

硫酸铜掺杂 TiO₂ 涂层对碳纤维抗氧化性能的影响

王 勇^{1,2} 余海鹏¹ 胡永琪^{*,1} 赵瑞红¹ 李飞龙¹ 张文娇¹ 张兆翔¹

(¹ 河北科技大学化学与制药工程学院, 石家庄 050018)

(²Department of Chemical & Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, 3010, Australia)

摘要: 采用溶胶-浸渍法, 以 CuSO₄ 为烧结助剂在碳纤维表面制得 TiO₂ 涂层。利用 XRD、SEM 和 TEM 分析了涂层相组成及形貌, 通过静态等温氧化实验考察了涂层碳纤维抗氧化性能。结果表明: 掺杂 CuSO₄ 制备 TiO₂ 涂层均匀完整致密, 涂层相组成均为锐钛矿型 TiO₂, 且涂层厚度从 45 nm 提高至 185 nm; 与普通 TiO₂ 涂层碳纤维相比, 完全氧化温度从 667 °C 上升到 800 °C, 氧化活化能从 118.390 kJ·mol⁻¹ 提高到 152.562 kJ·mol⁻¹, CuSO₄ 的掺杂大大提高了 TiO₂ 涂层碳纤维的抗氧化性能。

关键词: TiO₂; 碳纤维; 抗氧化性能; 液相烧结

中图分类号: TQ342.74

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)12-2549-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.403

Influence of CuSO₄ Doping on the Oxidation Resistance of TiO₂-Coated Carbon Fibers

WANG Yong^{1,2} YU Hai-Peng¹ HU Yong-Qi^{*,1} ZHAO Rui-Hong¹ LI Fei-Long¹

ZHANG Wen-Jiao¹ ZHANG Zhao-Xiang¹

(¹School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

(²Department of Chemical & Biomolecular Engineering, University of Melbourne, 3010, Australia)

Abstract: Carbon fiber (CF) was coated with TiO₂ layer by sol-dipping method using CuSO₄ as dopant. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The SEM/TEM results show that the prepared CuSO₄-TiO₂ layer is uniformly and compactly. The thickness of the coating layer is increased from 45 nm to 185 nm. XRD results show that prepared layer is composited by anatase TiO₂. The oxidation resistant properties of the carbon fibers were studied using isothermal oxidation experimental. Compared with TiO₂ coated carbon fiber, the complete decomposition temperature of the CuSO₄-TiO₂ coated carbon fiber is increased from 667 °C to 800 °C. The oxidation activation energy of TiO₂ coating carbon fiber and CuSO₄-TiO₂ coating carbon fiber are 118.390 kJ·mol⁻¹, 152.562 kJ·mol⁻¹, respectively. The improvement of oxidation resistant of the CuSO₄-TiO₂ coated carbon fiber is attributed to the CuSO₄ liquid sinter effect on the TiO₂ layer.

Key words: TiO₂; carbon fibers; oxidation resistance; liquid phase sintering

碳纤维是以分解温度低于熔融温度的纤维聚合物为原料, 在惰性气氛下通过 1 000~3 000 °C 固相热解制成, 最终含碳量在 90% 以上的无机材料^[1-2]。碳纤维具有比强度高、比模量高、耐高温、耐腐蚀、耐

疲劳、抗蠕变、导电、传热、密度小(1.76 g·cm⁻³)和热膨胀系数低等一系列优异性能, 在航天、航空等高科技领域中, 广泛用于碳纤维增强复合材料(CFRP)^[3]。但碳纤维在 400 °C 空气中发生明显失重, 强度大幅

收稿日期: 2013-05-27。收修改稿日期: 2013-07-31。

河北省自然科学基金(B2013208155)、国家自然科学基金(No.60578041)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yuhp89@163.com

度降低^[4]。Damjjanovic^[5]研究表明当氧化失重达 2%~5%时,可能导致碳纤维机械性能下降 40%~50%。抗氧化性能差是制约碳纤维应用与发展的重要因素,提高碳纤维抗氧化性能具有十分重要的意义。提高碳纤维抗氧化主要途径为碳纤维表面涂层^[6]。

