

碳纤维无钯化学镀镍前处理工艺

罗小萍¹, 吕春翔², 张敏刚¹

1. 太原科技大学材料学院, 太原 030024
2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001

摘要 传统的碳纤维化学镀镍采用 $\text{PdCl}_2\text{-SnCl}_2$ 前处理, 该工艺过程繁多、需消耗大量的贵金属钯且成本高。本研究采用无钯化学镀方法对碳纤维进行化学镀镍前处理。研究了硝酸处理时间对镍镀层的作用关系, 表明 30min 最佳。分析了碳纤维络合吸附 Ni^{2+} 过程中 Ni^{2+} 与其增重率的关系, 推导了 Ni^{2+} 吸附过程的动力学方程, 吸附反应的平衡常数 $K=2.525$, 推导所得曲线与实验曲线基本一致。讨论了反应温度对镀层中 P 含量的影响, 反应温度为 80℃ 时, 镀层中 P 含量达最大值 11.42%。通过 SEM、DSC、XRD 分析对比 $\text{KBH}_4\text{-NiSO}_4$ 无钯前处理法与 $\text{PdCl}_2\text{-SnCl}_2$ 前处理法所得镀层, 表明用无钯化学镀方法得到的镍镀层能达到传统镀层的均匀性、紧密性、粘合性、抗氧化性。

关键词 碳纤维; 化学镀 Ni-P; 无钯活化

中图分类号 TF16

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)10-0083-04

Pretreatment Processing of Electroless Nickel Plating on Carbon Fiber with Palladium-free Activation

LUO Xiaoping¹, LU Chunxiang², ZHANG Mingang¹

1. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, Shanxi Province, China
2. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi Province, China

Abstract Traditional electroless nickel plating on carbon fibers concerns the use of $\text{PdCl}_2\text{-SnCl}_2$ activation pre-treatment, which can be costly and requires extended process lines with high consumption of noble metal palladium. A new pretreatment process of electroless nickel plating on carbon fibers is proposed in this paper, using palladium-free activation. The effects of nitric acid processing time on the quality of nickel coating is studied and the optimal processing time is determined to be 30min. The effects of the concentrations of Ni^{2+} on the rate of weight gain during Ni^{2+} complexing adsorption process is analyzed, the kinetic equation of the process is established, and the reaction equilibrium constant K is determined as 2.525. The theoretical values calculated by the equation are basically consistent with the experimental data. The effects of the reaction temperature on P content in the Ni-P coating are discussed. P content reaches a maximum value 11.42% at temperature of 80℃. Materials characterizations of the deposited layers are analyzed by SEM, EDX and XRD. The experiment results show that the nickel deposit on carbon fiber obtained by this $\text{KBH}_4\text{-NiSO}_4$ method is as uniform, compact, adhesive and antioxidant as that obtained by conventional electroless nickel plating.

Keywords carbon fiber; electroless Ni-P plating pre-treatment; Pd free activation

碳纤维增强金属基复合材料(CFRM)具有高的比强度、比模量、比刚度和良好的高温性能及尺寸稳定性, 是一种具

有广阔应用前景的新型材料^[1-2]。但未经处理的碳纤维表面极性基团较少, 表面能低, 反应活性低, 与金属基体的结合存在

收稿日期: 2010-01-18

作者简介: 罗小萍, 博士研究生, 研究方向为碳纤维增强金属基复合材料, 电子信箱: lxpsyx@tom.com

界面问题,直接影响碳纤维复合材料的力学性能,限制了其高性能的发挥。为改善界面性能,可通过对碳纤维表面金属化方法提高其对金属基体的润湿性、相容性,获得性能优异的 CFRM。

目前,用于碳纤维表面金属化的金属主要有 Ni、Ni-P 和 Cu 等,方法主要有物理法、化学法。物理法包括溅射法、离子镀膜法、金属粉末喷涂和金属涂敷等。化学法主要采用化学镀和电镀^[9]。通常,物理法和电镀法所得到的金属化(Ni)碳纤维,其碳纤维与镀层的结合力不好,且碳纤维的镀层厚度分布不均匀,而化学镀镍不存在此缺点,所以化学镀镍在碳纤维表面金属化中所占的比重越来越大。要在碳纤维(非金属)表面镀上一层均匀、结合力强的 Ni-P 合金镀层,关键是前处理过程中在其表面形成一定数量的活性中心,从而使化学镀过程中形成的晶体或非晶体在活性中心附近生长,形成镀层。国内碳纤维表面化学镀 Ni-P 合金普遍采用 PdCl₂-SnCl₂ 前处理法,利用此工艺在碳纤维表面形成大量活性中心,需消耗大量价格昂贵的 Pd,加工成本较高,且对环境造成严重 Pd 污染。目前在玻璃、塑料和陶瓷等材料表面已实现了无钯前处理工艺^[4-10],但尚未见到碳纤维无钯前处理工艺的报道。

