳纤维过多, 部分碳纤维在催化过程中未能获得足以进行自催化的镍金属, 导致存在镀层缺陷区, 图3b为经过超声分散处理的碳纤维表面镀层, 由图可知镀层均匀, 表面完全覆盖颗粒状泡沫镍, 在200倍放大效果下可见碳纤维分散良好, 碳纤维丝根根独立。由上可知, 采用超声分散方法对碳纤维进行分散处理效果较好。

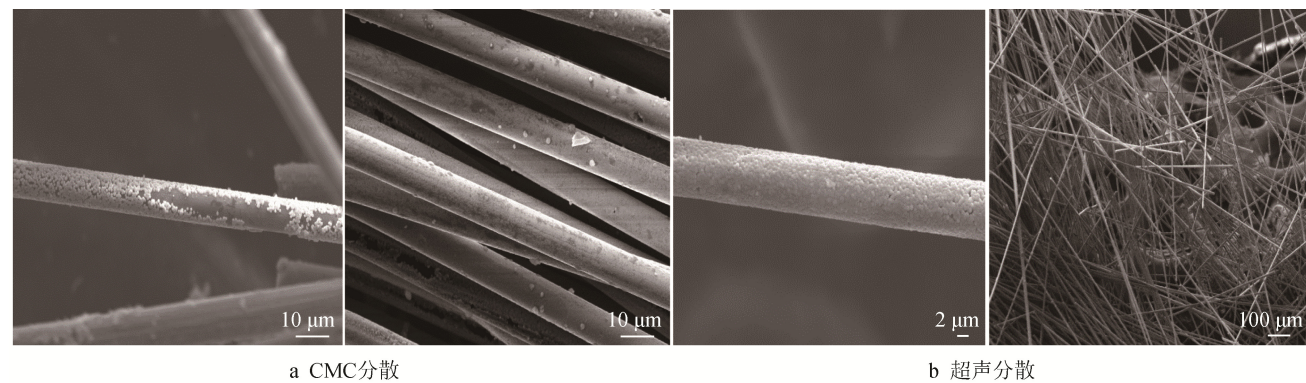


图 3 不同分散方法处理后碳纤维化学镀镍的 SEM 图
Fig.3 SEM images of electroless nickel on carbon fiber with different dispersion method

2.1.3 粗化时间对镀层质量的影响

在其他工艺条件不变的情况下，研究粗化时间对镀覆的影响。图 4 为粗化时间对碳纤维增重率的影响，由图可知，随着粗化时间的增加，碳纤维增重率逐步增加，但是总体变化幅度不是特别大。图 5 为不同粗化时间处理的碳纤维化学镀镍 SEM 图，从图中可以看出，经 5 min 粗化处理的碳纤维镍镀层表面存在一定的缺陷区，并有镍层脱落现象；经 10 min 粗化处理的碳纤维表面镀层均匀，存在较少的缺陷区；经 15 min 粗化处理的碳纤维表面覆盖完整，但镀层不均匀，碳纤维表面被刻蚀，形成了微观上的粗糙表面，增大了碳纤维比表面积，使镍原子微粒更容易沉积到碳纤维表面，且粗化形成的沟槽可以提高镀层与

纤维基体的结合力。由此可知，粗化时间为 15 min 的效果最好。

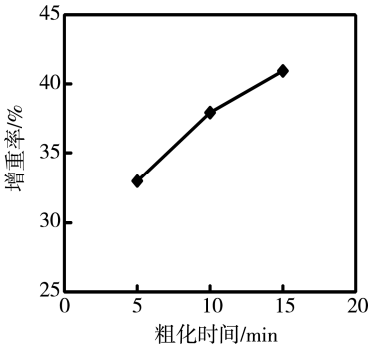


图 4 粗化时间对碳纤维增重率的影响
Fig.4 Effect of the time of surface roughening treatment on weight gain rate

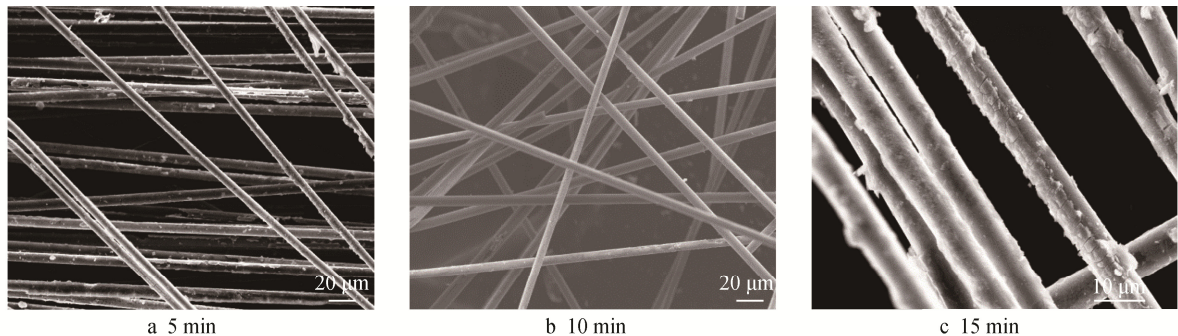


图 5 不同粗化时间处理的碳纤维化学镀镍后的 SEM 图
Fig.5 SEM images of electroless nickel on carbon fiber with different time of surface roughening processing