TiO₂ 具有优良的化学稳定性、热稳定性以及低电导率,是优良的抗腐蚀材料。二氧化钛膜层制备方法主要有溶胶凝胶法^[7-9]、化学沉积法^[10,11]、物理气相沉积法^[12,13]等。其中溶胶凝胶法设备简单、操作简便、所制备涂层化学纯度高,可应用于大规模生产,有着独特的优越性。Dhakate 等^[14]采用溶胶凝胶法在复合碳纤维材料上包覆了二氧化钛涂层提高了其在高温下的机械性能。程显军^[15]在碳纤维表面成功制备了二氧化钛涂层,提高了碳纤维与基体材料的界面浸润性和相容性。贾欣博等^[16]采用溶胶混合物涂覆碳纤维、低温烘干、100 °C 固化、制得涂层碳纤维,避免了高温固化处理环节,大大降低了制造成本。但采用溶胶-浸渍法制备的二氧化钛涂层在干燥及烧结过程中膜层容易龟裂,甚至脱落^[17]。冯志远等^[18]采用 BET 对二氧化钛涂层进行分析,发现二氧化钛膜层平均孔径和孔体积分别是 4.4847 nm 和 0.058 0 cm³·g⁻¹。膜层中的孔洞为氧分子提供了扩散通道,会使涂层碳纤维抗氧化性能及浸润性能大幅度下降。因此,提高涂层致密度能有效的减少涂层孔洞体积可以提高涂层碳纤维的抗氧化性能。柳雪等^[19]在制备陶瓷过程中加入 Ag,发现 Ag 在高温下形成液相促进陶瓷烧结致密化,提高了陶瓷的致密度。周德凤等^[20]采用溶胶凝胶法向 Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9} 中加入低熔点盐 MoO₃,结果表明 MoO₃ 在晶粒边缘形成液相,发生液相烧结促使材料致密化。

本研究通过溶胶-浸渍法,在碳纤维表面涂覆 TiO₂,以 CuSO₄ 为液相烧结助剂,在较低温度下通过烧结作用使 TiO₂ 涂层致密化,从而提高 TiO₂ 涂层碳纤维抗氧化性能。研究中利用 XRD、SEM 和 TEM 分析了涂层相组成及形貌,采用静态等温氧化进一步考察了致密化涂层的高温抗氧化性能。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸四丁酯(北京精华耀邦医药科技有限公司,AR)、硝酸(武汉市鑫兴永发化工有限公司,AR)、盐酸(天津市永大化学试剂有限公司,AR)、无水乙醇(天津市永大化学试剂有限公司,AR)、五水硫酸铜(天津

市红岩化学试剂厂)、碳纤维(日本东丽,T300B-3000-40B,3k)。

1.2 实验方法

取碳纤维 10 g,于稀硝酸中浸泡 1~2 h,取出蒸馏水洗涤,烘干备用。按 $V_{\text{钛酸四丁酯}}:V_{\text{乙醇}}=1:6$ 取钛酸四丁酯和乙醇加入三口烧瓶,搅拌均匀;再按 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{蒸馏水}}=3:100$ 取一定量乙醇和蒸馏水混合均匀,采用盐酸调节 pH 为 3,缓慢滴加入三口烧瓶中,按比例加入一定量五水硫酸铜粉末,CuSO₄ 在 TiO₂ 中的质量分数分别为 0%、0.5%、1%和 2%,相应制备得到的涂层碳纤维产品分别标记为 TiO₂-0、TiO₂-0.5、TiO₂-1 和 TiO₂-2。抽真空浸渍预处理的碳纤维 1 h,真空度为 0.09MPa,取出碳纤维 80 °C 烘干 4 h。高纯氩保护下 500 °C 焙烧 2 h,得到涂层碳纤维。将涂层碳纤维置于管式炉中,400 °C 空气气氛下静态氧化处理,测试涂层碳纤维抗氧化性能。

用 X 射线衍射仪(XRD,XPert PRO MPD,Cu K α 辐射, $\lambda=0.154$ 2 nm,工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,扫描速率 2°·min⁻¹,扫描角度 10°~90°)分析涂层晶型;用场发射扫描电子显微镜(FESEM,Hitachi S4800)和透射电子显微镜(TEM,Tecnai-12.加速电压 200 kV)表征 TiO₂ 涂层的形貌。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