本研究探讨一种碳纤维表面 KBH₄-NiSO₄ 无钯化学镀方法,在碳纤维表面形成一层均匀、光滑的 Ni-P 镀层,应用 SEM、XRD、DSC 研究其机制、处理条件、镀层性能等。

1 实验方法

1.1 材料及仪器

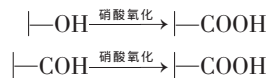
PAN 基碳纤维由中国科学院山西煤炭化学研究所提供,3k 无浆料,抗拉强度为 3.26GPa,断裂伸长为 0.846%,体密度为 1.820g·m⁻³,线密度为 0.1858g·m⁻¹。

利用日本产 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜、Rigaku-D/max-λA 型旋转阳极 X-射线衍射仪分析碳纤维表面形态及结构变化;采用 INCA-7582 型 X 射线能谱仪测试 Ni-P 镀层中 P 的含量;利用法国 SETARAM 公司生产的 TGA92+DS III 型热重/差热联用仪测试样品抗氧化性,升温速率 5℃/min。

1.2 工艺流程

碳纤维化学镀镍活化前处理工艺流程为:碳纤维—硝酸氧化—Ni²⁺络合吸附—KBH₄ 还原—水洗—化学镀镍。

1) 硝酸氧化。将碳纤维置于 90℃ 的浓硝酸溶液中,氧化其表面的不饱和基团。反应方程式为

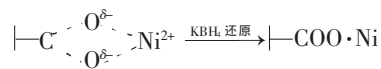


2) Ni²⁺络合吸附。Ni²⁺络合吸附是使碳纤维表面的羧基与 Ni²⁺络合生成较稳定的络合物。反应方程式为



3) KBH₄ 还原。将经吸附处理后的碳纤维浸入含有 KBH₄ 的碱性溶液中,进行再处理,使碳纤维表面生成一层具有催

化活性的 Ni 金属层。KBH₄ 还原液配方:KBH₄ 5g/L,NaOH 10g/L;温度:室温,时间:10min。因强力搅拌会使碳纤维表面的催化活性 Ni 金属层脱落,故不宜强力搅拌。反应原理为



4) 水洗。将还原后的碳纤维放入 pH 值为 7~10 的氢氧化镍溶液中水洗 30~60s,除去其表面吸附的硼氢化钾,防止带入镀液使镀液分解。化学镀液配方:NiSO₄·6H₂O 24g/L,NaH₂PO₂·H₂O 30g/L,CH₃COONa 20g/L,Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 20g/L,H₂NCSNH₂ 1mg/L;pH 4.5~5.0,温度(70±2)℃。

2 结果和讨论

2.1 硝酸氧化

碳纤维表面有大量的羟基、醛基、羧基、碳碳双键、氨基、硝基等基团。通过 90℃ 浓硝酸的长时间处理,使其中的不饱和和基团氧化成以羧基为主的饱和基团。

图 1(a)显示,未经硝酸处理的碳纤维表面镀层不均匀、表面粗糙、有缺陷。这是因碳纤维表面自由能各处不同,且由于表面不平整、凹凸不平,致使 Ni 原子在其表面生长速率不同造成的。图 1(b)中碳纤维与镀层的结合力差,有卷起现象。这是由于未处理的碳纤维表面有很少的羧基,在 Ni²⁺络合吸附过程中,单位面积上硝基形成的吸附活性中心很少,化学镀层与碳纤维的结合力和增重率下降,致使镀层卷起、脱落。由图 1(c)、(d)可看出,经热的浓 HNO₃ 处理后表面光滑,缺陷明显减少;镀层无卷起、脱落现象。