2.2 镀层结合力测试

采用冷热循环法对镀镍碳纤维的结合力进行检验，称取定量镀镍碳纤维，先在 100 ℃沸水中煮沸 25 min，取出后立即置于 0~5 ℃冰水中 5 min，取出后烘干称重，重复处理 6 次，记录镀镍碳纤维的质量变化，结果如图 6 所示。由图可知经过 6 次重复实验后，碳纤维质量变化较小，实验过程中未见有镍块从碳纤维表面脱落，且实验后盛放碳纤维的烧杯内并未见明显

杂质，所以本文认为制备的碳纤维结合力良好。

2.3 铁网催化法与钯活化法的比较

分别采用铁网催化法和钯活化法制备镀镍碳纤维，其中铁网催化法采用上文优化的工艺。钯活化法采用 10 g/L 的 SnCl₂ 溶液敏化处理 5 min，0.5 g/L 的 PdCl₂ 溶液活化处理 5 min，其余工艺条件与铁网催化法一样。对两种方法制备的碳纤维分别进行 EDS 检测，结果如图 7 所示。由图 7 可知，铁网催化法制备

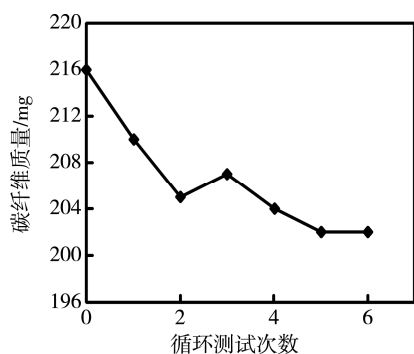
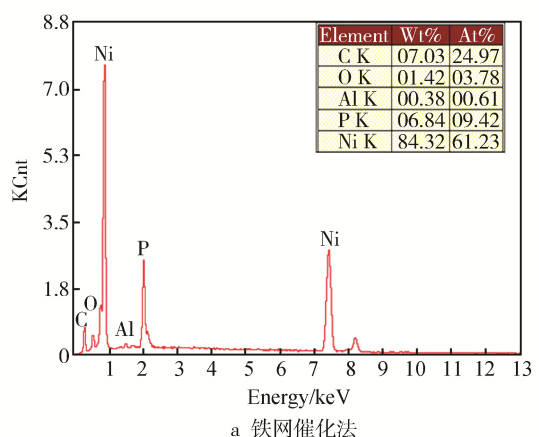


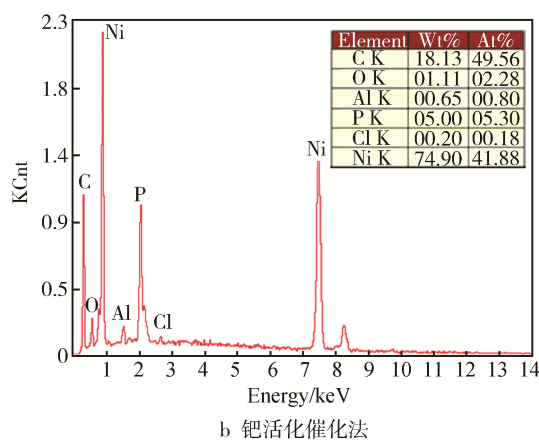
图6 镀镍碳纤维冷热循环测试后质量变化

Fig.6 The changes of weight of nickel plating carbon fiber after thermal-cold cycle

的镀层镍含量(质量分数,后同)达84.32%,高于钯活化法制备的镀层镍含量74.90%,镍含量越高,碳含量越低,表明镍镀层越致密。铁网催化法的镀层磷含量为6.84%,钯活化法镀层磷含量为5.00%,属于中磷镀层,镀层中磷的存在可以提升材料的耐腐蚀性。由镀层成分分析结果可知,铁网催化法可以制备不差于钯活化法制备的镍磷镀层。



a 铁网催化法



b 钯活化催化法

图7 不同催化方法得到的碳纤维镀层 EDS 图

Fig.7 EDS images of electroless nickel on carbon fiber with different catalytic method: a) iron catalytic method, b) palladium catalytic method

3 结论

1) 通过铁网催化取代钯活化对碳纤维进行诱导起镀的方法是可行的,对镀后碳纤维进行结合力测试,满足要求。

2) 碳纤维粗化处理时间 15 min 为佳,超声分散方法优于羧甲基纤维素钠(CMC)分散方法,铁网催化时间 20 min 最为合适。

3) 铁网催化取代钯活化,可以节约成本,避免贵金属污染,但镀覆时间较长,镀覆质量取决于铁网催化过程的处理,不够稳定。

参考文献:

- [1] ZHANG L, ABOAGYE A, KELKAR A, et al. A Review: Carbon Nanofibers from Electrospun Polyacrylonitrile and Their Applications[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(2): 463—480.
- [2] KIM J H, CHO S, BAE T S, et al. Enzyme Biosensor Based on an N-doped Activated Carbon Fiber Electrode Prepared by a Thermal Solid-state Reaction[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 197: 20—27.
- [3] 高波, 徐自立. 碳纤维及其复合材料的发展和应用[J]. 机电产品开发与创新, 2010(4): 37—39.
GAO Bo, XU Zi-li. Development and Application of Carbon Fiber and Its Composites[J]. Development and Innovation of Electromechanical Products, 2010(4): 37—39.
- [4] 董艳晖, 张美云. 碳纤维表面化学镀镍工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(2): 16—19.
DONG Yan-hui, ZHANG Mei-yun. Study of Electroless Nickel Plating on Surface of Carbon Fiber[J]. Electropolishing and Finishing, 2009, 28(2): 16—19.
- [5] 上官倩英, 蔡柳华. 碳纤维及其复合材料的发展及应用[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2008, 37(3): 275—279.
SHANGGUAN Qian-qian, CAI Mao-hua. Development and Applications of Carbon Fiber and Its Composites[J]. Journal of Shanghai Normal University(Natural Sciences), 2008, 03: 275—279.
- [6] 孔祥依, 乔妙杰, 张存瑞, 等. 碳纤维表面化学镀电磁屏蔽复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(s2): 356—359.
KONG Xiang-yi, QIAO Miao-jie, ZHANG Cun-rui, et al. Research Progress on the Metallic Carbon Fiber Reinforced Electromagnetic Shielding Composite[J]. Materials Review, 2010, 24(s2): 356—359.
- [7] 高家诚, 谭尊, 任富忠. 碳纤维表面化学镀镍工艺及机理研究[J]. 功能材料, 2011, 42(8): 1360—1363.
GAO Jia-cheng, TAN Zun, REN Fu-zhong. Study on Kinetics and Technology of Ni Electroless Plating on Carbon Fibers[J]. Functional Materials, 2011, 42(8): 1360—1363.

- [8] 姚怀, 郭军华, 崔文聪, 等. 碳纤维化学镀镍表面改性研究[J]. 表面技术, 2014(5): 16—19.
YAO Huai, GUO Jun-hua, CUI Wen-cong, et al. Study on Electroless Nickel Plating for Surface Modification of Carbon Fiber[J]. Surface Technology, 2014(5): 16—19.
- [9] 侯鑫, 刘贵林, 陈慧玉, 等. 碳纤维表面化学镀钴-镍合金工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2016(4): 174—178.
HOU Xin, LIU Gui-lin, CHEN Hui-yu, et al. Study on Electroless Cobalt-Nickel Alloy Plating on Surface of Carbon Fiber[J]. Electroplating and Finishing, 2016(4): 174—178.
- [10] 毕辉, 寇开昌, 赵清新, 等. 碳纤维表面化学镀镍的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(4): 71—75.
BI Hui, KOU Kai-chang, ZHAO Qing-xin. Research Progress in Electroless Nickel Plating on Surface of Carbon Fibers[J]. Materials Review, 2008, 22(4): 71—75.
- [11] 罗小萍, 吕春翔, 张敏刚. 无钯化学镀镍碳纤维制备与表征[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(8): 21—23.
LUO Xiao-ping, LYU Chun-xiang, ZHANG Min-gang. Preparation and Characterization of Palladium-free Electroless Nickel-plated Carbon Fiber[J]. Electroplating and Finishing, 2010, 29(8): 21—23.
- [12] 张敏, 朱波, 王成国, 等. 不同表面除胶工艺对碳纤维本体结构和表面结构的影响[J]. 功能材料, 2010, 41(9): 1565—1567.
ZHANG Min, ZHU Bo, WANG Cheng-guo, et al. Effect of Different Surface Desizing Technologies on the Bulk Structure and Surface Structure of Carbon Fibers[J]. Functional Materials, 2010, 41(9): 1565—1567.
- [13] 王虹, 汤人望, 李荣年, 等. 提高碳纤维分散性及碳纤维纸强度的研究[J]. 高科技纤维与应用, 2010, 35(4): 35—38.
WANG Hong, TANG Ren-wang, LI Rong-nian, et al. Study on the Improvement of Dispersion of Carbon Fiber and the Strength of Carbon Fiber Paper[J]. Hi-tech Fiber & Application, 2010, 35(4): 35—38.
- [14] 胡海娇, 刘定富. 装载比对化学镀镍-磷合金的影响[J]. 电镀与环保, 2013, 33(4): 28—30.
HU Hai-jiao, LIU Ding-fu. Effects of Loading Ratio on Electroless Ni-P Alloy Plating[J]. Electroplating and Pollution Control, 2013, 33(4): 28—30.
- [15] 张宁. 碳纤维表面金属化及其性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2013.
ZHANG Ning. The Metallization and Performance of the Carbon Fiber Surface[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2013.