涂层碳纤维中 TiO₂ 和 CuSO₄ 含量较少,且碳纤维中含有大量无定型物质,为了确定涂层的晶型,防止碳纤维衍射峰掩盖 TiO₂ 衍射峰,所以本文将溶胶在相同的条件下烘干、无机化煅烧后再进行 XRD 分析。图 1 所示为在 500 °C 热处理 1 h 后碳纤维表面

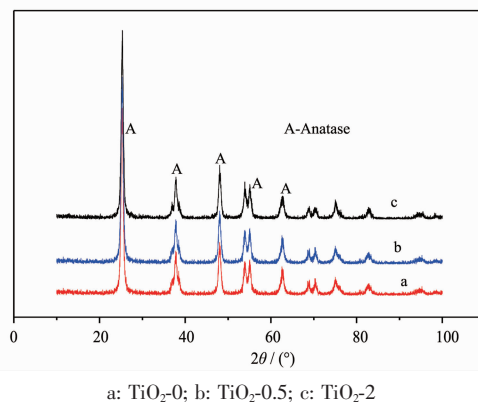


图 1 500 °C 煅烧后涂层碳纤维的 XRD 图

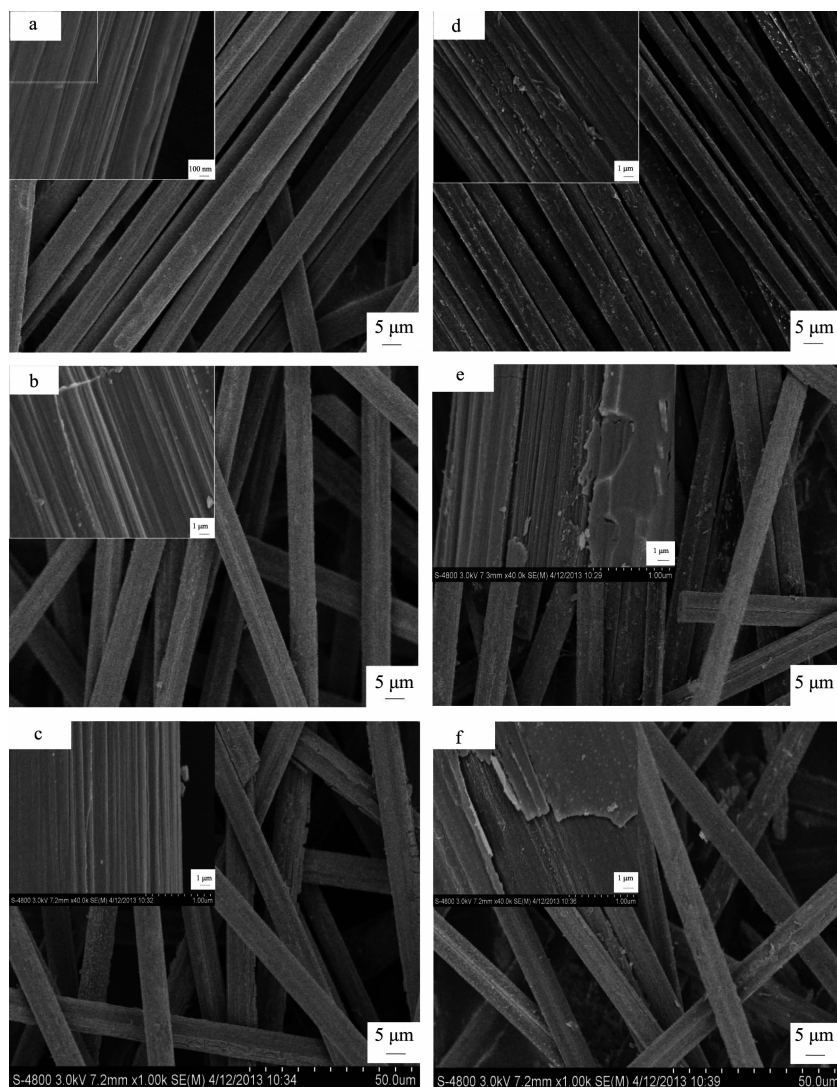
Fig.1 XRD patterns of the coated carbon fiber after 500 °C calcination