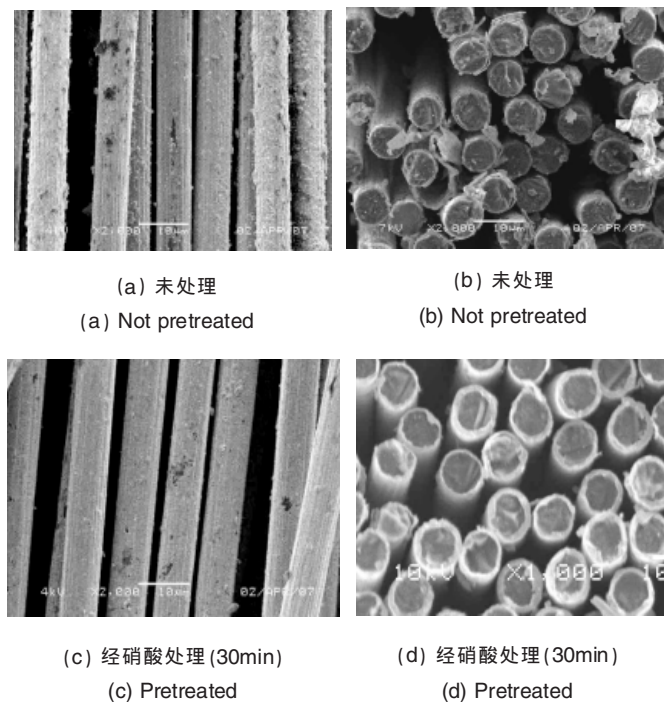


图 1 镀镍碳纤维表面 SEM 图

Fig. 1 SEM images of Ni-P coated carbon fibers

由图 2 可知,碳纤维表面经硝酸处理 30min 后,增重率趋于稳定,达到最大值。表明此时碳纤维表面的不饱和基团几乎全部被氧化。

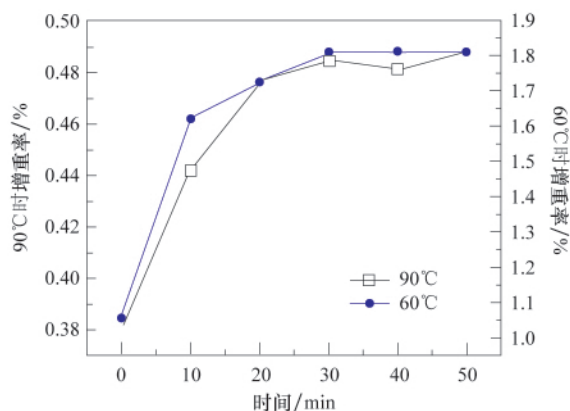
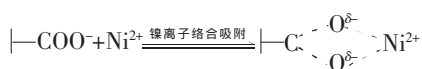


图 2 硝酸处理时间与增重率的关系

Fig. 2 Effect of nitric acid processing time on weight gain rate

2.2 Ni²⁺络合吸附

碳纤维表面吸附络合 Ni²⁺的反应方程式为



设 A 为 $|-\text{COO}^-$ 的初始浓度, x 为 Ni^{2+} 的初始浓度, C 为 $|-\text{COO}^- \text{Ni}^{2+}$ 络合物的平衡浓度, 该吸附反应的平衡常数为 K , 碳纤维的增重率为 y 。有

$$K = \frac{C}{(A-C)(x-C)} \quad (1)$$

因 $x \gg C$, 所以 $x-C \approx x$ 。又因 $y \propto C$, 令其比例常数是 k , 则 $y = kC$ 。带入式(1)化简可得