涂覆 TiO_2 膜层的 XRD 谱图。由图可以看出, 在 2θ 为 25.28° 、 37.8° 、 48.049° 处均出现锐钛矿型 TiO_2 特征峰, 没有金红石型 TiO_2 、 CuO 或者钛酸铜的特征峰出现, 说明 500°C 热处理后涂层的晶型为锐钛矿型二氧化钛, 且 Cu^{2+} 可以很好的分散进入 TiO_2 晶格中, 并未形成新相。Riyas^[21] 掺杂了 CuO 进入 TiO_2 中, 研究发现 CuO 的加入可以促进 TiO_2 晶型转化, 并可以产生新相钛酸铜, 与本实验结果不一致, 其原因为本实验硫酸铜加入量仅为 0.5% , 且煅烧温度较低 (500°C)。

2.2 SEM 及 TEM 分析

图 2 所示为无涂层碳纤维及涂层碳纤维的 SEM 图, 左上角图片为局部放大图。从图中可以看

出, 无涂层碳纤维(图 2a)表面洁净无杂质附着, 表面存在与轴平行的纵向沟槽, 这有利于 TiO_2 附着于纤维表面并与其结合; 图 2(b,c)分别为 TiO_2 -0 和 TiO_2 -0.5 涂层碳纤维, 从局部放大图可以清楚看到, 碳纤维表面生成了一定厚度的涂层, 涂层均匀完整的将碳纤维表面包裹起来, 从整体上看未发现纤维丝粘接情况。图 2(d,e,f)分别为 400°C , 一定氧含量条件下静态等温氧化 12 h, 无涂层碳纤维、 TiO_2 -0 和 TiO_2 -0.5 涂层碳纤维 SEM。无涂层碳纤维经氧化后表面沟槽变浅, 纤维表面产生毛刺、鱼鳞状剥落片和大量与轴平行的裂纹, 甚至碳纤维沿轴向开裂; TiO_2 -0 涂层碳纤维表面涂层呈大面积剥落, 但碳纤维表面没有损伤; TiO_2 -1 涂层碳纤维表面涂层有部



a: uncoated CF; b: TiO_2 -0; c: TiO_2 -0.5; d: calcined uncoated CF; e: calcined TiO_2 -0; f: calcined TiO_2 -0.5

图 2 碳纤维及涂层碳纤维的 SEM 图

Fig.2 SEM images of uncoated and coated carbon fiber

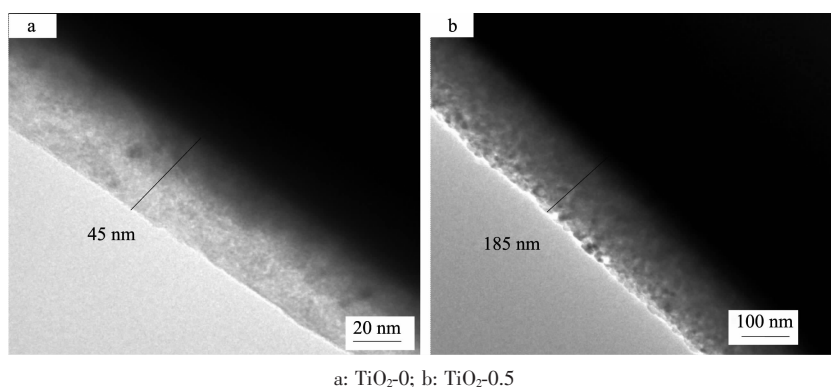


图 3 表面涂层碳纤维的 TEM 图

Fig.3 TEM images of coated carbon fiber

分剥落。图 3(a,b)分别为 TiO_2 -0 及 TiO_2 -0.5 碳纤维的 TEM。由图中可以看出,碳纤维都涂覆了一层均匀的二氧化钛涂层, TiO_2 -0 涂层厚度为 45 nm,而掺杂 CuSO_4 的 TiO_2 -0.5 涂层的厚度增长为 185 nm。同时还可以看出 TiO_2 -0 涂层较透明,且涂层中有分散均匀的亮点而 TiO_2 -0.5 涂层颜色较深,说明掺杂 CuSO_4 所得到 TiO_2 涂层更加致密。

2.3 静态等温氧化

为研究致密化 TiO_2 涂层对碳纤维的抗氧化性能的影响,对涂层碳纤维进行等温氧化实验。400 °C 静态空气氛围下氧化 6 h 后, TiO_2 -0 碳纤维质量下降了 1.936%,而 TiO_2 -0.5、 TiO_2 -1、 TiO_2 -2 涂层碳纤维分别下降到 0.6866%、1.637%和 1.815%,结果见表 1。故涂层中硫酸铜的最佳含量为 0.5wt%。这是因为 CuSO_4 为低熔点盐,在受热过程中先转变为液相,液相浸润二氧化钛固体颗粒,新生成的液相在固体颗粒之间渗透,固体溶解于液相中,提高了相间传质速

率,导致颗粒长大和致密,达到致密化涂层的作用,从而提高了涂层碳纤维的抗氧化性能^[22](图 4)。当硫酸铜含量过高,在颗粒间堆积,硫酸铜作为一种杂质影响涂层的完整性,且硫酸铜在高温条件下会分解产生气体,如氧气、二氧化硫和三氧化硫,气体逸出在涂层中留下孔洞,破坏涂层造成抗氧化性能下降。

图 5(a,b)分别为 400 °C,静态空气下 TiO_2 -0、 TiO_2 -0.5 涂层碳纤维的质量随时间变化。图 6(c,d)分别为无机化煅烧温度对于 TiO_2 -0、 TiO_2 -0.5 涂层碳纤维的质量的影响。

由图 5 可以看出,两种涂层碳纤维的质量均随煅烧时间延长而下降,煅烧时间低于 9 h 时,涂层碳纤维质量随时间延长下降较为缓慢,当煅烧时间超过 9 h 后,涂层碳纤维失重速度较快。B. Dai 等^[23]的研究表明碳纤维氧化分为 3 个阶段,初始和中间阶段质量随时间线性变化,氧化速率为常数,与本文实验结果一致。与未掺杂 CuO 的涂层碳纤维样品

表 1 静态氧化各涂层碳纤维失重率

Table 1 Weight loss of all coating carbon fibers under isothermal oxidation

Sample	TiO_2 -0	TiO_2 -0.5	TiO_2 -1	TiO_2 -2
Weight loss wt%	1.94	0.69	1.64	1.82

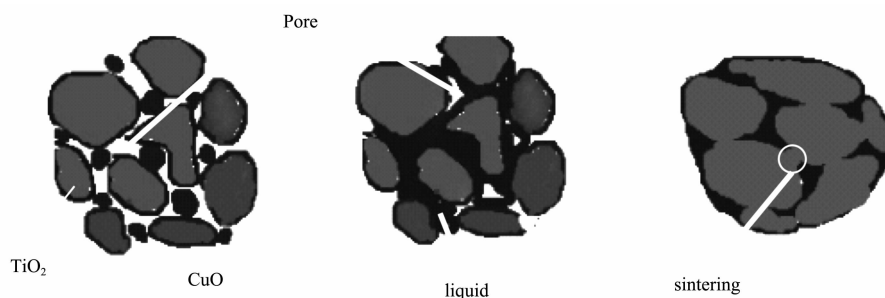


图 4 液相烧结微观结构示意图

Fig.4 Schematic of the microstructure changes during liquid phase sinter

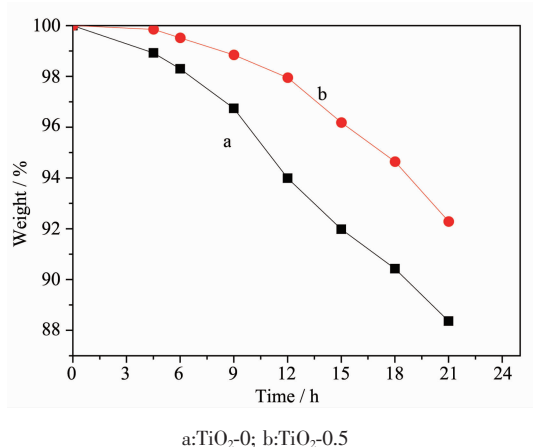


图 5 400 °C 下无机化煅烧时间对涂层碳纤维质量的影响

Fig.5 Effect of calcination time on the weight of the coated carbon fiber at 400 °C