$$y = \frac{KAkx}{1+Kx} \quad (2)$$

若 x 很小, 则

$$y = KA k x \quad (3)$$

由图 3 中的曲线 C 可知, 若 x 很小, 曲线的斜率 $KA k = 5.5$ 。

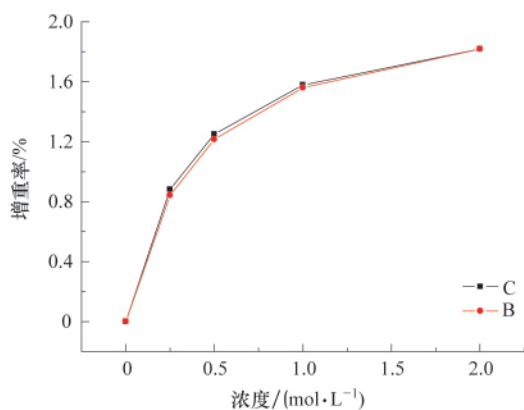


图 3 Ni²⁺ 的浓度与增重率的关系

Fig. 3 Effect of Ni²⁺ concentration on weight gain rate

带入式(3)可得反应平衡常数 $K=2.525$ 。所以 $y = \frac{5.5x}{1+2.525x}$ (图 3 中曲线 C)。

由图 3 可见, 实验得出的曲线(曲线 B)和计算所得曲线(曲线 C)很好地拟合在一起, 表明所分析的反应机制正确。

2.3 温度对镀层 P 含量的影响

利用 X 射线能谱仪检测不同温度(其他条件相同)所得镀层中 P 的含量, 结果表明, 60℃时 P 含量为 7.556%, 70℃时为 9.341%, 80℃时为 11.42%, 90℃时为 9.007%。60~80℃时随温度升高, 镀层中 P 含量随之增大。这是因为随着温度升高, 化学镀液中各种离子的活性增大, 而其中 OH⁻ 增大较慢, 镀层中 P 的含量随之增加。80~90℃时随温度升高, 镀液的离子积常数 K_w 增大较快, OH⁻ 离子浓度随之很快变大, 由 C. Cutzeit 的催化理论知镀层中 P 含量随之降低。

2.4 本实验前处理方法与 PdCl₂-SnCl₂ 活化敏化法的比较

对两种处理方法得到的样品进行 X 射线衍射谱(XRD)分析(图 4), 本实验和 PdCl₂-SnCl₂ 前处理方法所得镀层中晶体晶粒的大小分别为 2.825、2.507nm。而晶体的晶粒越大, 晶体的抗氧化性越高。因此, 本实验方法所得镀层比 PdCl₂-SnCl₂ 前处理方法所得镀层的抗氧化性高。

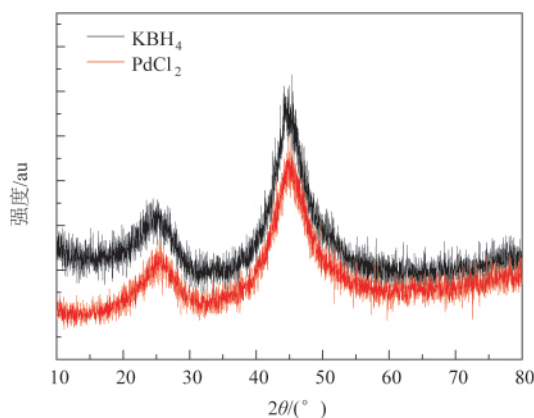


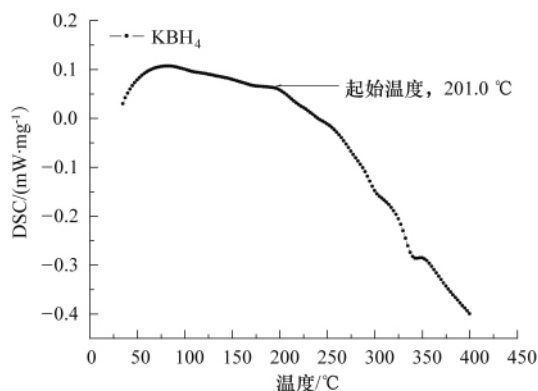
图 4 KBH₄、PdCl₂ 前处理方法 XRD 对比

Fig. 4 Comparison of XRD patterns of the Ni-P coating on carbon fibers by KBH₄ pre-treatment and PdCl₂ pre-treatment

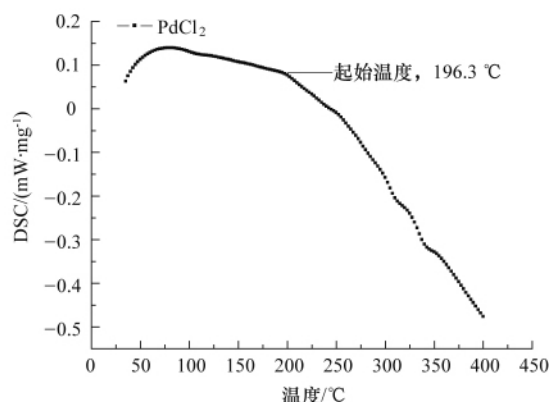
图 5 为碳纤维表面 Ni-P 镀层的 DSC 分析。由图 5 可知, KBH₄ 前处理得到的镀层比 PdCl₂ 前处理得到的镀层的 DSC 起始点高 4.7℃, 即抗氧化性高 4.7℃。