TiO₂-0 相比,样品 TiO₂-0.5 失重较为缓慢,即抗氧化性能较强。相同条件下氧化 12 h, TiO₂-0 质量下降为初始质量的 93.99%,而 TiO₂-0.5 为 97.96%。随时间延长(大于 12 h),两样品均随时间延长急剧下降,这是因为涂层随煅烧时间的延长而裂纹增多、增大并逐渐剥落失效,导致碳纤维氧化加剧。图 6 是涂层碳纤维在不同煅烧温度下煅烧 30 min 的质量变化曲线。由图中可以看出,试样 TiO₂-0 在 420 °C 开始失重,试样 TiO₂-0.5 在 479 °C 开始氧化失重,两试样的完全氧化温度分别为 667 和 800 °C。从两图可以看出加入烧结助剂硫酸铜明显提高了涂层碳纤维的抗氧化性能。

使用阿伦尼乌斯方程(1)来分析碳纤维的氧化反应:

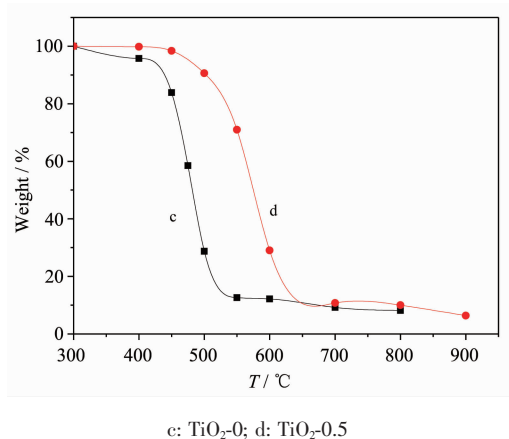


图 6 无机化煅烧温度对涂层碳纤维的质量的影响

Fig.6 Effects of calcination temperature on the weight of the coated carbon fiber

$$\ln\left(\frac{m_0-m}{m_0}\right) = -\frac{E_0}{RT} + \ln A + \ln t \quad (1)$$

式中: m_0 为样品的原始质量, m 为样品在时间 t 时的质量, A 为指前因子, E 为活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 为反应温度(K), R 为气体常数($\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

对图 6 数据进行处理,以 $\ln[(m_0-m)/m_0]$ 为纵坐标,以 $1/T$ 为横坐标,得到阿伦尼乌斯曲线见图 7。直线 a, b 分别对应 TiO₂-0、TiO₂-0.5。根据曲线的斜率,得到 TiO₂-0、TiO₂-0.5 涂层碳纤维的氧化活化能分别为 118.390, 152.562 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, TiO₂-0.5 涂层碳纤维活化能较 TiO₂-0 提高了 28.86%,表明 TiO₂ 涂层中掺杂适量硫酸铜可以提高碳纤维的抗氧化性能。

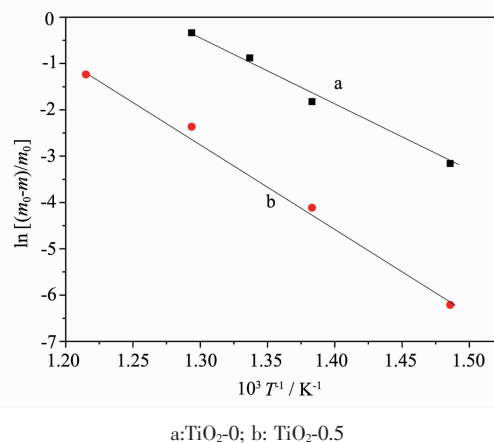


图 7 涂层碳纤维高温氧化反应的阿伦尼乌斯曲线

Fig.7 Arrhenius plots of coated carbon fiber

3 结 论

采用溶胶-浸渍法,在钛酸四丁酯中掺杂硫酸铜,经无机化煅烧后可在碳纤维表面制备得到均匀、致密的 TiO₂ 涂层。400 °C 静态空气下,普通 TiO₂ 涂层碳纤维及致密化 TiO₂ 涂层碳纤维质量随时间延长而线性下降,但后者下降趋势较缓。不同氧化温度下, TiO₂ 涂层均可对碳纤维起到抗氧化作用,适量的硫酸铜含量可以进一步提高涂层碳纤维抗氧化性能。其中含 0.5wt% 硫酸铜的致密化 TiO₂ 涂层碳纤维抗氧化效果最好,掺杂后的涂层碳纤维完全分解温度由 667 °C 升高至 800 °C,其活化能较普通 TiO₂ 涂层碳纤维高 28.86%。

参考文献:

- [1] HE Fu(贺福), WANG Mao-Zhang(王茂章). *Carbon Fiber and Composite Materials* (碳纤维及其复合材料). Beijing:

- Science Press, **1997**.
- [2] Sheehan J E. *Carbon*, **1989**,**5**:709-715
- [3] LIU Jie(刘杰), GUO Yun-Xia(郭云霞), LIANG Jie-Ying(梁节英), et al. *Acta Materi. Compositae Sin. (Fuhe Cailiao Xuebao)*, **2004**,**21**(4):40-44
- [4] Lu W, Chung D D L. *Carbon*, **2000**,**40**:1249-1254
- [5] Damjjanovic T, Chrargirusis B, Jokanovic R H. *J.Eur.Ceram. Soc.*, **2007**,**27**(2):1299-1302
- [6] LI He-Jun(李贺军), XUE Hui(薛晖), FU Qian-Gang(付前刚), et al. *Chinese J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2010**,**25**(4):337-343
- [7] WANG Yu-Ping(王玉萍), PENG Pan-Ying(彭盘英), DING Hai-Yan(丁海燕), et al. *Acta Scientiae Circustantiea (Huanjing Kexue Xuebao)*, **2005**,**25**(5):611-617
- [8] Ogihara H, Sadakane M, Nodasaka Y. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**:4981-4983
- [9] LUO Zhong-Kuan(罗仲宽), SONG Li-Xi(宋力昕), LI Ming(李明), et al. *Chinese J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2004**,**19**(6):1398-1401
- [10] Battiston G A, Gerbasi R, Gregori A, et al. *Thin Solid Films*, **2000**,**371**:126-131
- [11] JIN Hai-Yan(金海岩), Huang Chang-He(黄长河). *Chinese J. Semiconductors. (Ban daoti Xuebao)*, **1997**,**18** (2):97-102
- [12] Ben Amor S, Guedri L, Baud G, et al. *Mater Chem. Phys.*, **2001**,**77**:903-911
- [13] Kuo D H, Tzeng K H. *Thin Solid Films*, **2002**,**420**-421: 497-502
- [14] Dhakate S R, Parashar V K, Raman P V. et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2000**,**19**:699-701
- [15] CHENG Xian-Jun(程显军), XIAO Ying(肖颖). *China Patent*: 201010554531.7
- [16] JIA Xin-Bo(贾欣博). *China Patent*: 201010545782.9
- [17] YIN Dong-Hong(银董红), DENG Dun-Ying(邓吨英), CHEN En-Wei(陈恩伟), et al. *Ind. Catal. (Gongye Cuihua)*, **2004**,**12**(1):1-6
- [18] FENG Zhi-Yuan(冯志远), LIU Bin(刘斌), RAN Hai-Qiong(冉海琼), et al. *Chinese J. Tissue Eng. Res. (Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu)*, **2012**,**16**(8):1439-1442
- [19] LIU Xue(柳雪), SONG Ying(宋英), NIU Li-Dan(牛丽丹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(1):157-160
- [20] ZHOU De-Feng(周德凤), ZHU Jian-Xin(朱建新), XIA Yan-Jie(夏燕杰), et al. *Chinese J. Inorg.Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(1):91-95
- [21] Riyas S, Krishnan G, Das P N M. *J. Ceram. Process Res.*, **2006**,**7**(4):301-306
- [22] German R M, Suri P, Park S J. *J Mater. Sci.*, **2009**,**44** (1): 1-39
- [23] Dai B, Marinkovi S. *Carbon*,**1987**,**25**(3):409-415