3 结论

碳纤维表面 KBH₄-NiSO₄ 无钼前处理化学镀方法可行。经硝酸处理, 可使碳纤维表面的不饱和基团氧化成以羧基为主的饱和基团, 且其表面活化能增加并一致, 所得镀层光滑、均匀, 与碳纤维结合强。Ni²⁺ 络合吸附的反应平衡常数为



(a) 通过 KBH_4 法前处理的镀层
(a) KBH_4 pre-treatment



(b) 通过 PdCl_2 法前处理的镀层
(b) PdCl_2 pre-treatment

图 5 碳纤维表面 Ni-P 镀层的 DSC 分析

Fig. 5 DSC analysis of the Ni-P coating as function of temperature

2.525, Ni^{2+} 与增重率的拟合曲线和实验曲线基本一致,表明本研究描述的反应机制是正确的。

参考文献 (References)

- [1] Michael D C. Explosive demand for carbon fiber expected to continue[J]. *International Fiber Journal*, 2007(4): 62-63.
- [2] Elizetexa C. Recovery and reuse of carbon fiber [J]. *JEC Composites Magazine*, 2006, 26(7): 58-60.
- [3] 李宁 主编. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
Li Ning. Electroless plating practical technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [4] 王银春, 王育人, 于泳. 一种新型的碳纤维和碳纳米管化学镀镍工艺[J]. 中国表面工程, 2005, 18(4): 45-48.
Wang Yinchun, Wang Yuren, Yu Yong. *China Surface Engineering*, 2005, 18(4): 45-48.
- [5] 孙跃, 万喜伟, 姜久兴. 碳纤维表面化学镀镍前处理工艺研究[J]. 中国表面工程, 2007, 20(5): 41-45.
Sun Yue, Wan Xiwei, Jiang Jiuxing. *China Surface Engineering*, 2007, 20(5): 41-45.
- [6] Han Bianhua, Luo Tianjiao, Liang Chunlin, *et al.* Carbon fiber with Ni-coating reinforced aluminum matrix composites [J]. *Materials Review*, 2006(z2): 447-450.
- [7] 韩变华, 罗天骄, 姚广春, 等. 碳纤维镀镍 [J]. 有色矿冶, 2006, 22(2): 37-40.
Han Bianhua, Luo Tianjiao, Yao Guangchun, *et al.* *Non-ferrous Mining and Metallurgy*, 2006, 22(2): 37-40.
- [8] 王森林, 吴辉煌. 玻璃表面的无钯活化化学镀镍 [J]. 应用化学, 2003, 20(5): 291-293.
Wang Senlin, Wu Huihuang. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2003, 20(5): 291-293.
- [9] 刘峥, 肖顺华, 林原斌. ABS 塑料表面化学镀镍无钯活化工艺研究[J]. 材料保护, 2006, 39(11): 29-31.
Liu Zheng, Xiao Shunhua, Lin Yuanbin. *Materials Protection*, 2006, 39(11): 29-31.
- [10] 何为, 唐先忠, 迟兰州. 碳纤维表面化学镀镍工艺研究 [J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(1): 8-11.
He Wei, Tang Xianzhong, Chi Lanzhou. *Electroplating and Finishing*, 2003, 22(1): 8-11.

(责任编辑 陈广仁)

· 学术动态 ·



“2010 年全国药物毒理学会会议”征文

中国毒理学会生殖毒理专业委员会、中国毒理学会遗传毒理专业委员会、中国药理学会药物毒理专业委员会、中国毒理学会药物毒理与安全性评价专业委员会、中国毒理学会毒理研究质量保证专业委员会将于 2010 年 8 月在青海省西宁市联合举办“2010 年全国药物毒理学会会议”。

会议主题: 加快提高我国药物毒理学研究和安全性评价, 特别是生殖毒理的研究和评价水平。

征文内容: 一般毒理学; 生殖毒理学; 遗传毒理学; 免疫毒理学; 靶器官毒理学; 分子毒理学; 毒性病理学; 发现毒理学; 新药安全性评价的技术指导原则和注册办法中有关毒理学问题; 替代试验; GLP 中心的建设和管理; 其他药物毒理学相关的新技术和新方法。

征文截止日期: 2010 年 6 月 20 日。

联系方式: 上海市翔殷路 800 号第二军医大学卫生毒理学教研室 (200433), 朱江波; 电话: 021-81871026; 电子信箱: jiangbozhu@yahoo.com.cn。